



HAL
open science

Etude et développement de revêtements γ - γ' riches en platine élaborés par Spark Plasma Sintering (SPS). Application au système barrière thermique

Serge Selezneff

► **To cite this version:**

Serge Selezneff. Etude et développement de revêtements γ - γ' riches en platine élaborés par Spark Plasma Sintering (SPS). Application au système barrière thermique. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : 2011INPT0100 . tel-04241500

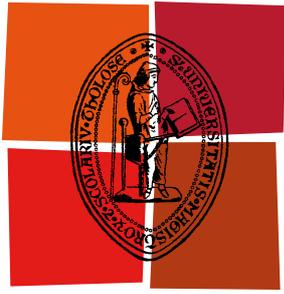
HAL Id: tel-04241500

<https://theses.hal.science/tel-04241500>

Submitted on 13 Oct 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Sciences et génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :
Serge Selezneff

le : Jeudi 10 Novembre 2011

Titre :

Etude et développement de revêtements γ - γ' riches en platine, élaborés par Spark Plasma Sintering (SPS). Application au système barrière thermique

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
CIRIMAT-ENSIACET

Directeur(s) de Thèse :
Daniel Monceau
Claude Estournès

Rapporteurs :
Grosdidier Thierry
Wouters Yves

Membre(s) du jury :
Professeur, TU Delft
Professeur, Université de Metz
Professeur, INP de Grenoble
Maître assistant, Mines d'Albi
Ingénieur de recherche DGA
Expert Matériaux, SNECMA-SAFRAN

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Invité
Invité

SLOOF Wim,
GROSDIDIER Thierry,
WOUTERS Yves,
LAMESLE Pascal,
GOMEZ Philippe,
GUEDOU Jean Yves,

Introduction générale	1
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I. Introduction : le système barrière thermique	7
II. Les superalliages.....	8
III. La barrière thermique, fonction et formes cristallographiques	11
IV. Les revêtements de diffusion	13
A Introduction	13
B Présentation du binaire NiAl	15
1. Diagramme de phases	15
2. Ajout du platine.....	16
3. Cristallographie	18
V. Elaboration du système TBC.....	21
A Les solutions industrielles actuelles pour la sous couche	21
B L'élaboration de la barrière thermique.....	23
C Le système TBC élaboré par Spark Plasma Sintering	25
1. Présentation de la technique	25
2. Mécanismes de frittage.....	26
3. Elaborations par SPS.....	27
4. Matériaux à gradient de propriétés	29
5. Le SPS pour les revêtements protecteurs en oxydation	29
VI. Comportement du système TBC en cyclage thermique	30
A L'oxydation haute température de la sous couche.....	30
1. La cinétique d'oxydation, le k_p	30
2. Le TGO, Thermally Grown Oxide	32
3. Taux d'aluminium.....	34
4. Influence du platine en oxydation.....	38
5. Influence du substrat	42
a) Eléments du superalliage.....	42
b) Cas du soufre	43
c) Cas du carbone	45
6. Les éléments réactifs.....	45
a) Influence des éléments réactifs.....	46
b) Concentration adéquate des éléments réactifs	51
7. Les éléments argent, cuivre et or.....	54
B Les aspects mécaniques de l'oxydation	55
1. Origines des contraintes dans le TGO	55
a) Contraintes de croissance	55
b) La dilatation thermique différentielle entre les couches du système	55
c) La transformation des alumines de transition.....	56
d) Les transformations de phases dans la sous couche	56
2. Accommodation des contraintes	57
VII. Oxydation et corrosion d'alliages et de revêtements γ-γ'.....	61
Liste des figures du chapitre 1	67

Liste des tableaux du chapitre 1	69
MATERIAUX ET METHODES.....	71
I. Les matériaux	73
A Les superalliages	73
1. Composition chimique	73
2. Microstructure	74
B Les éléments réactifs	75
C Les feuilles métalliques	77
D Les poudres de zirconie yttrée	77
II. Les techniques de caractérisation	79
E Métallographie.....	79
F Microscopie, et analyse chimique.....	80
1. Microscope optique, MEB-EDS, microsonde, MET et procédures associées	80
2. Analyse chimique pour les faibles concentrations, SDL et sonde atomique tomographique	82
G Rugosité	83
H Diffraction des rayons X	83
III. La fabrication par SPS	84
A Le montage expérimental dans la matrice.....	84
B Le cycle SPS	87
C Les pollutions engendrées par le SPS.....	90
IV. Le dépôt par EBPVD	92
V. Les traitements thermiques	93
Liste des figures du chapitre 2	94
Liste des tableaux du chapitre 2	94
CARACTERISATIONS DES SYSTEMES TBC, AVEC SOUS COUCHES γ-γ', ELABORES PAR SPS ..	95
I. Introduction	97
II. La barrière thermique	98
III. Le revêtement	99
A Microstructures obtenues et compositions cibles	99
B Prédiction de l'épaisseur des revêtements	103
C Les éléments réactifs	111
1. Dispersion des éléments réactifs dans le revêtement	111
2. Etat chimique des éléments réactifs	112
IV. LE TGO	114
V. À propos de l'effet des éléments cuivre et argent.....	117
A Répartition des éléments cuivre et argent dans une sous couche γ - γ' riche en platine.....	118
1. Résultats obtenus quant à l'effet du cuivre sur des sous couches réalisées sur un substrat d'AM1 :	122
2. Résultats obtenus quant à l'effet du cuivre sur des sous couches réalisées sur un substrat de nickel pur	124
B Effet du cuivre et de l'argent sur la diffusion dans le SPS.....	125

VI. Reproductibilité des revêtements SPS et comparaison avec d'autres moyens d'élaboration	127
<i>Liste des figures du chapitre 3</i>	<i>132</i>
<i>Liste des tableaux du chapitre 3</i>	<i>133</i>
SYNTHESE DU COMPORTEMENT DES REVETEMENTS γ -γ' EN OXYDATION CYCLIQUE.....	135
I. Introduction	137
II. Précisions sur le calcul des constantes cinétiques de croissance	138
III. Vieillessement de la barrière thermique SPS en cyclage thermique	141
IV. Résistance au cyclage thermique.....	143
A Systèmes TBC élaborés par SPS	143
B Systèmes TBC avec sous couche SPS et barrière thermique EBPVD	148
V. Effet des éléments métalliques (Cu, Ag, Au), du silicium et des éléments réactifs (Hf, Y, Zr)	155
VI. Influence du substrat	164
A Le titane	164
B Le soufre, les pollutions	165
C Revêtement 5/2 sur un substrat de N5.....	166
VII. Vers un dopage optimisé.....	168
VIII. Résultats d'oxydation des compositions cibles	170
A Essais LASAT :	171
B Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles, avec barrière thermique SPS	176
C Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles, avec barrière thermique EBPVD	178
<i>Liste des figures du chapitre 4</i>	<i>181</i>
<i>Liste des tableaux du chapitre 4</i>	<i>182</i>
<i>Conclusions et perspectives</i>	<i>183</i>
<i>Annexe : stabilité des sulfures et des carbures.....</i>	<i>186</i>
<i>Annexe :liste des communications.....</i>	<i>188</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>189</i>

Introduction générale

Le décollage, ou au moins le roulage discontinu, de Clément Ader au camp militaire de Satory en 1897 lançait la course de l'aviation motorisée. Les moteurs se développèrent ensuite pour fournir des puissances toujours plus importantes tout en limitant la consommation de carburant. D'un point de vue « matériaux », ces améliorations furent possibles notamment grâce au développement d'alliages présentant des propriétés mécaniques importantes pour des températures d'utilisation supérieures à 600°C.

Dans un turboréacteur, les parties les plus sollicitées thermo-mécaniquement sont les aubes de la turbine haute pression (HP). En effet, les températures en sortie de chambre de combustion sont supérieures à la température de fusion de l'aube et d'importantes sollicitations mécaniques sont induites par la rotation du disque. La marge de manœuvre est donc réduite pour améliorer, encore, le rendement par une hausse de la température à l'entrée de la turbine. Une solution consiste à recouvrir les aubes d'un système barrière thermique (Thermal Barrier Coating TBC) qui permet de diminuer la température ressentie par l'aube de 150°C, en instaurant un gradient de température entre la surface du système TBC et la surface métallique de l'aube. Bien sûr, ce gradient de température dans le système barrière thermique n'est possible que grâce aux canaux de refroidissement interne de l'aube. Ce système, appliqué notamment sur les aubes du turboréacteur de l'avion militaire rafale, le M-88 de Snecma, est un assemblage multicouches comprenant la barrière thermique proprement dite, et une sous couche métallique, ou couche de liaison, déposée sur le superalliage à base de nickel constitutif de l'aube. La barrière thermique est une céramique de faible conductivité thermique permettant d'établir un gradient de température à haute température. La sous couche permet d'améliorer le comportement en oxydation du superalliage en formant, lors du maintien à haute température, une couche d'alumine (Al_2O_3) à croissance lente. Cet oxyde, qui croît à l'interface entre la céramique et la sous couche, est appelé TGO (Thermally Grown Oxide). Mécaniquement la sous couche accomode les contraintes entre le superalliage et le TGO. Les aubes de la turbine HP étant juste après la chambre de combustion, le système TBC évolue dans un environnement extrême. Les particules ingérées par le moteur et les résidus de combustion impactent et érodent la céramique. Le dioxyde de soufre produit lors de la combustion du kérosène peut réagir avec le sodium du sel pour former un sulfate impliqué dans des phénomènes de corrosion à chaud. Des mélanges d'oxydes de calcium, magnésium, aluminium et silice (CMAS) peuvent aussi se déposer sur la barrière thermique et la dissoudre partiellement ou provoquer sa fissuration. La sous couche métallique, elle, doit soutenir la formation d'une couche d'alumine à croissance lente à l'interface entre le métal et la céramique. Cette couche d'alumine est la seule barrière de diffusion efficace du système, pour séparer le superalliage de l'agression chimique extérieure. C'est la croissance et l'adhérence de cet oxyde qui vont

principalement conditionner la durée de vie du système. En effet, dès le premier écaillage, la barrière thermique sera arrachée, exposant le substrat et la sous couche à une température supérieure, et conduisant à sa ruine.

Les systèmes TBC actuels connaissent une importante dispersion des durées de vie et nécessitent de nombreuses étapes d'élaboration rendant leur fabrication coûteuse. Les axes de recherche sont donc nombreux pour améliorer le système TBC et en faire un système plus robuste capable d'accroître notablement la durée de vie de la pièce. L'étude présentée maintenant se concentre sur le développement de sous couches de nouvelle génération capable de concurrencer, voire de remplacer dans un futur relativement proche le système industriel actuel. En effet la sous couche du système standard, de phase cristallographique β -(Ni,Pt)Al, induit, lors du cyclage, une ondulation de surface importante conduisant à la fin de vie du système. Le développement de sous couches présentant les phases γ -Ni et γ' -Ni₃Al a permis d'éviter ce désagrément. Pour augmenter leurs durées de vie, les sous couches élaborées dans cette étude sont enrichies en platine et dopées en éléments réactifs comme l'yttrium, le hafnium et/ou le zirconium. Dans le diagramme binaire Ni-Al les phases γ et γ' présentent un taux d'aluminium plus faible que la phase β , les sous couches γ - γ' pourront donc en pâtir lors d'essais d'oxydation très long, puisque l'aluminium de la sous couche est nécessaire à la croissance de l'alumine protectrice. Par contre, pour l'application TBC, la durée de vie est conditionnée par le premier écaillage. La capacité à reformer de l'alumine après écaillage n'est donc pas nécessaire, même s'il est souhaitable. Ainsi ce travail a cherché à développer une composition de sous couche permettant de développer en service une couche d'alumine protectrice à croissance lente tout en gardant une rugosité assez faible pour ne pas entraîner d'écaillage mécanique du système TBC.

À notre connaissance, les travaux du CIRIMAT, démarrés en 2007, sur l'élaboration de sous couches γ - γ' par frittage flash ou spark plasma sintering (SPS) représentent la première étude en France sur ces compositions de sous couches [Boidot '10a], et la réalisation d'un système barrière thermique entièrement par SPS est une première mondiale. Le spark plasma sintering est un moyen d'élaboration permettant, par le passage d'un courant pulsé, d'obtenir des vitesses de chauffe très rapides. En plus du chauffage, l'application d'une pression uniaxiale permet de réaliser un frittage extrêmement rapide. La présente étude s'est concentrée sur l'optimisation des compositions de sous couches γ - γ' . Ainsi il a été possible en utilisant la technologie du frittage flash, d'élaborer rapidement des sous couches nues sur des substrats de superalliages monocristallins à base de nickel ou des systèmes TBC complets avec une barrière thermique obtenue à partir d'une poudre de zircone. Le SPS est donc évalué dans ce travail à la fois comme outil de laboratoire permettant le développement rapide de revêtements de compositions contrôlées mais aussi comme un concurrent industriel possible aux méthodes d'élaborations actuelles.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre s'ouvre sur une présentation du système barrière thermique, de sa fabrication et des objectifs que doit remplir ce système pour améliorer la durée de vie de l'aube de turbine. Ainsi, la description des moyens d'élaboration du système standard appliqué par le motoriste SNECMA est comparée à une synthèse des principales recherches réalisées par spark plasma sintering (SPS). Ce chapitre se conclue sur les performances des revêtements γ - γ' relevées dans la littérature. Ces revêtements, dits « low cost bond coatings », sont souvent obtenus par simple diffusion d'une couche de platine électrodéposée sur le superalliage. Ils sont actuellement utilisés par Rolls Royce, qui les a développés depuis au moins 2004.

Le second chapitre présente les matériaux utilisés, précisant ainsi les microstructures et les compositions chimiques des matières premières. Une attention particulière est portée à la caractérisation des films minces d'éléments réactifs déposés sur les substrats. Les appareils de caractérisations et les méthodes d'analyses particulières sont ensuite décrits. Une partie se focalise notamment sur la spectrométrie de masse à décharge lumineuse (SDL) et à la Sonde Atomique Tomographique (SAT) qui permettent de localiser et doser les éléments en très faibles concentrations comme les éléments réactifs, le soufre ou les autres pollutions présents ou introduits dans les sous-couches. Puis, les savoir-faire nécessaires à la fabrication de systèmes barrière thermique par SPS sont détaillés, avec un point sur les pollutions engendrées par ce procédé d'élaboration. Le chapitre se termine sur la procédure de dépôt des barrières thermiques par « Electron Beam Physical Vapor Deposition » (EBPVD) et sur la présentation du banc d'essai utilisé pour les tests d'oxydation cyclique de cette étude.

Le troisième chapitre rassemble les caractérisations faites avant cyclage sur les échantillons élaborés par SPS. Des calculs de diffusion dans le SPS, corrélés aux microstructures observées en coupe, sont présentés dans l'optique de prévoir l'épaisseur et la composition chimique du revêtement pour optimiser le processus d'élaboration. Puis les résultats de caractérisations à l'échelle atomique permettent de valider la répartition des éléments réactifs dans le revêtement ainsi que leur état chimique. Pour étudier la reproductibilité du procédé SPS pour l'élaboration de revêtements, une série d'une dizaine d'échantillons identiques est élaborée.

Le dernier chapitre est une synthèse de l'ensemble des résultats de cyclage thermique effectués sur des substrats revêtus de sous couches γ - γ' riches en platine. Ces résultats permettent de dresser le profil du revêtement optimisé pour une application à haute température et participent à l'évaluation des différents éléments réactifs pour l'application système barrière thermique. Ces caractérisations permettent de comparer les revêtements γ - γ' au système standard β -(Ni,Pt)Al. L'influence du superalliage est mise en exergue par la comparaison des revêtements élaborés sur de l'AM1 avec des

revêtements élaborés sur le superalliage René N5. Les mécanismes d'écaillage de la barrière thermique observés lors du cyclage thermique sont différents entre les barrières thermiques SPS et EBPVD. De plus, une série d'échantillons testés en utilisant l'essai d'adhérence (LAsEr Shock Adhesion Test), développé au centre des matériaux de l'école MINES-ParisTech, donne des premiers résultats qui montrent une bien meilleure adhérence des sous-couches γ - γ' et des barrières thermiques SPS.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et une présentation des perspectives et des suites à donner ce travail.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce travail de thèse s'intéresse au comportement en oxydation de revêtements γ - γ' riches en platine élaborés par Spark Plasma Sintering pour une application aéronautique : le système barrière thermique (TBC). Dans ce contexte le premier chapitre présentera le système TBC et notamment les microstructures des différentes couches de ce système. Puis, l'élaboration de ces systèmes sera décrite, avec une focalisation sur la technique innovante de Spark Plasma Sintering pour la réalisation de revêtements de protection contre l'oxydation. Enfin, les points essentiels et les mécanismes régissant le comportement en oxydation à haute température seront détaillés et suivis d'une synthèse des résultats d'oxydation des phases γ - γ' publiés dans la littérature.

I.	<i>Introduction : le système barrière thermique</i>	7
II.	<i>Les superalliages</i>	8
III.	<i>La barrière thermique, fonction et formes cristallographiques</i>	11
IV.	<i>Les revêtements de diffusion</i>	13
A	Introduction	13
B	Présentation du binaire NiAl	15
1.	Diagramme de phases.....	15
2.	Ajout du platine	16
3.	Cristallographie	18
V.	<i>Elaboration du système TBC</i>	21
A	Les solutions industrielles actuelles pour la sous couche	21
B	L'élaboration de la barrière thermique.....	23
C	Le système TBC élaboré par Spark Plasma Sintering	25
1.	Présentation de la technique	25
2.	Mécanismes de frittage	26
3.	Elaborations par SPS	27
4.	Matériaux à gradient de propriétés	29
5.	Le SPS pour les revêtements protecteurs en oxydation	29
VI.	<i>Comportement du système TBC en cyclage thermique</i>	30
A	L'oxydation haute température de la sous couche.....	30
1.	La cinétique d'oxydation, le k_p	30
2.	Le TGO, Thermally Grown Oxide.....	32
3.	Taux d'aluminium	34
4.	Influence du platine en oxydation	38
5.	Influence du substrat	42
6.	Les éléments réactifs	45
7.	Les éléments argent, cuivre et or.....	54
B	Les aspects mécaniques de l'oxydation	55
1.	Origines des contraintes dans le TGO	55
2.	Accommodation des contraintes	57
VII.	<i>Oxydation et corrosion d'alliages et de revêtements γ-γ'</i>	61

I. Introduction : le système barrière thermique

Le système barrière thermique est un système multicouche complexe, représenté schématiquement sur la figure I-1.

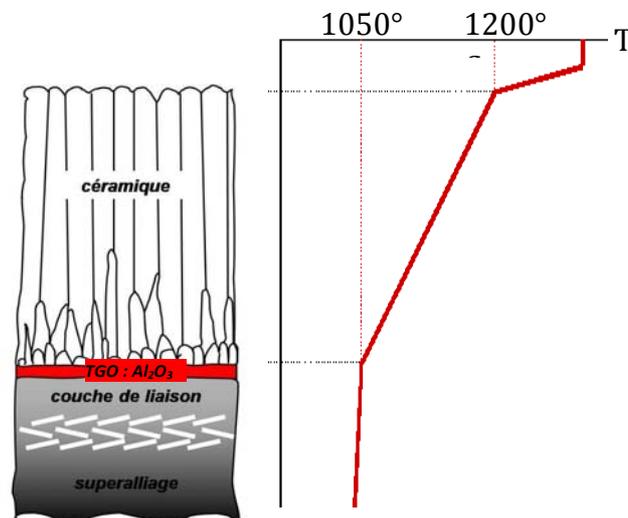


figure I-1 : Vue schématique du système barrière thermique et profil de température associé

Il est composé d'une **couche de céramique** jouant le rôle d'isolant thermique et d'une **couche de liaison** assurant la protection contre l'oxydation par la formation d'un **oxyde à croissance lente (TGO : Thermally Grown Oxide)**. La couche de liaison remplit aussi une fonction mécanique puisqu'elle permet d'augmenter l'adhérence du système TBC. Le tout est déposé sur le **superalliage à base de nickel** constitutif des aubes de turbine des parties chaudes du moteur. Ces aubes, localisées sur la figure I-2 représentant le moteur Snecma CFM56, présentent un système de refroidissement interne qui leur permet d'établir, en service, un gradient de température.

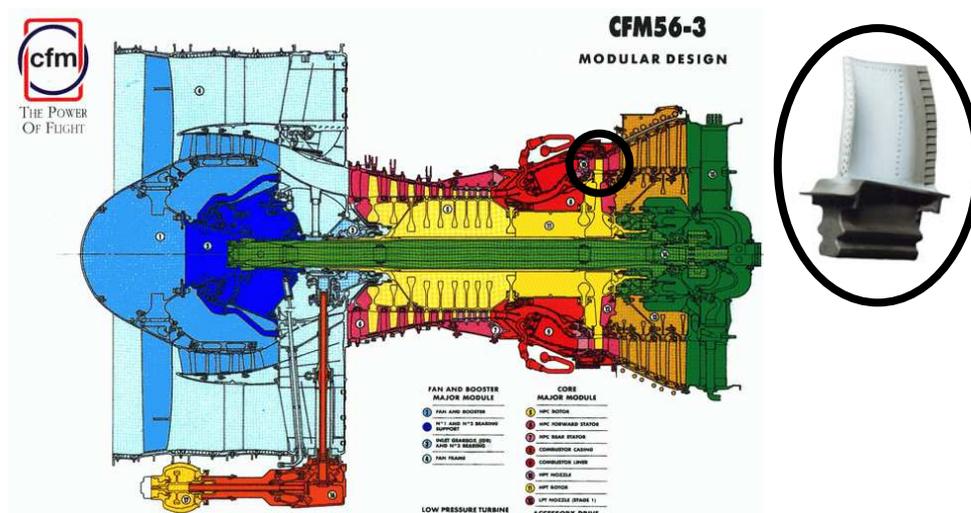


figure I-2 : Ecorché du moteur Snecma CFM 56, et localisation des aubes de turbine revêtues d'un système barrière thermique

II. Les superalliages

Le terme superalliage désigne une catégorie de matériaux métalliques présentant d'excellentes performances mécaniques et une bonne résistance à la corrosion et ce pour des températures dépassant 650°C. Microstructuralement, la tenue mécanique est obtenue par la précipitation d'une phase durcissante dans une matrice de type austénitique [Durand-Charre '97]. Historiquement, les projets de recherche étaient consacrés à l'amélioration des moyens d'élaboration pour permettre d'augmenter la température en entrée de turbine HP, et donc le rendement des turbomachines. Les deux technologies de rupture, concernant les procédés d'élaboration, ont été la solidification dirigée développée dans les années 60, et le procédé de Bridgman mis au point dans les années 80. Ces procédés ont permis d'augmenter la température de fonctionnement de plus de 200°C, comme le montre la figure II-1.

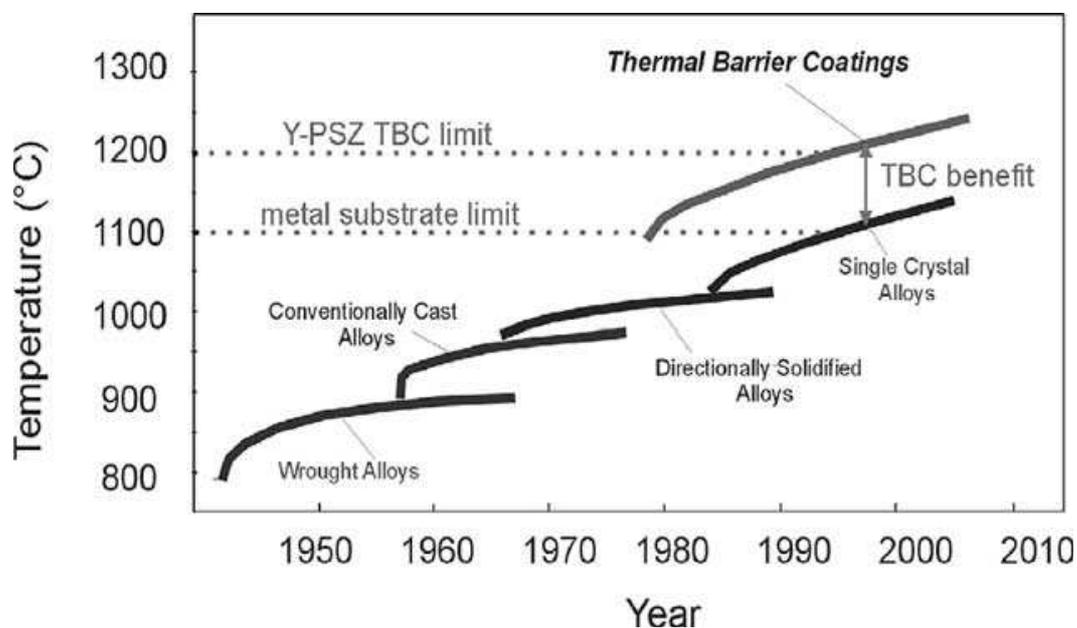


figure II-1 : Augmentation de la température d'utilisation des composants de turbine grâce aux développements des superalliages et par le dépôt de revêtement barrière thermique [Schulz '03]

La **solidification dirigée** a permis la réalisation d'aubes présentant des grains colonnaires orientés suivant l'axe de l'aube. Ainsi, l'absence de joints de grains perpendiculaires à la contrainte principale augmente les propriétés mécaniques, notamment la tenue en fatigue [Piercey '67].

Le **procédé Bridgman** a ensuite été développé en ajoutant au procédé de solidification dirigée un sélecteur de grains. Les superalliages obtenus par ce procédé, appelés superalliages monocristallins, présentent une précipitation ordonnée et cohérente de la phase durcissante γ' -Ni₃Al dans une matrice γ -Ni.

Au-delà des procédés d'élaboration, les recherches se sont également concentrées sur la composition chimique des superalliages pour en optimiser les propriétés mécaniques. En effet, ces propriétés sont dépendantes de la taille, de la fraction volumique ou encore

de la dispersion des précipités γ' [Jackson '77] qui sont liés à la composition chimique du matériau.

Comme le montre la figure II-2, issue de [Ochial '84], représentant la région riche en nickel du diagramme ternaire Ni-Al-C (avec C le troisième élément d'alliage), l'équilibre γ - γ' est largement modifié par l'addition de certains éléments.

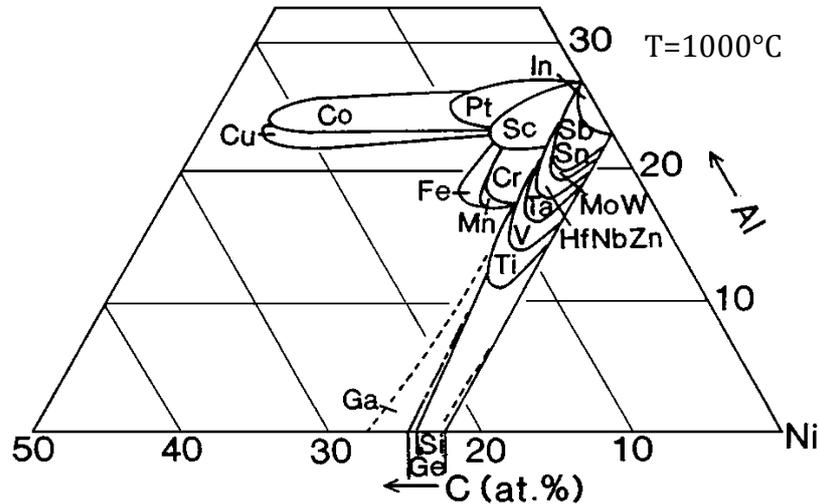


figure II-2 : Diagramme de phases ternaire Ni-Al-C (C troisième élément) [Ochial '84]

Les recherches sur les compositions chimiques donnèrent naissance à plusieurs générations de superalliage.

La première génération, dont fait partie l'AM1 (breveté en 1985 [Davidson '85]), le superalliage utilisé majoritairement dans cette étude, contient principalement les éléments d'alliage suivants : chrome, cobalt, molybdène, tungstène, aluminium, titane et tantale. Ces éléments permettent de renforcer mécaniquement les phases γ (Cr, Co et Mo) et γ' (Ti, Ta) [Durand-Charre '97]. L'addition conjointe de chrome et d'aluminium permet aussi d'assurer une protection à la fois contre la corrosion à chaud de type I (800-950°C) et II (650°C-800°C) et l'oxydation à très haute température (950°C-1150°C) [Meier '89].

La seconde génération de superalliages se distingue de la première par l'ajout d'environ 3 % pds de rhénium. Cet élément rend le désaccord paramétrique δ ($a_{\gamma} - a_{\gamma'}/\langle a \rangle$) entre les phases γ et γ' largement négatif et ralentit considérablement la croissance des précipités γ' augmentant ainsi les propriétés mécaniques [Durand-Charre '97]. En revanche un inconvénient dû à cet élément est sa propension à former des phases TCP (Topologically Close-Packed) fragiles.

Malgré cela les alliages **de troisième génération** possèdent encore plus de rhénium (jusqu'à 6 % pds) afin d'obtenir une meilleure tenue en fluage.

La quatrième génération voit l'ajout de ruthénium permettant la diminution du taux de rhénium [Caron '99] et une amélioration des propriétés mécaniques en modifiant les coefficients de partage des éléments réfractaires dans les phases γ et γ' [O'Hara '96]. Les coefficients de partage $k_{\gamma/\gamma'}$ des éléments de l'AM1 se retrouvent dans le tableau 1. Avec $k(i)_{\gamma/\gamma'} = C_i(\gamma)/C_i(\gamma')$ en % at. Pour comparaison, des coefficients de partage déterminés sur d'autres superalliages à base de nickel sont indiqués.

	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	B	C
AM1 [Royer '98]	0,20	0,19	12,43	5,29	0,75	3,57	0,19	1,15	-	-
TMS-63 [Harada '93]	0,44		4,55			3,70	0,30		-	-
René 88 DT [Hwang '09]	0,23	0,08	7,67	2,07	0,72	1,23		1,01	1,11	
ME-9 [Amouyal '11]	0,15		8,90	3,29	0,74	2,98	0,05	1,30	1,83	5,00
ME-15 [Amouyal '11]	0,30		8,20	2,38	0,75	2,63	0,07	1,11	1,14	4,00

tableau 1 : Coefficients de partage $k_{\gamma/\gamma'}$

Parmi ces études, deux, [Hwang '09] et [Amouyal '11], ont utilisé la sonde atomique tomographique (SAT) pour déterminer les coefficients de partage. Ainsi les coefficients de partage des impuretés ont également pu être déterminés. Dans les deux études le bore et le carbone ont été détectés principalement dans la phase γ .

En terme de microstructure, l'AM1 présente des précipités durcissant cubiques de phase γ' , dont la fraction volumique est de 70%, dans une matrice γ . La figure II-3 présente la microstructure γ - γ' d'un pion d'AM1 après une attaque positive, qui dissout la phase γ . Cette microstructure est obtenue après un traitement thermique en trois étapes : une remise en solution, un recuit de précipitation contrôlé et un recuit d'homogénéisation.

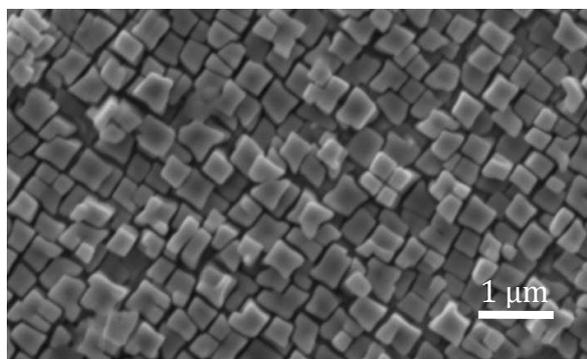


figure II-3 : Microstructure du superalliage monocristallin AM1

Les recherches sont nombreuses pour améliorer la composition des superalliages, l'idéal étant d'obtenir les meilleures propriétés en tenue mécanique et en oxydation tout en conservant une densité la plus faible possible ($8,60 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'AM1) et en utilisant le moins possible d'éléments rares (considérations stratégiques) et chers (considérations économiques). Les compositions d'une sélection de superalliages de différentes générations sont présentées dans le tableau 2.

Alliage	Génération	d	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Ru	Al	Ti	Hf	Ni
AM1	Première	8.63	7.5	6.5	2.0	5.5	8.0			5.3	1.2		Base
AM3	Première	8.25	8.0	.0	2.0	5.0	4.0			6.0	2.0		Base
MC2	Deuxième	8.63	8.0	5.0	2.0	8.0	6.0			5.0	1.5		Base
CMSX4	Deuxième	8.70	6.5	9.0	0.6	6.0	6.5	3.0		5.6	1.0	0.1	Base
N5	Deuxième	8.93	7.0	8.0	2.0	5.0	7.0	3.0		6.2		0.2	Base
N6	Troisième	8.98	4.2	12.5	1.4	6.0	7.2	5.4		5.8		0.15	Base
MCNG	Quatrième	8.75	4.0		1.0	5.0	5.0	4.0	4.0	6.0	0.5	0.1	Base

tableau 2 : Compositions de superalliages (en % pds)

Certains éléments, présents en très faibles quantités, peuvent avoir une forte influence sur le comportement en oxydation du superalliage, revêtu ou non. Par exemple le soufre et le carbone sont présents dans les superalliages, le carbone notamment pour améliorer la mise en forme. Mais ces éléments ont un effet néfaste sur la tenue en oxydation, présenté dans les parties VI.A5.b) et c). Il est donc important de contrôler leurs concentrations et de faire en sorte qu'elles soient les plus faibles possibles, par exemple inférieures au ppm pour le soufre. Au contraire, d'autres éléments comme le hafnium, sont ajoutés dans la composition du superalliage car ils améliorent la tenue en oxydation.

Les mécanismes d'action de ces éléments seront présentés dans la partie VI.A6.

III. La barrière thermique, fonction et formes cristallographiques

Le rôle de la barrière thermique, est d'abaisser la température ressentie par le superalliage constitutif de l'aube d'environ 150°C. Ceci est obtenu grâce à l'utilisation d'un matériau de faible conductivité thermique d'une épaisseur comprise entre 150 et 300 μm . Le matériau utilisé industriellement en tant que barrière thermique est la zircone yttrée partiellement stabilisée de composition ZrO_2 -6 à 8 % pds. Y_2O_3 [Stecura '78], notée YPSZ (Ytria Partially Stabilised Zirconia). En effet cette céramique, en plus de sa faible conductivité thermique (de l'ordre de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sous forme dense au-dessus de 800°C [Mevrel '04]), présente de nombreux avantages pour l'application TBC. Ces caractéristiques sont listées par Mévrel et al. [Mevrel '04] :

- elle possède un fort coefficient de dilatation pour une céramique (10^{-5} K^{-1} à rapprocher d'un coefficient typique de 14-15. 10^{-6} K^{-1} pour le substrat).
- Sa ténacité est élevée car la structure quadratique t' métastable améliore la résistance à la propagation de fissures [Mercer '07].
- Elle présente une stabilité structurale à haute température (la température des gaz de combustion peut atteindre 1600°C et la température en surface de la couche peut atteindre 1200-1300°C) et une stabilité chimique vis-à-vis de l'environnement oxydant des gaz de combustion.
- Elle est compatible chimiquement avec la couche d'alumine sous-jacente.

- Elle peut être déposée par les méthodes conventionnelles comme la projection plasma ou l'EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition).

Cristallographiquement, dans la couche céramique, quatre phases peuvent être présentes : monoclinique (m), cubique (c), quadratique (t) et quadratique (t'). Ces phases se retrouvent dans le diagramme de phases présenté dans la figure III-1 issue de [Yashima '96]. La composition de la barrière thermique EBPVD est rajoutée sur ce diagramme sous forme d'un rectangle orange.

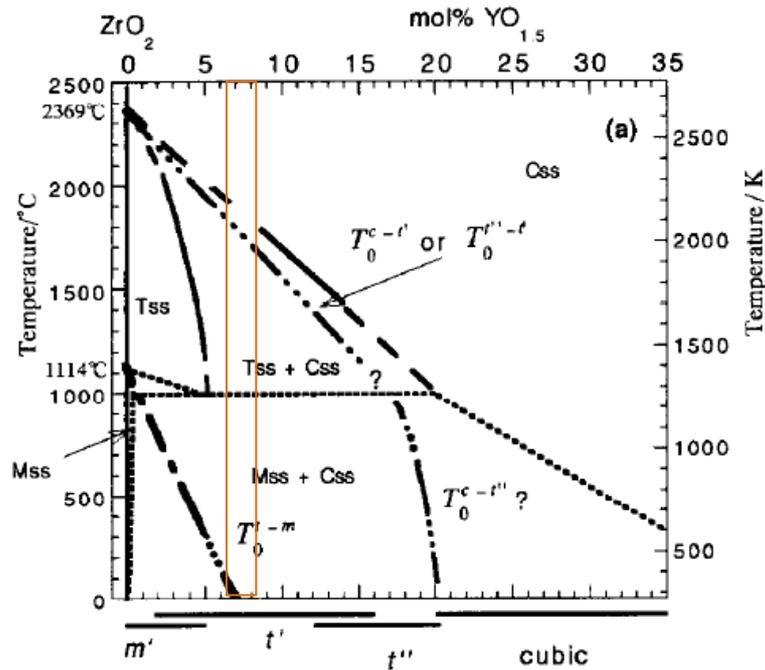


figure III-1: Diagramme binaire ZrO₂-Y₂O₃ [Yashima '96]

La transformation $m \leftrightarrow t$ est particulièrement endommageante puisque c'est une transformation martensitique qui entraîne une variation de volume de 3% en contraction lors du chauffage [Bansal '72]. Pour s'en affranchir la zircone est dopée à l'yttrine permettant l'élaboration d'une barrière thermique présentant les phases cubique et/ou t'. En effet une fois la zircone cubique transformée en t' à haute température (>1000°C), cette dernière reste stable [Scott '75]. Ainsi la transformation martensitique est évitée et la forme t' de la zircone yttrée présente de bonnes propriétés mécaniques, notamment une ténacité élevée ($K_{IC}(t')=7,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ à comparer avec $K_{IC}(c)=2,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ [Sakuma '85]). Les phases présentes dans la barrière thermique peuvent être déterminées par diffraction des rayons X. Les paramètres de maille étant relativement proches, il est nécessaire de se placer dans des plages angulaires où les pics de surstructure des phases non cubiques sont observables [Crabos '96]. Ainsi la phase cubique et la phase t' peuvent être différenciées par un diffractogramme sur la zone $2\theta=70-76^\circ$. De même, la différenciation entre la phase monoclinique et les phases cubiques ou quadratique se fait pour une plage angulaire de 2θ allant de 27 à 32° où les pics de surstructure du plan (111) de la phase monoclinique sont visibles (figure III-2).

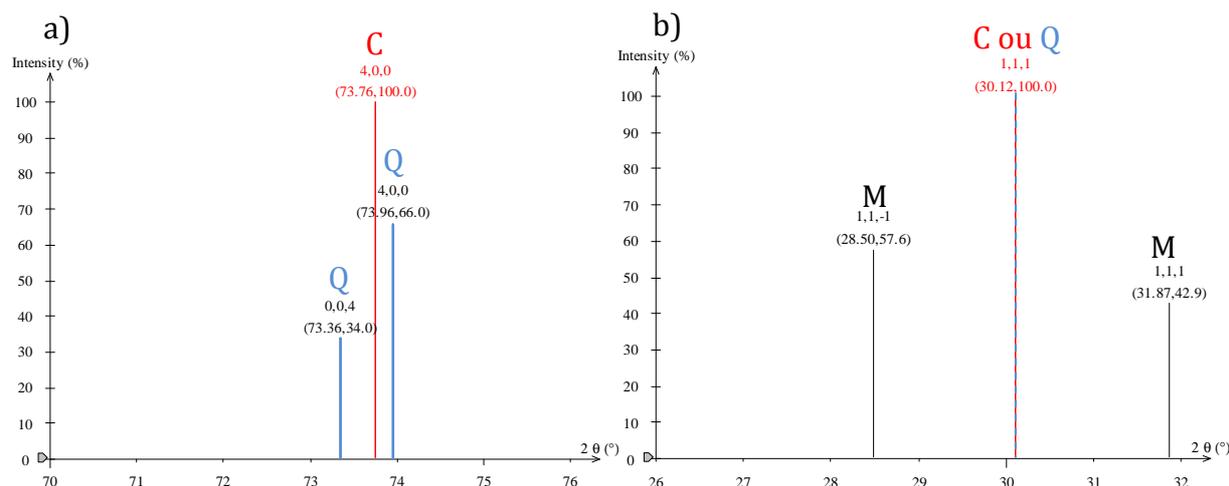


figure III-2 : Diffractogrammes, raie $K\alpha_1$ du cuivre, de la zircone yttrée à 11% pds en Y_2O_3 sous les formes cubique (C-en rouge), quadratique (Q-en bleu) et monoclinique (M-en noir)

Au-delà de la composition chimique, la microstructure induite par le procédé de dépôt va influencer le comportement mécanique et la conductivité thermique. Les procédés d'élaboration seront présentés dans la partie V.B.

IV. Les revêtements de diffusion

A Introduction

Il existe deux familles de revêtements : les revêtements de diffusion et les dépôts (ou « overlay coatings »). Les revêtements réalisés dans cette étude sont des revêtements de diffusion. Néanmoins, il est intéressant de noter l'existence des dépôts de NiCoCrAlY modifiés au platine [Raffaitin '07, Vande Put '09]. En effet ces revêtements présentent, entre autres, les phases γ et γ' avec un enrichissement superficiel en platine et peuvent donc connaître des phénomènes d'oxydation proches des γ - γ' modifiés platine. De plus, ils sont l'objet de plusieurs études sur l'influence du chrome dans un revêtement, qui sont utilisables dans le cadre de l'étude de revêtements γ - γ' , car la remontée du chrome dans ces revêtements de diffusion est rapide. Le diagramme ternaire Ni-Cr-Al à différentes températures est représenté sur la figure IV-1 [Huang '99]. La composition moyenne des MCrAlY est reportée sur ce diagramme par un point. Lors de l'étude de MCrAlY modifiés platine il faut raisonner sur le système Ni-Al-Cr-Pt en s'appuyant sur les diagrammes Ni-Al-Pt et Ni-Al-Cr.

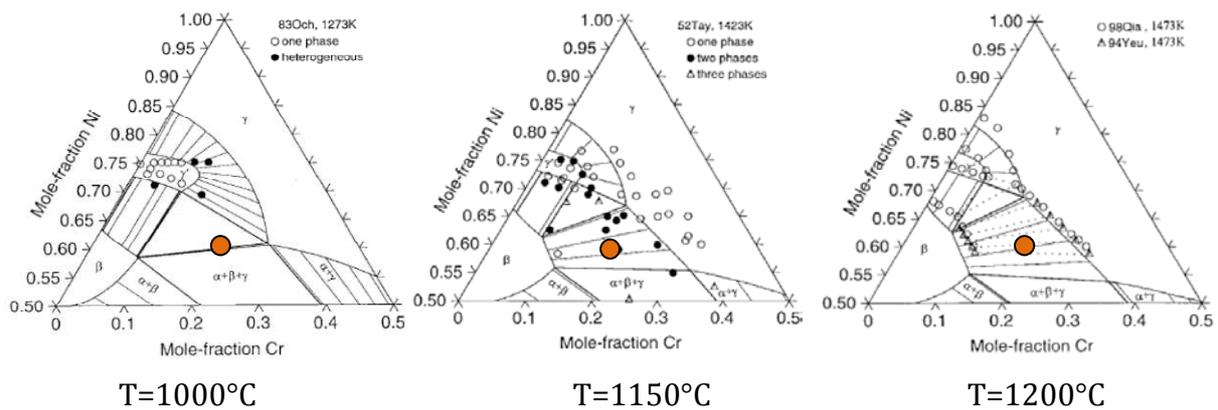


figure IV-1 : Diagrammes de phases Ni-Cr-Al, sections isothermes [Huang '99]

Parmi les revêtements de diffusion, deux compositions principales de sous couche se distinguent. La première, est de la forme β -NiAl enrichie en platine. La seconde, développée ces dernières années, présente les phases γ -Ni et γ' -Ni₃Al enrichies en platine. De la même manière qu'un revêtement β , cette nouvelle génération de revêtement permet la formation lors de l'oxydation à haute température d'une couche d'alumine α exclusive, dense, adhérente et à croissance lente. De plus, ces sous couches permettent de s'affranchir de certains défauts des sous couches β :

- Elles sont mécaniquement et chimiquement compatibles avec le substrat, puisque de même structure cristallographique, limitant ainsi l'apparition de contraintes mécaniques entre le substrat et la sous couche.
- Elles permettent d'éviter la transformation martensitique qui se produit pour des sous couches β à faible taux d'aluminium ($\sim 37\%$ at) [Smialek '73]
- Elles ne présentent pas ou peu d'ondulations de surface lors du cyclage thermique. Ces phénomènes sont nommés « rumpling » ou « ratcheting » [Wu '10] et présentés dans la partie VI.B2.
- Elles évitent la formation de phases TCP (Topologically Close-Packed) observables sur la figure IV-2 (a) et absentes de la figure IV-2 (b) et, sur les substrats riches en éléments lourds elles ne présentent pas de zone de réaction secondaire (SRZ) [Kawagishi '08]
- Elles permettent l'addition en solution solide de plus grandes quantités d'éléments réactifs (RE) [Bouhanek '01, Zhang '05] qui sont peu solubles dans la phase β -(NiPt)Al, cf partie VI.6-B.

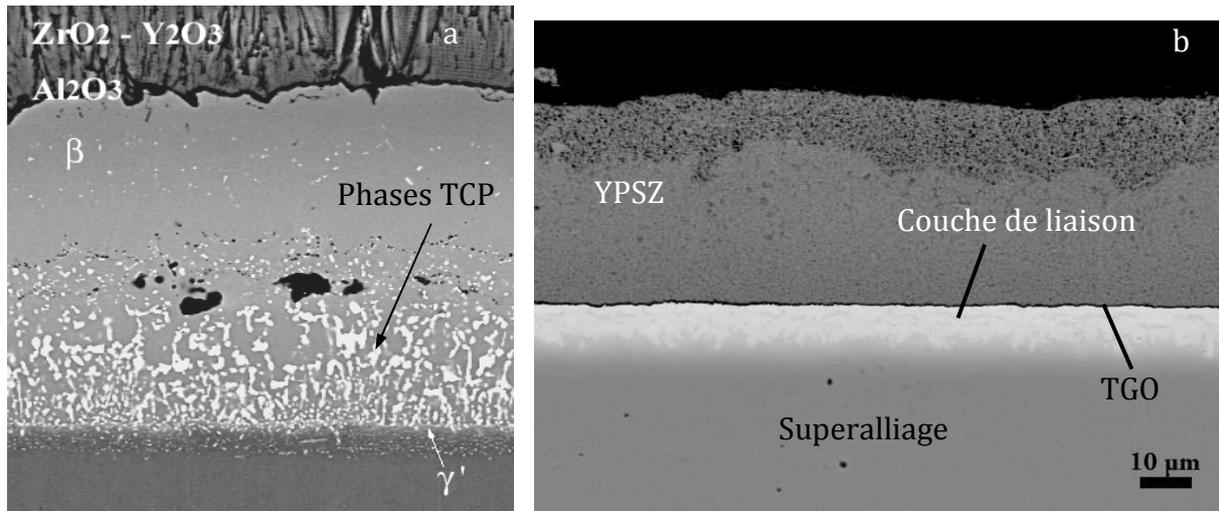


figure IV-2 : a) Revêtement β sur AM1, présence de phases TCP (Topologically Close Packed) après aluminisation [Larnicol '00] b) Revêtement γ - γ' -modifié platine sur AM1 après SPS [Monceau '09]

Les différentes phases rencontrées dans les systèmes barrière thermique sont présentées maintenant, en s'intéressant dans un premier temps au binaire Ni-Al puis en étudiant les variations induites par l'ajout de platine.

B Présentation du binaire NiAl

1. Diagramme de phases

Les différents composés métalliques Ni-Al qui peuvent être présents dans un revêtement de diffusion sont colorés dans le diagramme binaire de la figure IV-3 [Noebe '92]. Il s'agit des phases β , γ et γ' qui seront décrites cristallographiquement dans le tableau 3.

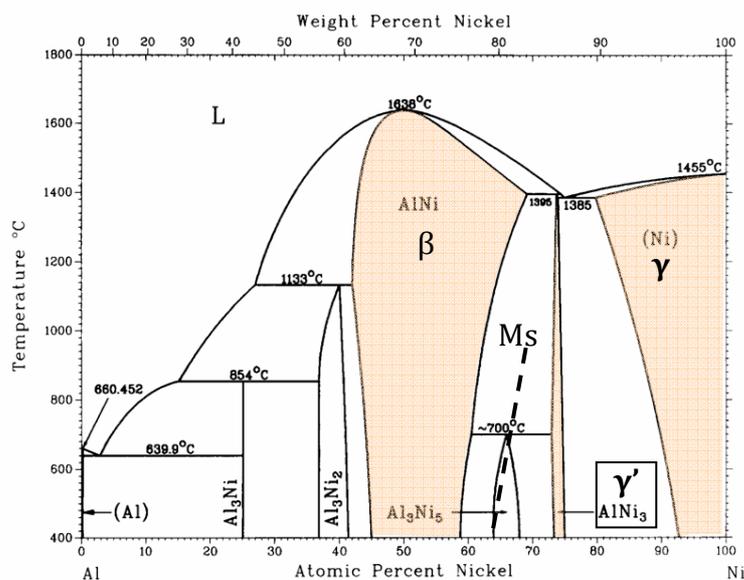


figure IV-3 : Diagramme binaire Ni-Al [Noebe '92]

Il apparaît une grande solubilité de l'aluminium dans la phase γ et un domaine d'existence relativement restreint de la phase γ' . En cas de déplétion en aluminium, la

phase γ' va rapidement se transformer en γ . La phase β a un large domaine d'équilibre, elle reste stable à des taux d'aluminium allant de 36 % at à 58 % at à une température de 1100°C. Néanmoins lorsqu'elle s'appauvrit en aluminium, la phase β peut se transformer en martensite entraînant une variation de volume dommageable pour le système TBC. À partir des volumes molaires du tableau 3, à 25°C, la transformation martensitique engendrerait une contraction de 4%. En prenant en compte la température de la transformation (entre 600 et 680°C) cette variation est estimée dans la littérature à 2% [Chen '03a]. Pour connaître l'éventualité d'obtenir cette transformation, la température de « martensite start » (M_s) a été reportée sur le diagramme binaire en fonction de la composition [Smialek '73]. Cette température semble indépendante de la vitesse de refroidissement puisque la même droite de transformation est obtenue pour un refroidissement rapide (1000 K.s⁻¹) ou lent (0,1 K.s⁻¹). Ainsi le cyclage d'un échantillon β entre deux températures encadrant M_s génèrera des contraintes dans le système. Il est aussi intéressant de noter que lors d'une diminution de la température la solubilité de l'aluminium dans γ diminue ce qui peut conduire à la précipitation de la phase γ' . De la même manière, la solubilité du nickel dans la phase β diminue lorsque la température diminue pouvant entraîner une précipitation de γ' .

2. Ajout du platine

Les diagrammes ternaires Ni-Pt-Al à 1100°C et 1150°C [Hayashi '05a] présentés ci-dessous permettent de visualiser l'influence du platine sur l'équilibre des phases du binaire Ni-Al, et la formation de nouvelles phases riches en platine, notamment la phase α -NiPt₂Al et les phases PtAl₂ et PtAl.

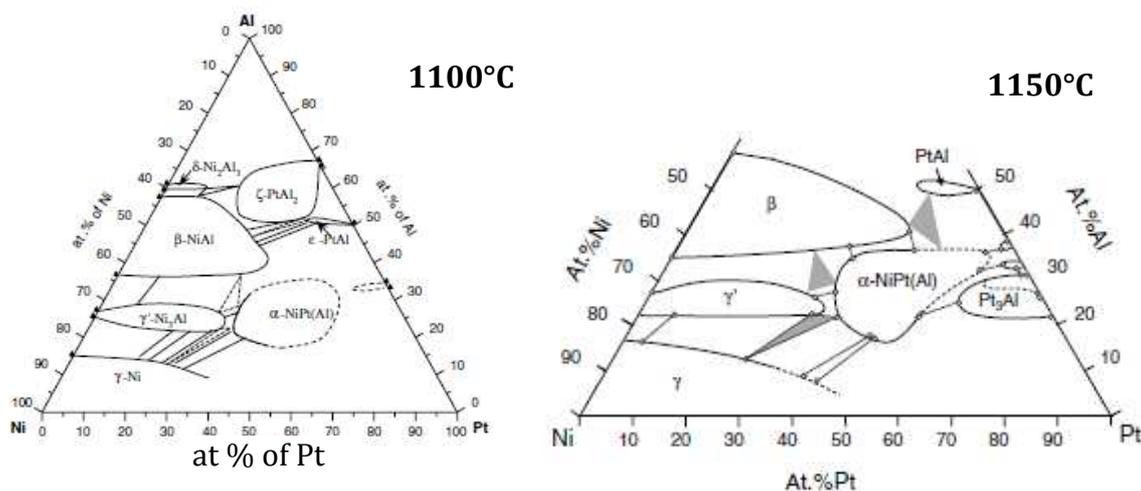


figure IV-4 : Diagramme ternaire Ni-Al-Pt à 1100°C et 1150°C [Hayashi '05a]

Le platine est un élément γ' -gène puisqu'il élargit le domaine de stabilité de cette phase. Dans les phases β et γ' , le platine est en substitution sur le sous réseau du nickel [Jiang '06a], permettant ainsi des ajouts de platine assez importants. En effet, le taux de platine maximum dans les phases γ' et β est aux alentours de 35 % at à 1100-1150°C. La distribution du platine entre les phases peut s'appréhender en observant les différentes connodes représentées sur les figure IV-4 et figure IV-5. Ainsi, dans le biphasé γ - γ' , le

platine va s'insérer majoritairement dans la phase γ' . En moindre proportion, le platine est préférentiellement dans la phase β lorsque cette dernière est en équilibre avec la phase γ' . De plus le domaine d'existence de la phase γ se prolonge sur la totalité de la partie inférieure des diagrammes ternaires car à ces températures, platine et nickel sont solubles en toutes proportions. Ce résultat se retrouve sur le diagramme ternaire calculé par la méthode Calphad [Lu '09] à 1100°C présenté en figure IV-5.

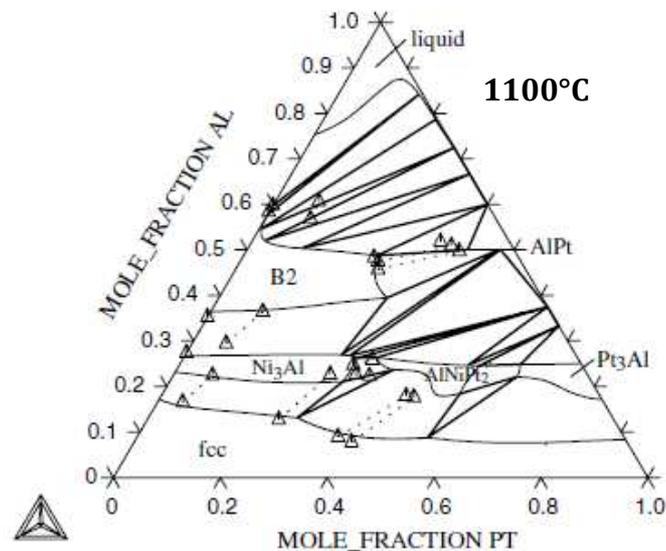


figure IV-5 : Diagramme ternaire Ni-Al-Pt calculé avec Calphad à 1100°C [Lu '09]

Les deux diagrammes ternaires Ni-Al-Pt à 1100°C divergent au sujet des zones d'existence des phases riches en platine telles que la phase α -NiPt₂Al ou les phases PtAl₂ et PtAl. La phase α est une phase alliant un fort taux de platine et une concentration en aluminium du même ordre que la phase γ' dont elle peut d'ailleurs être un précurseur après interdiffusion avec un substrat riche en nickel, ce qui permet d'obtenir une phase γ' riche en platine. Les limites de cette phase dans le diagramme ternaire sont encore incertaines car elle peut avoir une composition très proche des phases β , PtAl₃ et Ni₃Al et il peut s'avérer difficile de les différencier [Raghavan '06].

Concernant les phases intermétalliques PtAl_x, il est possible d'étudier le diagramme binaire Pt-Al reporté en figure IV-6. La phase Pt₃Al présente deux variétés allotropiques et la forme stable à haute température a un plus grand domaine de stabilité. La phase PtAl présente un domaine d'existence très restreint. De plus, la solubilité du nickel dans ces phases est très faible au vu des diagrammes ternaires présentés précédemment. La phase PtAl₂ est une phase stable jusqu'à haute température. Cette phase peut être présente dans les systèmes barrière thermique mais elle est à éviter car fragile [Feuerstein '08].

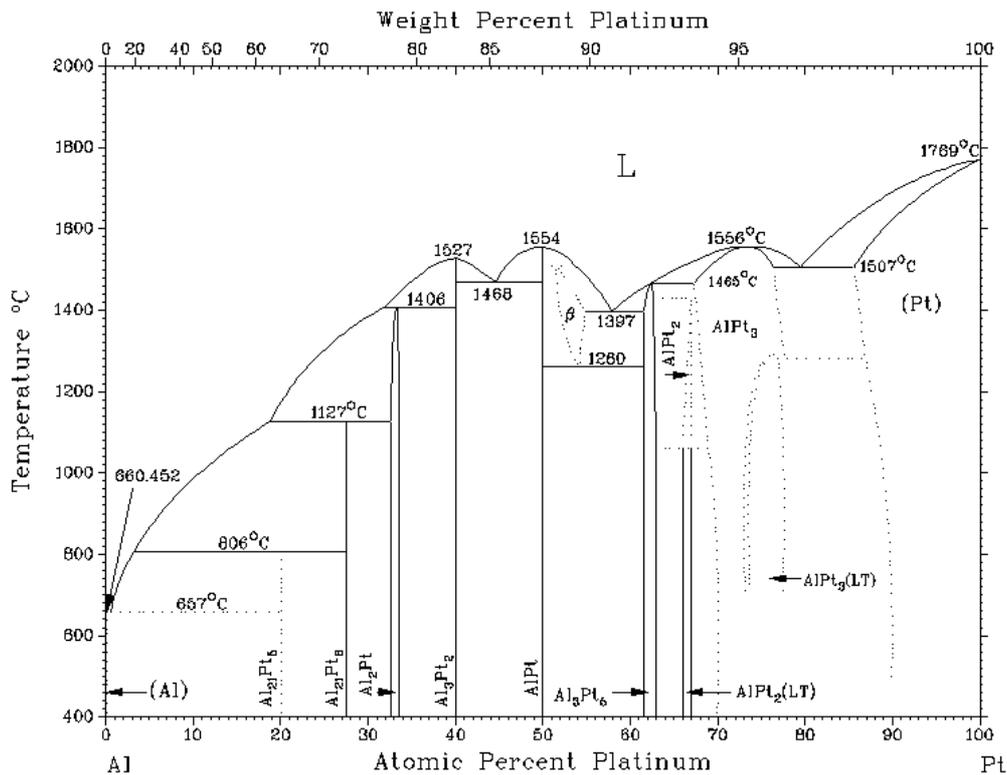
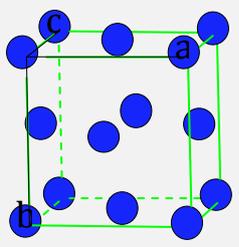
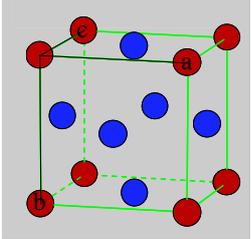
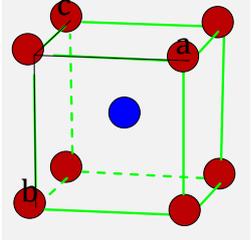
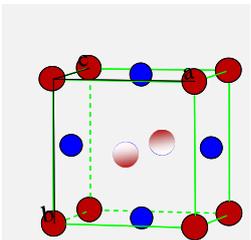
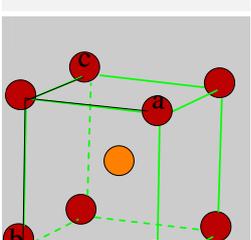
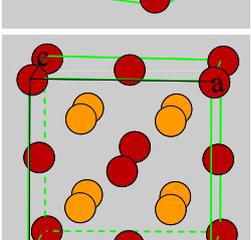
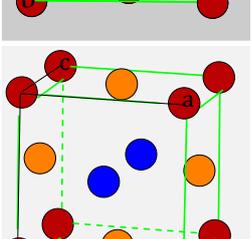


figure IV-6 : Diagramme binaire Al-Pt [Binary alloy phases diagram]

3. Cristallographie

Le tableau 3 présente la cristallographie des différentes phases qui peuvent être présentes dans les couches de liaison. Il contient donc les phases du binaire Ni-Al : γ , γ' et β mais aussi les différents intermétalliques contenant, en plus du nickel et de l'aluminium, du platine. Ces phases voient leurs paramètres de maille évoluer en fonction de la température. La température à laquelle ces paramètres ont été déterminés est donc indiquée (en Kelvin) ainsi que les volumes molaires, calculés à partir des données cristallographiques.

Phase	Représentation	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	T(K)	références
γ -Ni		$Fm\bar{3}m$	3,5236	6,59	Amb.	[Bandyopadhyay '77]

γ' -Ni ₃ Al		$Pm\bar{3}m$	3,5720	6,86	Amb.	[Rao '92]
β -NiAl		$Pm\bar{3}m$	2,882	7,21	Amb	[Dutchak '81]
			2,991	8,06	1000	[Dutchak '81]
β -NiAl martensite (L1 ₀)		$P4/mmm$	a=3,797 c=3,184	6,91	Amb.	[Zhang '03]
ϵ -PtAl		$Pm\bar{3}m$	4.866	34.69	Amb	JCPDS 01-073-8930
			3.1229	9,17	1545	[Bhan '78]
ζ -PtAl ₂		$Fm\bar{3}m$	5.910	10,36	Amb.	[Ellner '82]
α -NiPt ₂ Al (L1 ₀)		$P4/mmm$	a=3,94 c=3,50	8,18	Amb.	[Meininger '03]
			a=3,950 c=3,558	8,36	1273	[Hayashi '05a]

● Ni ● Al ● Pt

tableau 3 : Récapitulatif des phases du ternaire Ni-Al-Pt

Bien sûr les paramètres de maille dépendent fortement du taux de platine du composé. Notamment la phase α -NiPt₂Al qui peut compter entre 30 et 60 % at de platine. Ainsi les évolutions des paramètres de maille en fonction de la température données dans la

figure IV-7 issue de [Hayashi '05a], présentent une variation notable entre l'échantillon contenant 35 at % de platine et celui en contenant 42 at %.

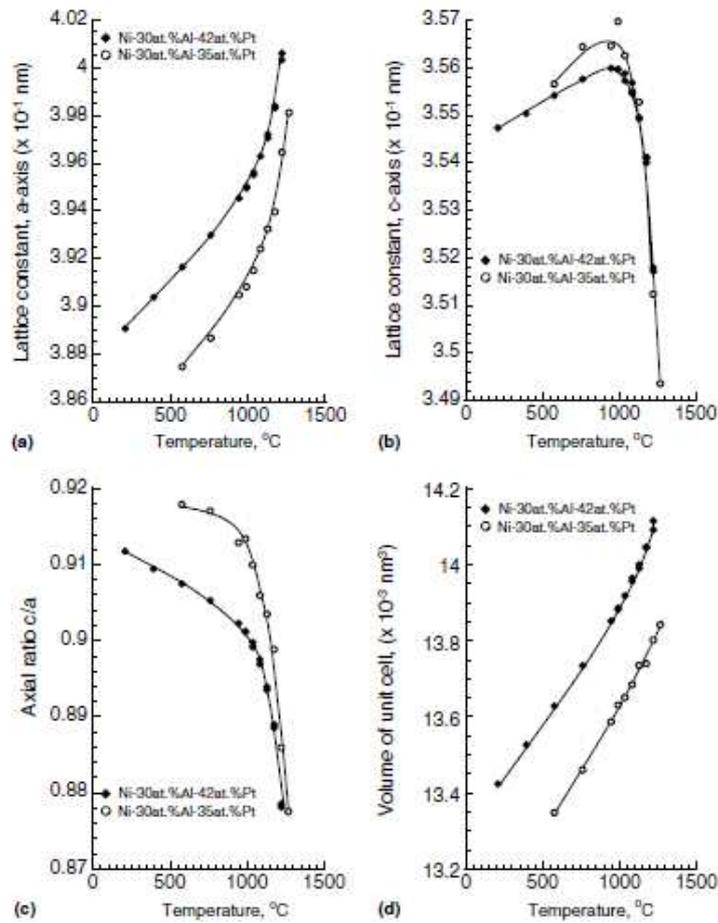


figure IV-7 : Evolution des paramètres de maille de la phase α -(NiPt)Al en fonction de la température pour un échantillon contenant 42% at de platine (points noirs) et un autre contenant 35% at de platine (points blancs) [Hayashi '05a]

La martensite peut elle aussi admettre de fortes quantités de platine ce qui modifie ses paramètres de maille. Le tableau 4 reprend certains paramètres de maille de la martensite modifiée au platine issus de la littérature mettant en avant la dispersion envisageable pour ces grandeurs :

	a (Å)	c(Å)	Références
L1 ₀ -(Ni,Pt)Al	3.78	3.29	[Zhang '03]
L1 ₀ -(Ni,Pt)Al	3.84	3.26	[Chen '03b]
L1 ₀ -(Ni,Pt)Al	3.83	3.43	[Vande-Put '09]

tableau 4 : Paramètres de maille de la martensite contenant du platine

De plus comme les deux phases martensite et α -NiPt₂Al cristallisent sous la forme L1₀ il est difficile de les distinguer par diffraction des rayons X. Cependant à la température ambiante, les paramètres de maille de la phase α , notamment c, sont supérieurs à ceux de la phase martensitique.

V. Elaboration du système TBC

A Les solutions industrielles actuelles pour la sous couche

Habituellement les revêtements de diffusion β -(Ni,Pt)Al sont réalisés suivants des méthodes relativement longues mettant en jeu plusieurs manipulations. Les étapes principales sont les suivantes :

L'électrodéposition d'une fine couche de platine mesurant entre 5 et 10 μm sur la surface préalablement sablée du superalliage.

Un traitement thermique (typiquement 1h à 1100°C sous vide) permettant de faire interdiffuser la couche de platine électrolytique avec le substrat.

La surface ainsi enrichie en platine est ensuite aluminisée. Différents procédés existent, parmi lesquels les plus courants sont : la cémentation en pack [Goward '88] et la cémentation hors pack (ou cémentation en phase vapeur). Dans le cas de l'aluminisation en pack la pièce à revêtir est directement enfouie dans la poudre du pack constituée de ciments, habituellement de composition Cr-20 Al en % pds, d'activateur et de poudre inerte, Al_2O_3 . Dans le cas de l'aluminisation hors pack la pièce à revêtir est séparée du pack. Le transport d'aluminium se fait sous phase vapeur. L'avantage de cette méthode, similaire à l'aluminisation over Pack utilisée par SNECMA, est d'éviter l'incorporation de ciment dans le revêtement et donc d'éviter de boucher les trous de refroidissement de l'aube. Une troisième méthode est l'aluminisation par voie chimique en phase vapeur (CVD). Cette méthode se différencie de l'aluminisation hors pack par la nature des activateurs. Dans l'aluminisation hors pack les précurseurs sont sous forme de poudre tandis que la méthode CVD utilise des activateurs gazeux, comme HCl, qui en passant à travers une source riche en aluminium forment des halogénures d'aluminium qui viennent se déposer sur la pièce à revêtir.

Un traitement thermique de diffusion permet ensuite de faire évoluer le système vers la composition cible. Par exemple, pour un revêtement β , la composition cible sera $(\text{Ni}_{45}\text{Pt}_{10})\text{Al}_{45}$ (%at), mais les spécifications SNECMA permettent plusieurs pourcents d'écart par rapport à ces valeurs et un gradient de concentration existe dans le revêtement [Monceau '01].

Lors de l'étape d'aluminisation, selon la température d'élaboration, il faut différencier [Rickerby '92, Angenete '01] :

- Les revêtements Haute Activité Basse Température (760°C-980°C) ;
- Les revêtements Basse Activité Haute température (980°C-1090°C).

A haute température, la diffusion du nickel est prédominante par rapport aux autres espèces du superalliage. Le revêtement obtenu n'incorpore donc que très peu d'éléments du superalliage, ce qui est bénéfique pour la tenue à l'oxydation. De plus ces revêtements n'ont pas besoin de recuit de diffusion car le revêtement présente déjà la phase β en sortie d'aluminisation. Au contraire, les revêtements obtenus à basse température intègrent de grandes quantités d'éléments du superalliage et présentent la phase δ - Ni_2Al_3 qu'il faut transformer en β par un recuit de diffusion.

Le rôle néfaste que peut avoir le soufre sur la tenue en oxydation du système barrière thermique amène à vérifier les éventuelles pollutions en soufre induites par l'élaboration de la couche de liaison. Haynes et al. [Haynes '01] ont mesuré par spectrométrie de masse à décharge lumineuse (SDL) la concentration en soufre à travers un revêtement CVD (Ni,Pt)Al commercial, déposé sur un superalliage rené N5 à 3 ppm massique de soufre. La concentration en soufre à l'interface sous couche-barrière thermique s'élève à 21 ppm massique et un pic de pollution est atteint en cœur de revêtement à 30 ppm massique. Ces niveaux de pollution, reportés en figure V-1 sont importants et risquent d'abaisser fortement la tenue en oxydation.

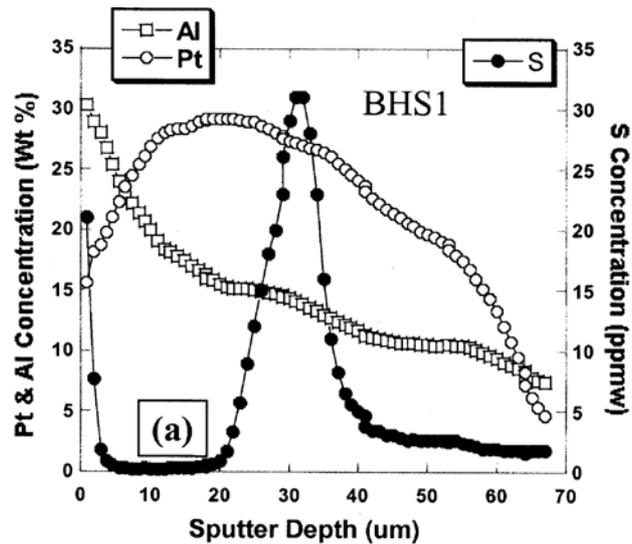


figure V-1 : Concentration en soufre en fonction de la profondeur de pulvérisation dans un revêtement CVD (Ni,Pt)Al [Haynes '01]

Pour les « overlay coatings », l'élaboration se fait souvent par projection plasma (présentée dans la partie suivante). Après la projection, un traitement thermique permet d'assurer l'adhésion avec le substrat et l'homogénéisation de la composition du revêtement. D'autres moyens permettent aussi l'élaboration de revêtements MCrAlY. Il s'agit de la projection HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), la codéposition électrolytique et la fusion laser [Foster '92, Rickerby '92, Nicholls '00]. Une fois la couche de liaison réalisée, vient le dépôt de la barrière thermique, dont les étapes sont présentées maintenant.

B L'élaboration de la barrière thermique

Industriellement, deux techniques de dépôts sont majoritairement utilisées pour réaliser la barrière thermique : la projection plasma sous air (APS) et l'EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition).

La projection plasma consiste à projeter à grande vitesse une poudre fondue sur le substrat à revêtir. Un arc électrique permet de générer un jet de gaz plasmagène. Le matériau à projeter, sous forme de poudre, est introduit à l'aide d'un gaz inerte dans le jet plasma. Il est alors chauffé et propulsé vers le substrat. L'empilement de ces gouttes conduit à une structure lamellaire présentant une porosité fermée. Cette porosité, observable sur la figure V-2 a), confère au revêtement une conductivité thermique plus faible qu'un revêtement dense ou élaboré par EBPVD.

L'EBPVD fonctionne en évaporant, ou en sublimant, le matériau cible à l'aide d'un faisceau d'électrons puis en le condensant à la surface du substrat à revêtir. Le dépôt obtenu présente une structure colonnaire, figure V-2 b), assurant une meilleure tenue mécanique.

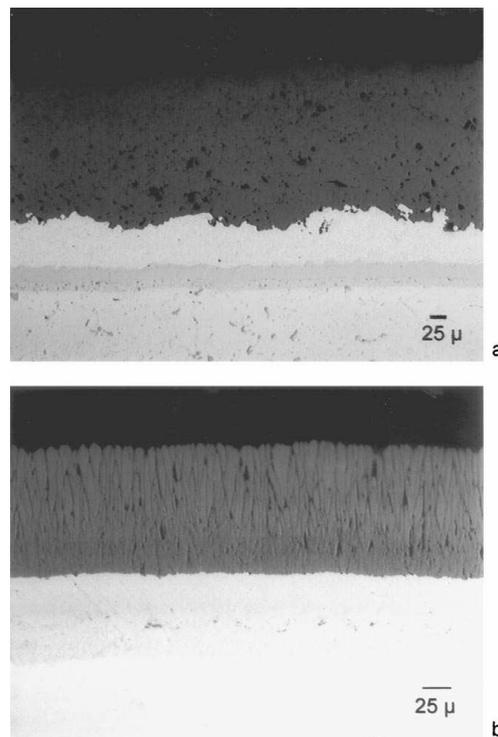


figure V-2 : Images MEB de BT réalisées a) par projection plasma b) par EB-PVD [Beele '99]

Les deux procédés permettent d'élaborer des barrières thermiques de composition $(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$ % at qui après un recuit présentent la phase t' , évitant ainsi la transformation martensitique en cyclage. Le choix entre les deux procédés dépendra du chargement thermomécanique de la pièce à revêtir. D'un point de vue économique un équipement de projection plasma est bien moins coûteux qu'une installation EBPVD. Indépendamment de la méthode, l'inconvénient de ces dépôts provient du grand nombre d'étapes nécessaire à la réalisation d'une barrière thermique. Par exemple voici les étapes majeures d'un dépôt de zircone EBPVD [Feuerstein '08]:

- Sablage
- Préchauffage à 950°C en atmosphère contrôlée
- Dépôt par évaporation d'une cible en $ZrO_2-4\% \text{ at } Y_2O_3$
- Complément d'oxygène, rotation des substrats (Température de 1000°C)
- Traitement thermique d'1 h à 1100°C sous vide
- Traitement thermique final 30 min à 700°C sous air
- Polissage éventuel

Ce grand nombre d'étapes, complexe et coûteux dans sa mise en œuvre, rend l'amélioration de la qualité des systèmes et l'innovation difficile [Monceau '09]. Dans cette optique, le Spark Plasma Sintering (SPS) présenté maintenant se révèle un outil précieux de développement puisque l'élaboration de la sous couche et de la barrière thermique se fait en une étape unique.

C Le système TBC élaboré par Spark Plasma Sintering

1. Présentation de la technique

Le Spark Plasma Sintering (SPS) est un des moyens d'élaboration de la famille « Electric Current Activated/assisted Sintering » (ECAS) reposant sur le passage d'un courant électrique pour chauffer le matériau et sur l'application d'une pression pour réaliser le frittage. Selon une revue récente de brevets [Grasso '09] répertoriant 642 brevets publiés entre 1906 et 2008, l'idée originale d'utiliser un courant électrique pour provoquer un échauffement par effet joule reviendrait à Bloxam en 1906 [Bloxam '06a, '06b]. Ainsi il réduisait les oxydes contenus dans les filaments de tungstène utilisés dans les ampoules, améliorant ainsi leur émissivité. En 1913, Weintraub et Rush déposent un brevet combinant le chauffage par passage d'un courant et l'application d'une pression, donnant naissance au premier procédé ECAS dont une représentation schématique est donnée en figure V-3 [Orru '09].

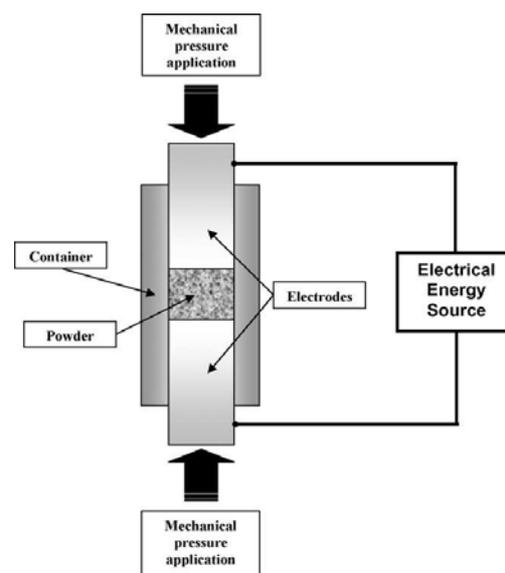


figure V-3 : Représentation schématique des procédés de frittage assisté par un courant électrique (ECAS) [Orru '09]

Puis en 1962 Inoue dépose des brevets [Inoue '62, Inoue '66a, Inoue '66b] qui représentent un jalon important des procédés ECAS. En effet ces brevets innove dans le domaine du frittage par courant pulsé par la méthode d'application de la pression et par la forme d'onde du courant [Inoue '66a]. Ce sont ces brevets qui sont à l'origine du développement dans les années 1990 des premières machines de Spark Plasma Sintering.

Le SPS se distingue par sa source d'énergie qui est un courant pulsé de forte intensité mais de faible voltage. De plus son enceinte permet de faire les manipulations sous atmosphère contrôlée. Les figure V-4 a) et b) [Estournès '06], reprennent un schéma détaillé du SPS et l'évolution de la tension appliquée à l'échantillon au cours du temps.

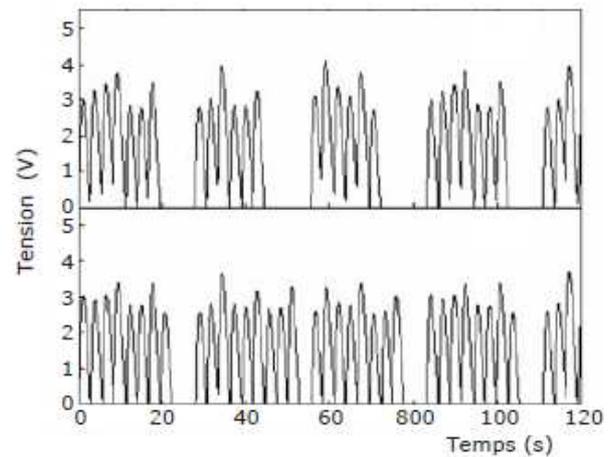
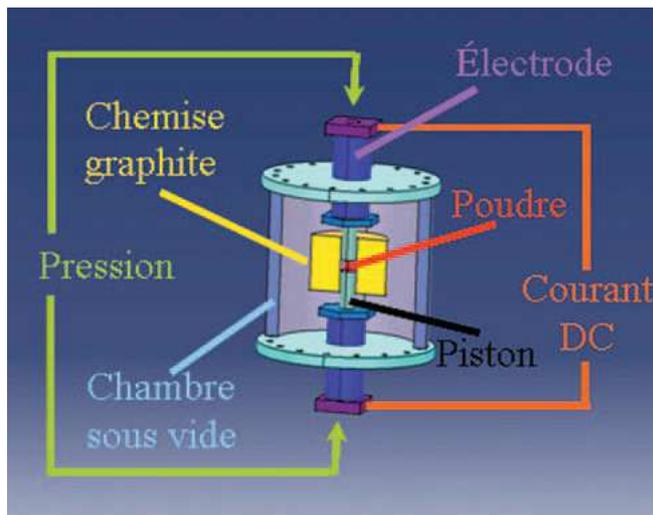


figure V-4 : a) Représentation schématique du SPS b) Tension appliquée par SPS lors d'une impulsion [Estournès '06]

2. Mécanismes de frittage

De par son mode de chauffage original, le SPS donne d'excellents résultats de frittage. Par rapport aux moyens conventionnels, le SPS permet notamment une densification plus rapide [Perera '98, Gao '99, Radwan '03, Xu '05, Basu '06, Bellosi '06], un raffinement de la microstructure [Gao '99, Shi '05, Xu '05], et une augmentation de la densité [Shon '99, Bellosi '06].

Trois types de mécanismes sont mis en avant pour expliquer ces améliorations : la création d'un plasma nettoyant les grains du cru de poudre, l'influence du passage d'un courant modifiant la diffusion, et des modifications de microstructures dues aux vitesses de chauffage et de refroidissement très importantes.

Le premier mécanisme repose sur le fait que l'application d'un courant sur un cru de poudre impose des densités de courant très élevées au point de contact des particules de la poudre à fritter ce qui peut amener localement à la **création d'un plasma** ou d'un arc électrique nettoyant les grains de leur couche passive et frittant quasi-instantanément les deux grains en contact [Omori '00, Grosdidier '06]. Pourtant l'hypothèse de la création d'un plasma, bien que souvent utilisée ces 40 dernières années pour justifier la capacité des systèmes ECAS à fritter des matériaux difficiles à consolider par les méthodes conventionnelles, n'a pas été prouvée scientifiquement. Il a même été montré par Hulbert et al. [Hulbert '08, Hulbert '09] que lors de l'assemblage de poudres d'aluminium, de cuivre et d'alumine, aucun phénomène de plasma n'était observable ni visuellement ni par spectroscopie d'émission atomique.

Le passage d'un courant, sans création de plasma, directement à travers l'échantillon, pourrait être dans certains cas la raison de la relative facilité des frittages par SPS. En effet le passage d'un courant peut fortement modifier les mécanismes ou les cinétiques de diffusion. Ce phénomène a par exemple été mis en évidence par Anselmi-Tamburini et al. [Anselmi-Tamburini '05] sur la réaction à haute température de croissance d'une couche de MoSi_2 à l'interface de feuilles de molybdène déposées de part et d'autre d'un wafer de silicium. La figure V-5 représente la racine carré de l'épaisseur de MoSi_2 en

fonction du temps de réaction pour des réactions réalisées à différentes températures avec ou sans courant.

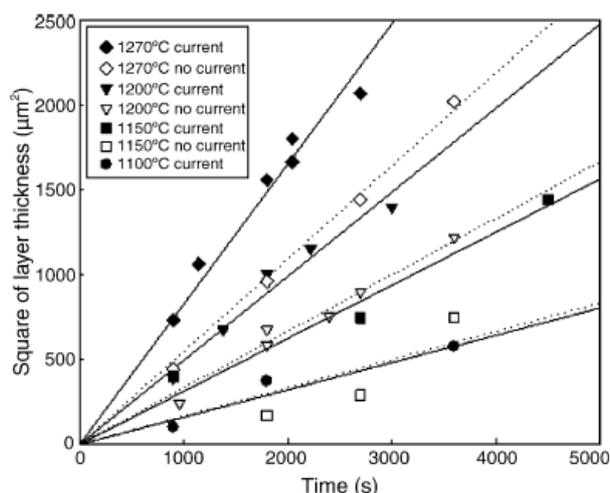


figure V-5 : Racine carré de l'épaisseur d'une couche de MoSi₂ en fonction du temps de réaction pour différentes températures avec ou sans courant

Cette figure illustre bien l'influence notable que peut avoir le courant sur la diffusion. Ce phénomène, encore inexpliqué, est à distinguer de l'électro migration puisque les épaisseurs de MoSi₂ sont identiques des deux côtés du wafer.

Les vitesses de chauffe et de refroidissement importantes que peut imposer le SPS sont aussi un point pouvant améliorer le frittage. Cette hypothèse est défendue par Perera et al. Ces auteurs se sont intéressés à la comparaison microstructurale entre des échantillons de composite Si₃N₄/SiC dopés à l'oxyde de lanthane (La₂O₃), à l'yttrine (Y₂O₃) ou à la silice (SiO₂), élaborés soit par SPS soit par pressage à chaud (HP) [Perera '98]. À température égale, les échantillons formés par SPS présentent une porosité moindre. De plus, la taille de grain et la présence de phases mineures sont différentes entre les échantillons élaborés par les deux techniques. Selon les auteurs, ces différences pourraient provenir du fait que les vitesses de chauffage et de refroidissement du SPS sont bien supérieures à celles de la presse à chaud. Le SPS permet aussi de précieux gains de temps puisque, dans ce cas, la densification totale du matériau est obtenue après 15 min avec le SPS au lieu des 100 minutes nécessaires pour la presse à chaud.

3. Elaborations par SPS

Malgré les doutes qui planent encore sur le ou les véritables mécanismes de frittage actif dans le SPS, il est indéniable que ce dernier est un moyen de frittage remarquable aux multiples possibilités. Les revues [Omori '00, Grasso '09, Orru '09] synthétisant la diversité des travaux menés par SPS le confirment. Par exemple la figure V-6 présente l'ensemble des secteurs d'activités ayant déposé des brevets liés au spark plasma sintering.

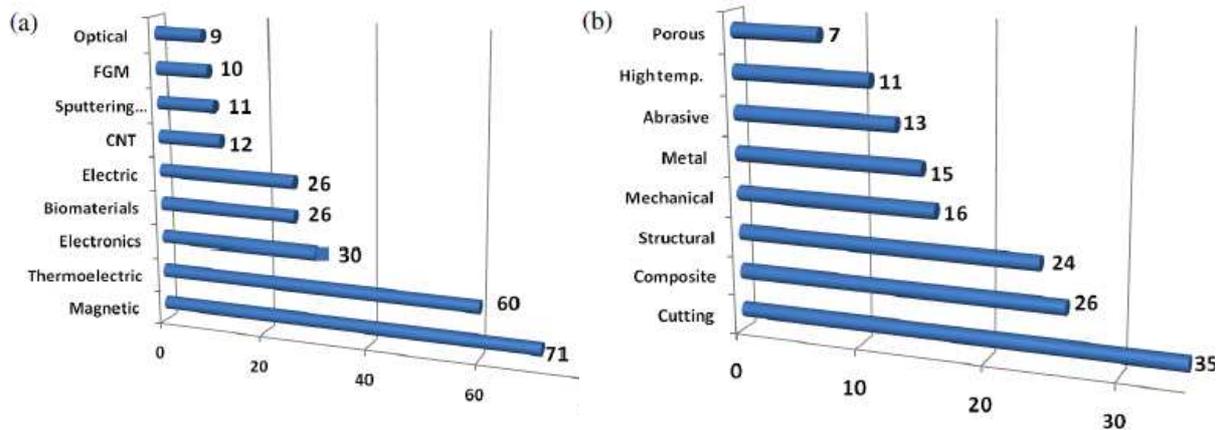


figure V-6 : Domaines d'applications des ECAS [Grasso '09]

En plus de son utilisation première qui était le frittage des poudres, l'utilisation du SPS s'est maintenant largement diversifiée. En effet, le SPS sert aussi à réaliser des revêtements ou des multicouches à partir de feuilles métalliques. Par exemple, les travaux de Mizuuchi et al. [Mizuuchi '06] ont permis la synthèse de composites métalliques à partir de feuilles d'aluminium de 12 ou 24 μm et de feuilles de nickel de 50 μm . L'empilement de feuilles est directement déposé dans une matrice en graphite. La matrice est alors chauffée à différentes températures allant de 1073K à 1373K pendant 600s sous une pression de 32 MPa. La figure V-7 présente les différentes microstructures d'un empilement avec des feuilles de 12 μm d'aluminium. Les phases formées lors de cette réaction sont $\beta\text{-NiAl}$ (pointés de microsonde 1, 6, 11), Al_3Ni_5 (2, 7, 9, 12), $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ (3, 8, 13, 17, 18) et $\gamma\text{-Ni}$ (4, 5, 10, 14, 15, 19, 20, 21).

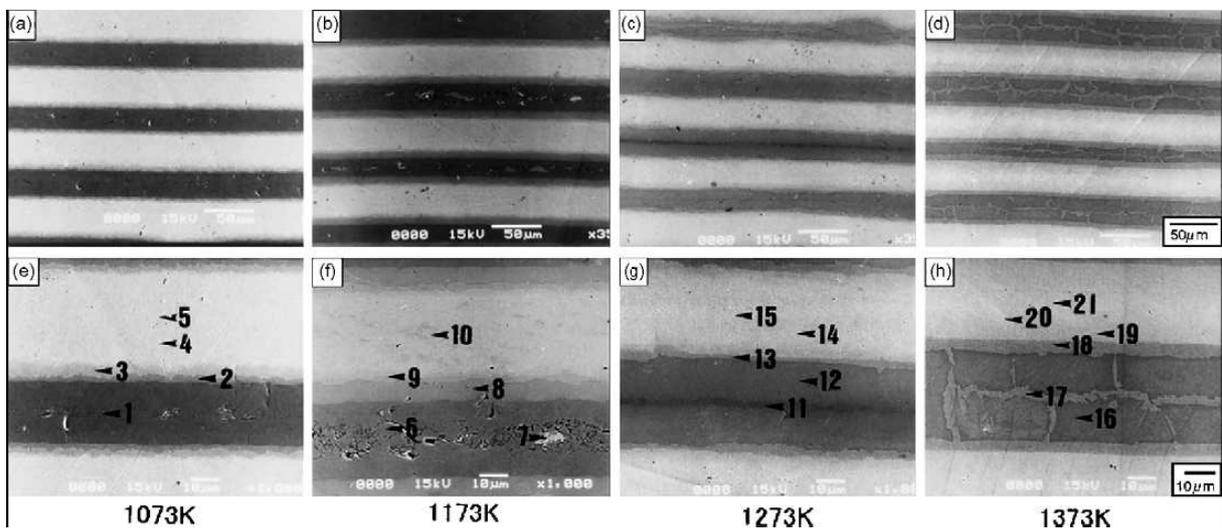


figure V-7 : Composite Ni-Al élaboré à partir de feuilles de nickel de 50 μm et de feuilles d'aluminium de 12 μm [Mizuuchi '06]

La combinaison de feuilles ou de poudres avec un substrat permet aussi le développement de revêtements comme dans les travaux de Singh et al. où un revêtement à base de fer-chrome amorphe est réalisé sur un substrat d'aluminium à partir d'une poudre [Singh '10], ou plus récemment une poudre de TiC/SiC et Ti_3SiC_2 est frittée sur un substrat de titane [Singh '11].

4. Matériaux à gradient de propriétés

Comme l'indique le paragraphe précédent le SPS permet de fritter une grande variété de matériaux. Et l'assemblage de matériaux différents permet le développement de matériaux à gradient de propriétés. Ainsi par l'adaptation de la forme de la matrice, et donc du profil de température, Kimura et Toda ont pu synthétiser à partir de poudres un multicouche dense composé de TiAl et de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine [Kimura '97]. De la même manière Tokita a réussi la fabrication d'assemblages multicouches WC/Co/Ni cylindriques ou rectangulaires de grandes tailles (7*10*60 mm) levant ainsi une partie du verrou technologique sur la capacité du SPS à réaliser des pièces de forme complexe [Tokita '05].

De plus des revêtements métalliques à gradient de propriétés ont pu être réalisés directement sur des substrats massifs. C'est le cas d'un revêtement composite Cu-Sn sur un substrat d'aluminium A 2041 par exemple [Nagae '03].

5. Le SPS pour les revêtements protecteurs en oxydation

Dans le domaine aéronautique, le SPS n'est pas encore utilisé industriellement pour faire des revêtements, même s'il existe un brevet Siemens [Seth '02] présentant un processus de réparation d'aubes de turbine par passage d'un courant directement au niveau de la partie endommagée de l'aube.

En recherche, les premières études, conduites au CIRIMAT, ont permis l'élaboration, à partir d'une poudre, d'un revêtement MCrAlY sur un substrat d'AM3 [Oquab '07]. Grâce à la combinaison originale de feuilles de platine et/ou d'aluminium et d'une poudre de MCrAlY des revêtements MCrAlY modifiés platine et/ou aluminium ont été élaborés. Un exemple de revêtement modifié platine est présenté en figure V-8. Il est dense et aluminiforme, comme le prouve la cinétique de croissance de $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ obtenue après une oxydation de 500h à 1100°C [Oquab '08].

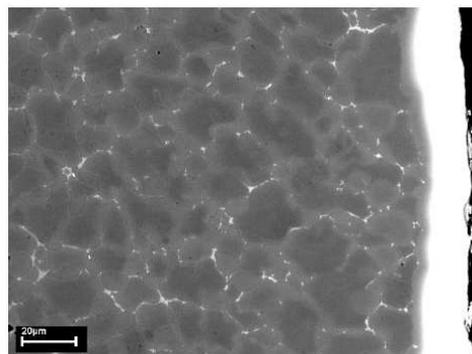


figure V-8 : Revêtement MCrAlY platine sur AM3 (non visible sur l'image) réalisé par SPS [Oquab '08]

Les recherches se sont ensuite diversifiées et ont permis la réalisation en une seule étape de SPS de systèmes TBC complets avec des sous couches γ - γ' [Monceau '09, Boidot '10b] ou encore de revêtements abrasables [Ratel '10].

L'élaboration d'un système TBC avec une sous couche MCrAlY a été réalisée ensuite par une autre équipe [Song '10]. Deux autres études ont été menées sur l'élaboration de revêtements contre l'oxydation pour d'autres systèmes. Des revêtements, obtenus à

partir d'une feuille d'aluminium et de poudres, soit de NiAl, soit $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ dopée au bore, soit de Mo_5Si_3 dopée au chrome ou de $\text{Nb}(\text{Si},\text{Al})_2$, ont été élaborés sur un substrat de niobium [Murakami '04]. Un revêtement de Fe_3Al a été formé sur un substrat d'acier austénitique à partir de poudres d'aluminium et de fer [Nishimoto '09].

Le Spark Plasma Sintering est donc un moyen d'élaboration rapide permettant un ajustement fin sur les compositions des échantillons. De plus, ce procédé n'entraîne aucune perte de matière et ne nécessite pas l'utilisation de sous-produits polluants. Par rapport aux méthodes existantes, le fait de limiter les étapes permet, en plus d'un important gain de temps, d'éliminer d'éventuelles sources de pollutions. Par contre comme les matrices et certaines pièces de la ligne de compression sont en carbone une attention particulière doit être portée au dosage de cet élément dans les échantillons élaborés. De plus pour se protéger de la carburation l'échantillon peut être en contact avec du nitrure de bore. Le SPS peut donc être une source de pollution de bore, d'azote ou de carbone. Du soufre est aussi contenu dans le papier graphite séparant les échantillons de la matrice pour éviter la détérioration de la matrice lors du procédé.

VI. Comportement du système TBC en cyclage thermique

Lors d'un cyclage thermique en plus de l'oxydation et de la nécessité pour la sous couche de former une couche d'alumine α le système est soumis à des contraintes d'ordre mécanique. Les points cruciaux permettant l'évaluation d'une barrière thermique sont donc abordés en deux parties, la première portant sur l'oxydation à proprement parler tandis que la seconde s'intéressera aux aspects mécaniques induits par le phénomène d'oxydation.

A L'oxydation haute température de la sous couche

1. La cinétique d'oxydation, le k_p

La protection contre l'oxydation se fait grâce à la formation d'une couche d'oxyde à croissance lente et adhérente sur le substrat. La cinétique de croissance d'une telle couche, lorsqu'elle est contrôlée par la diffusion dans la couche d'oxyde, est parabolique [Tammann '20]:

équation 1

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

Avec un gain de masse surfacique $\Delta m/S$ en mg/cm^2 et le temps, t , en seconde, la constante parabolique k_p obtenue s'exprime en $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour s'affranchir de la partie transitoire de la cinétique d'oxydation, et d'un contrôle éventuel de cette dernière par les réactions interfaciales, la loi parabolique complète doit être utilisée [Monceau '98]:

équation 2

$$A+B \cdot \frac{\Delta m}{S} + \frac{1}{k_p} \cdot \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = t$$

Où A et B sont des constantes qui dépendent de la masse d'oxyde formé pendant le régime transitoire et de la cinétique des réactions interfaciales. A partir du k_p et de la température d'oxydation, il est alors possible de remonter à la nature de l'oxyde formé sous réserve que celui-ci forme une couche continue et externe. Sur la figure VI-1, les valeurs des constantes de cinétiques paraboliques sont représentées en fonction de la température pour les alliages alumino-formeurs et les alliages chromino-formeurs. Les traits fins sont tirés de [Brumm '92] où les cinétiques de croissance des différentes formes allotropiques de l'alumine ont été calculées sur des alliages β -NiAl. Les traits épais proviennent de [Hindam '82].

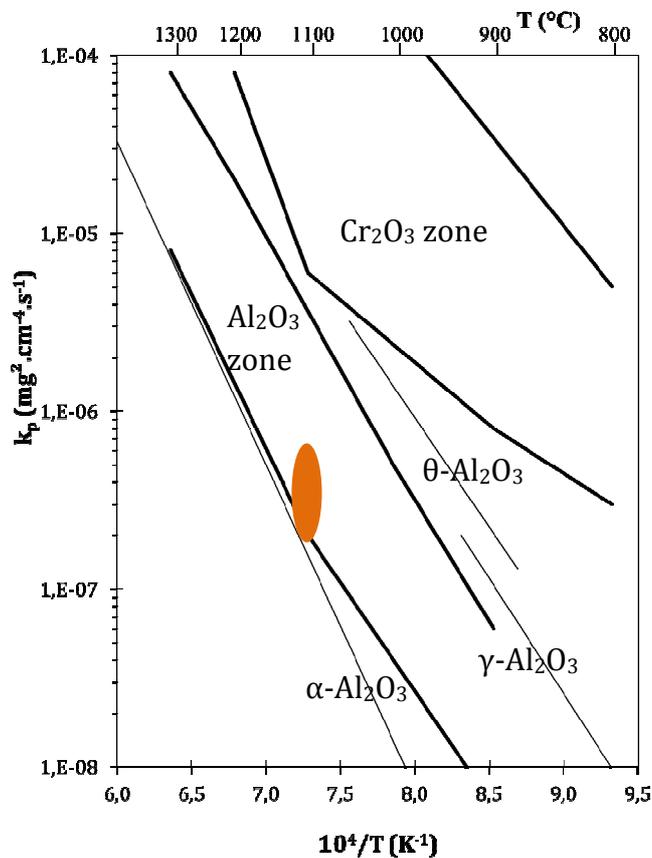


figure VI-1 : Diagramme d'Arrhenius représentant le k_p des oxydes Al_2O_3 et Cr_2O_3 (d'après [Hindam '82, Brumm '92])

En plus de ces valeurs une ellipse orange représente l'ensemble des valeurs mesurées à partir d'expériences de thermogravimétrie sur un ensemble d'échantillons AM1/ β -(Ni,Pt)Al/YPSZ EBPVD en faisant varier les conditions d'élaboration [Abikchi '10]. Dans ce cas, le k_p est calculé entre 100 et 300 heures d'oxydation isotherme. Il apparaît donc que la variation des paramètres d'élaboration pour un même revêtement donne une dispersion d'une demi-décade sur la constante cinétique parabolique. Les valeurs de k_p sont habituellement calculées à partir d'expériences de thermogravimétrie lors d'oxydation isotherme alors que l'oxydation cyclique est plus proche des conditions

d'utilisation des superalliages revêtus. Pour déterminer les constantes cinétiques d'oxydation à partir d'essais de cyclage thermique, des modèles ont été développés permettant de dissocier le phénomène d'écaillage du phénomène de cinétique d'oxydation. Ces modèles permettent donc de mieux juger les performances des revêtements à partir de l'exploitation d'une courbe de gain de masse en oxydation cyclique. C'est le cas par exemple des modèles suivants :

- COREST qui considère une perte de masse linéaire [Barret '76].
- Le modèle développé par Smialek imposant une aire constante d'écaillage à chaque cycle [Smialek '78].
- le modèle « p- k_p » qui suppose que chaque élément de surface a une probabilité p d'écaillage de sa couche d'oxyde à chaque cycle [Poquillon '03], avec p et k_p constants.

Néanmoins, dans le cas des superalliages à base de nickel revêtus d'une couche de liaison, lors de tests d'oxydation isotherme le k_p varie. En effet, lors des premiers instants il y a formation d'oxydes transitoires aux cinétiques de croissance élevées, le k_p est donc plus important que lors du régime stationnaire où le k_p est régi par la croissance de la couche d'alumine. De plus, la microstructure de la couche d'oxyde évolue au cours du temps. La croissance des grains entraîne notamment une diminution de la contribution de la diffusion aux joints de grains, souvent plus rapide. À chaque écaillage de l'oxyde il y a à nouveau croissance d'oxydes transitoires. Pour prendre en compte ces évolutions, il est possible d'adapter les modèles présentés précédemment en y intégrant des valeurs de k_p qui soient fonction du temps [Sureau '07]. On peut cependant noter que lorsque la cinétique d'oxydation cyclique atteint son régime stationnaire, la masse nette décroît linéairement avec le nombre de cycles, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde adhérente est constante, et la moyenne des « âges » de l'oxyde des écailles est constante. Ceci justifie l'utilisation d'un k_p constant dans les modélisations cinétiques. Enfin, la technique de thermogravimétrie cyclique permet de mesurer à chaque cycle la quantité d'oxyde formée et la quantité d'écaillage.

2. Le TGO, Thermally Grown Oxide

Pour l'application « Thermal Barrier Coating », où les températures d'utilisation sont supérieures à 1000°C, l'oxyde souhaité est l'alumine, Al_2O_3 , puisque cet oxyde est stable jusqu'à très haute température, adhérent, dense, à croissance lente et donc protecteur. De plus l'alumine assure une meilleure liaison avec la barrière thermique que la chromine [Fritscher '96, Fritscher '97]. L'alumine existe sous différentes formes. La forme la plus stable est l'alumine α . Mais plusieurs formes métastables existent, parmi elles, les alumines θ et γ sont les alumines de transitions majoritairement rencontrées dans les systèmes TBC.

Pour appréhender les transformations de l'alumine, il est possible d'utiliser la figure VI-2, issue de [Garriga-Majo '99], représentant ces transformations à partir de données recueillies dans la littérature : [Smialek '83, Moseley '84, Doychak '89, Rybicki '89, Prasanna '96].

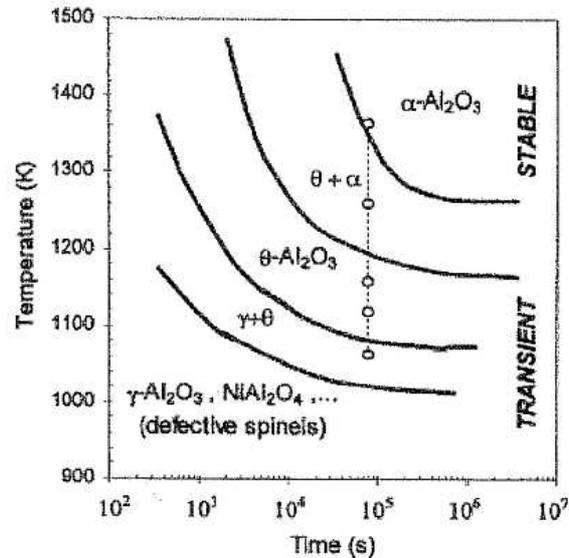


figure VI-2 : Diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation haute température de β -NiAl [Garriga-Majo '99]

La stabilité des différentes formes polymorphiques de l'alumine est donc observable sur cette figure mais il manque le paramètre cinétique puisqu'il n'est pas question de rampe de chauffage ou de cinétique de croissance. Néanmoins il est intéressant d'observer qu'aux basses températures il y a formation d'alumines de transition, qui sont par ailleurs connues pour avoir des croissances beaucoup plus rapides que l'alumine α . Ces alumines de transition se transforment en alumine α d'autant plus vite que la température est élevée. Cette transformation diminue sensiblement la cinétique d'oxydation. Par exemple Brumm et Grabke [Brumm '92] rapportent que la transformation $\theta \rightarrow \alpha$ induit une baisse du k_p d'un facteur 100 dans le domaine de température compris entre 1220 K et 1320 K, cf figure VI-1. Dans l'optique de la formation d'une couche d'oxyde à croissance lente l'objectif sera donc de former le plus rapidement possible une couche d'alumine α qui devra être continue et adhérente. Malgré tout, plusieurs résultats semblent montrer qu'une part d'alumine de transition peut être bénéfique car cela pourrait permettre de réduire le niveau de contraintes grâce à la réduction de volume lors de la transformation de l'alumine θ en alumine α . Cela réduirait aussi la cinétique d'oxydation finale en permettant la formation d'une alumine à plus gros grains [Nijdam '06a, Nijdam '06b].

Plusieurs facteurs influent sur la vitesse de croissance d'une couche d'alumine α :

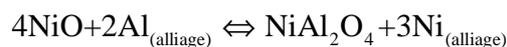
La taille de grains de l'alumine puisque la cinétique de croissance est régie par la somme des flux d'oxygène aux joints de grain de l'alumine [Felten '76] et en volume, et des flux inverses de l'aluminium. Il a d'ailleurs été observé [Brumm '92] que le chrome favorise la transition $\theta \rightarrow \alpha$ mais que le k_p pour cette alumine α est plus important que pour une alumine α croissant sur du Ni-Al sans chrome. L'explication serait que le chrome entraîne la formation de grains d'alumine plus petits et donc une vitesse de croissance de la couche d'oxyde supérieure.

Les éléments réactifs influencent aussi la croissance de l'alumine en ségrégant aux joints de grains, ralentissant la diffusion des cations Al^{3+} et diminuant donc la croissance de l'alumine [Pint '01].

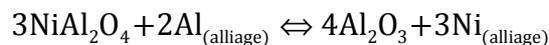
Les conditions opératoires jouent sur la formation de l'alumine. En effet une variation de l'état de surface par exemple va entraîner une modification de la rugosité et changer la surface de réaction, ce qui perturbe les premiers instants de l'oxydation. La cinétique de croissance de la couche d'alumine est donc différente. Les autres paramètres opératoires sont la vitesse de montée en température, la pression partielle d'oxygène et la température. Ainsi en optimisant ces paramètres, avec par exemple une faible pression partielle d'oxygène et un état de surface sablé au corindon, il est possible de former de l'alumine α dès la première heure d'oxydation à 900°C [Monceau '00, Monceau '01].

3. Taux d'aluminium

A la surface de la couche de liaison, lors des tous premiers instants de l'oxydation, tous les oxydes susceptibles de se former le font. La présence de NiO, $NiAl_2O_4$ et différents oxydes mixtes peut être observée. Le système évolue ensuite vers un état d'équilibre chimique local selon les réactions suivantes [Young '08] :



équation 3



équation 4

L'évolution de ces réactions est dictée par le rapport des activités $\frac{a_{Al}^2}{a_{Ni}^3}$. Une teneur minimum en aluminium est donc nécessaire à l'obtention d'une couche d'alumine. Le tableau suivant rassemble des valeurs d'activités issues de la littérature :

Phase	aAl	aNi	aAl ² / aNi ³	réf
γ -Ni (3 %at Al)	$3 \cdot 10^{-6}$	0,96	$1,02 \cdot 10^{-11}$	[Jiang '06b]
γ' -Ni ₃ Al (25%at Al)	$2 \cdot 10^{-5}$ (extrapolée)	0,4	$6,25 \cdot 10^{-9}$	[Copland '07b]
β -NiAl (50%at Al)	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	5,28	[Bencze '04]

tableau 5 : Activités du nickel et de l'aluminium à 1100°C pour les phases γ , γ' et β du binaire Ni-Al

Au vu des valeurs d'activités, les échantillons γ' ou γ - γ' ne sont pas alumino-formeurs dès les premiers instants d'oxydation. Néanmoins, l'ajout de platine modifie le rapport $\frac{a_{Al}^2}{a_{Ni}^3}$ permettant d'obtenir des γ - γ' exclusivement alumino-formeurs, cf figure VII-2.

Ce critère donne l'activité limite de l'aluminium pour que l'alumine soit l'oxyde le plus stable au contact de l'alliage, mais cela n'est pas suffisant pour déterminer la concentration limite en aluminium $N_{Al}^{(0)}$ pour former de l'alumine. Deux autres critères peuvent être considérés. En effet le flux d'aluminium vers la surface doit être suffisant

pour soutenir le flux d'aluminium incorporé dans l'oxyde et la concentration en aluminium doit aussi être suffisante pour que l'oxydation externe de l'aluminium l'emporte sur l'oxydation interne. Ces deux critères ont été déterminés dans les travaux de Wagner [Wagner '52, '59]. La première condition, mettant en jeu le flux d'aluminium vers la surface et le flux d'oxygène dans le métal conduit à l'équation suivante :

équation 5

$$(N_{Al}^{(0)} - N_{Al,surf}) = \frac{2V_{NiAl}}{V_{Al_2O_3}} \left(\frac{\pi k_p}{2\tilde{D}} \right)^{1/2}$$

L'écriture de ce modèle [Wagner '52], établi pour un système Ni-Pt, a été adaptée au système Ni-Al. V_{NiAl} et $V_{Al_2O_3}$ sont les volumes molaires respectivement de l'aluminium de nickel et de l'alumine. k_p est la constante parabolique de croissance de l'alumine et \tilde{D} le coefficient d'inter-diffusion entre l'aluminium et le métal. La concentration nécessaire minimale $N_{Al}^{(0)}$ est obtenue en posant la concentration en surface initiale nulle, $N_{Al,surf}=0$. Le deuxième critère à remplir pour se prémunir de l'oxydation interne mène à l'équation [Wagner '59]:

équation 6

$$N_{Al}^{(0)} = \left(g_{Al_2O_3} \cdot \frac{\pi \cdot V_{NiAl} \cdot N_O^{(s)} \cdot D_O}{2\nu \cdot V_{Al_2O_3} \cdot D_{Al}} \right)^{1/2}$$

Avec $N_O^{(s)}$ la concentration de l'oxygène à la surface, D_O le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le substrat, D_{Al} le coefficient de diffusion de l'aluminium vers la surface du substrat, $g_{Al_2O_3}$ la fraction volumique de l'oxyde et $\nu=3$ pour l'alumine.

Dans le cas de l'oxydation d'un alliage NiAl à 1200°C, à la pression d'équilibre Ni/NiO, l'application du premier critère mène à une valeur de $N_{Al}^{(0)}$ de 0,02 et le deuxième critère conduit à une valeur de 0,11 [Young '08]. Le second critère semble plus proche des résultats expérimentaux qui trouve des valeurs de $N_{Al}^{(0)}$ de 0,06 et 0,13. Expérimentalement, les résultats d'oxydations menées sur les alliages binaires Ni-Al ont été regroupés par Pettit [Pettit '67] sur une carte d'oxydation, figure VI-3. Cette carte représente la nature des oxydes formés en fonction de la température et du pourcentage d'aluminium sous 0,1 atm d'oxygène pur.

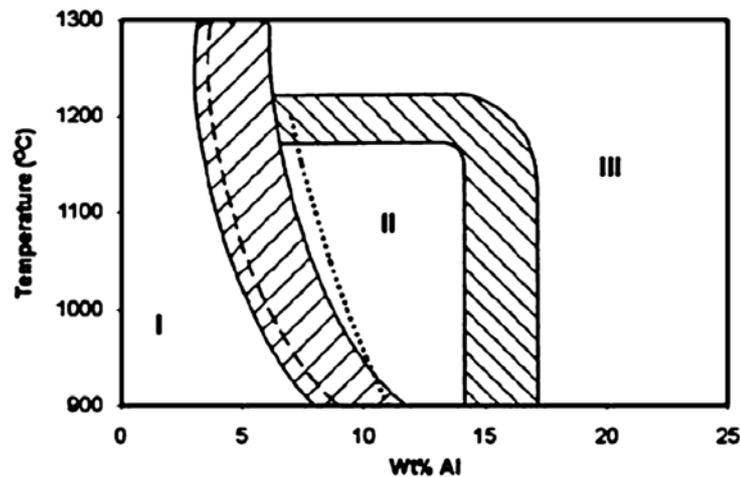


figure VI-3 : Carte d'oxydation d'alliages binaire Ni-Al [Pettit '67]

Trois parties distinctes sont observables :

- Partie I : alliages développant une couche externe de NiO et des précipités internes d'alumine et de spinelle NiAl_2O_4 .
- Partie II : alliages formant dans un premier temps une couche d'alumine discontinue puis une couche de NiO et de spinelles.
- Partie III : alliages formant une couche d'alumine continue.

Les trois parties sont séparées par des zones de transition importantes. Ceci est notamment dû aux variations impliquées par les traitements préalables aux essais d'oxydation, comme l'état de surface par exemple.

Sur ce graphique, il est possible d'observer le pourcentage d'aluminium minimum pour obtenir de l'alumine en surface : il est de 5 % massique (soit 10% at) à 1100°C pour une couche discontinue. Ce pourcentage peut être diminué par l'ajout d'un troisième élément à l'alliage. Mis en évidence par C. Wagner dans les années 60 [Wagner '65], cet effet dit « effet du troisième élément » (« third element effect ») est décrit ci-après.

« Third-element effect » [Young '08] :

Si un alliage binaire, dont l'élément minoritaire forme l'oxyde le plus stable, forme une couche superficielle de l'élément le plus abondant, alors le deuxième élément va s'oxyder par oxydation interne puisque la pression partielle d'oxygène à la surface couche d'oxyde/substrat sera assez élevée pour permettre la migration de l'oxygène dans le matériau. Afin de limiter cette oxydation interne néfaste, une des possibilités consiste à ajouter dans l'alliage un troisième élément dont la stabilité de l'oxyde est comprise entre les deux oxydes de l'alliage initial. En optimisant la quantité du troisième élément, il est possible d'obtenir une couche d'oxyde de ce dernier en surface de l'alliage. La pression partielle d'oxygène sous l'oxyde sera alors imposée par ce nouveau couple M/MO_x et donc plus faible que dans le cas précédent. Ainsi la diffusion d'oxygène dans le matériau sera fortement réduite et la diffusion de l'élément minoritaire vers la surface du matériau sera rendue possible (en accord avec l'équation 6). C'est ainsi que pourra se former, après un régime transitoire, une couche d'alumine continue pour des taux d'aluminium inférieurs à la limite basse prédite par la carte d'oxydation de Pettit (figure VI-3). Comme le présente la figure VI-4 regroupant les valeurs expérimentales [Giggins '71] et les valeurs calculées [Smeltzer '78] le chrome peut jouer le rôle de troisième élément dans le ternaire Ni-Cr-Al, permettant ainsi la formation d'une couche d'alumine pour des taux d'aluminium inférieurs à ceux nécessaires pour le binaire Ni-Al.

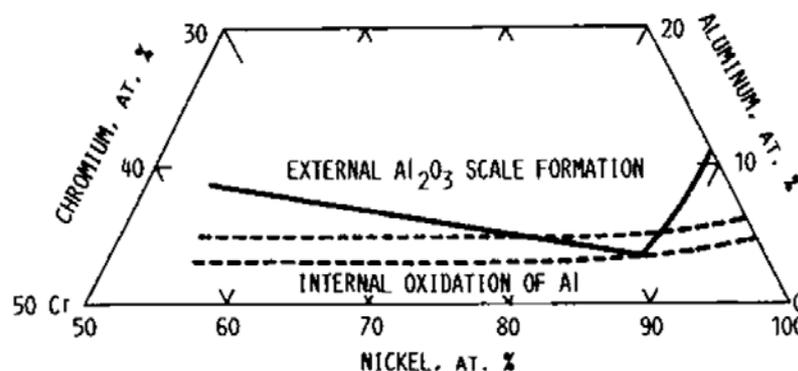


figure VI-4 : Cartes d'oxydations du ternaire Ni-Cr-Al à 1200°C issue de [Young '08] avec les lignes continues mesurées [Giggins '71] et les lignes pointillées calculées [Smeltzer '78]

De la même façon le silicium peut être utilisé comme troisième élément dans l'élaboration de sous couche [Rigney '03] ou de superalliage base nickel pour garantir la formation d'une couche d'alumine.

4. Influence du platine en oxydation

L'effet bénéfique du platine en oxydation est connu. Plusieurs mécanismes ont été proposés.

Pour les sous-couche β -(Ni,Pt)Al, l'hypothèse d'une augmentation du coefficient de diffusion de l'aluminium en présence de platine [Bouchet '03] a été avancée. Mais une explication alternative a permis d'expliquer l'augmentation du flux d'aluminium vers la surface de l'alliage lorsqu'une couche de platine est déposée sur un alliage. Cette explication a été donnée par Gleeson et al. [Gleeson '04] pour les sous-couches γ - γ' . Il s'agit de la diminution de l'activité de l'aluminium en présence du platine. Cet effet a été ensuite mesuré par Copland pour les compositions β [Copland '05] et γ' [Copland '07a]. À 1240°C, l'activité de l'aluminium dans γ' , avec $x_{Al} = 0,24$, passe de 1.10^{-4} à $1,7.10^{-5}$ pour une fraction molaire de platine passant de 0,2 à 0,25. Par contre l'activité du nickel reste stable. Le coefficient a_{Al}^2/a_{Ni}^3 défini dans la partie VI.A3 diminue. Ce pourrait donc être une explication de l'importance du régime transitoire lors de l'ajout de platine. Par contre la diminution de l'activité de l'aluminium favorise la remontée de l'aluminium du superalliage vers le revêtement. Ainsi l'aluminium peut remonter son gradient de composition, phénomène connu sous le terme de « uphill diffusion » [Gleeson '04, Hayashi '05b]. Cet effet, très favorable puisqu'il limite l'apparition d'une zone appauvrie en aluminium sous l'oxyde, n'est observable dans les γ - γ' qu'à partir d'un taux de platine proche de 15 % at. [Gleeson '04]. Ainsi, avec un taux de platine suffisant, il est possible d'obtenir un alliage γ - γ' modifié platine qui présente un taux d'aluminium constant dans le temps en oxydation. C'est ce que vérifie Zhang et al. [Zhang '08] en mesurant des taux d'aluminium en surface très proches pour des temps d'oxydation différents : 0, 100 et 1000h. La remontée de l'aluminium contre son gradient de composition a aussi été observée dans une sous-couche NiCoCrAlYTaNi modifiée Pt par Raffaitin [Raffaitin '07], et [Vande Put '10] où la formation de martensite est observée en surface du revêtement MCrAlY.

De plus, dans γ' , le platine ségrège aux surfaces libres (100), (110) et (111) [Qin '07] sur le réseau du nickel [Jiang '06a]. Il en résulte donc une baisse de [Ni] en surface (à [Al] constante) entraînant une baisse de l'activité du nickel ce qui favoriserait la formation d'alumine [Jiang '07]. Ceci se vérifie avec la carte d'oxydation après 100h à 1150°C proposée par Gleeson et al [Gleeson '09] représentée en figure VI-5. En effet le fait que le platine favorise la formation d'une couche d'alumine γ apparait. La formation de cet oxyde a lieu pour des teneurs en aluminium sensiblement inférieures ($\sim 10\%$ at) à celles nécessaires pour former de l'alumine sur un binaire Ni-Al ($\sim 32\%$ at).

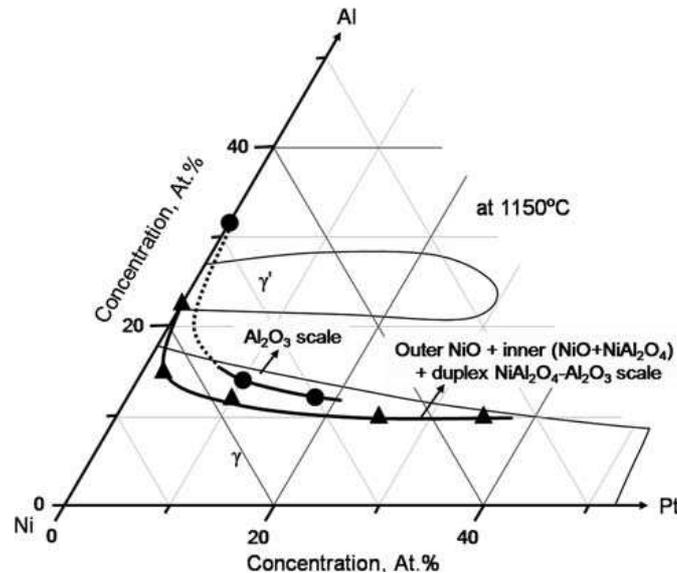


figure VI-5 : Carte d'oxydation 100h à 1150°C du ternaire NiAlPt [Gleeson '09]

Il est important de noter que sans l'ajout de platine un revêtement γ - γ' n'est pas un aluminiformeur exclusif et ne peut donc pas être considéré pour l'application barrière thermique.

En plus de favoriser l'oxydation sélective de l'aluminium, le platine influence aussi l'adhérence de la couche d'oxyde. Cette amélioration est observée avec [Monceau '01] ou sans couche céramique [Zhang '99]. Des tentatives de remplacement du platine, notamment pour empêcher la formation de la phase PtAl_2 [Lamesle '95], ont montré que l'ajout de palladium à la place du platine ne semble pas déclencher cet effet de renforcement de l'adhérence de la couche d'oxyde [Monceau '01].

Les mécanismes mis en avant pour expliquer l'effet bénéfique du platine sur l'adhérence de l'alumine sont :

- La formation de pegs [Felten '76] fonctionnant comme des points d'ancrage pour la couche d'oxyde.
- La limitation, voir l'absence de pores de type Kirkendall [Vialas '06] en présence de platine [Zhang '01, Cadoret '04b]
- Une limitation des effets néfastes du soufre [Haynes '99], bien que le taux de soufre en surface soit plus important avec l'ajout de platine [Haynes '02]. Sur la figure VI-6 issue de [Hou '09] l'adhérence du Ni-22Al +(Pt, Cr, Hf) est supérieure à celle du Ni-22Al alors que la concentration en soufre de ce dernier est inférieure. De même l'adhérence du Ni-22Al + Pt est bien meilleure que le Ni-22Al alors que les taux de soufre sont proches.

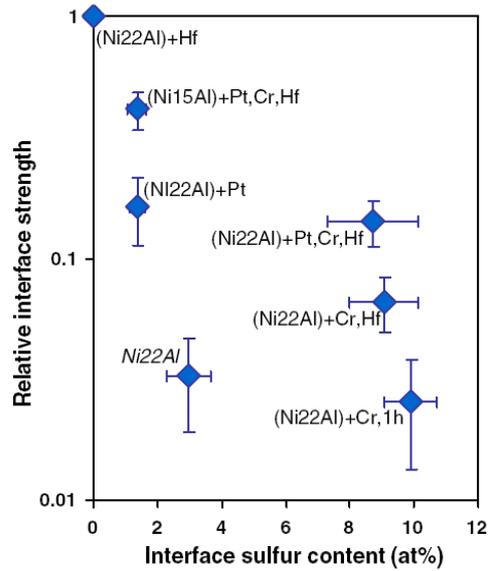


figure VI-6 : Représentation de l'adhérence de l'interface en fonction du taux de soufre [Hou '09]

Le platine est donc un élément hautement bénéfique pour sa capacité à promouvoir la formation d'alumine mais aussi pour son influence sur la résistance à l'écaillage. L'évolution du taux de platine à la surface du revêtement, induite par la diffusion du platine dans le superalliage, impacte donc directement la durée de vie de la pièce. Pour évaluer la diffusion du platine dans le superalliage, la figure suivante rassemble les coefficients de diffusion du platine dans les phases β , γ' et γ .

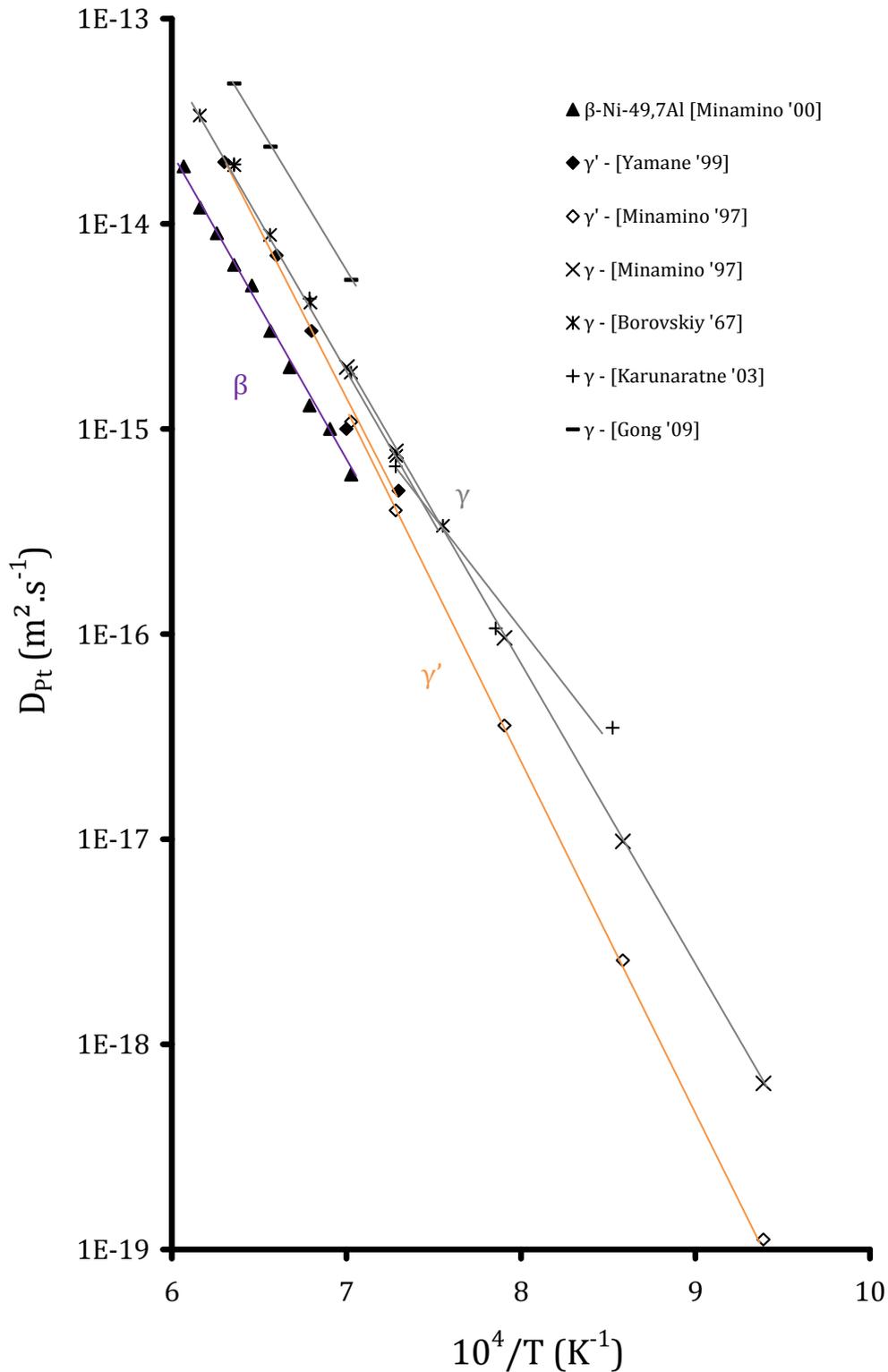


figure VI-7 : Coefficients de diffusion du platine dans les phases β [Minamino '00] γ' [Minamino '97, Yamane '99] γ [Borovski '67, Minamino '97, Karunaratne '03, Gong '09]

Pour les trois phases considérées, le coefficient de diffusion du platine le plus important est celui de la phase γ . Ces résultats doivent néanmoins être relativisés, puisque les couples de diffusion sont des matériaux modèles ne contenant pas les éléments

d'addition que l'on peut trouver dans les superalliages à base de nickel, et qui sont plus ou moins solubles dans les différentes phases.

5. Influence du substrat

Le choix du substrat est crucial puisque certains des éléments du substrat vont diffuser dans la couche de liaison et affecter le comportement en oxydation. Les pollutions présentes lors de l'élaboration des superalliages vont elles aussi intervenir sur la durée de vie. Le soufre présent dans le superalliage, par exemple, baisse dramatiquement la durée de vie en oxydation [Haynes '02] en diffusant du superalliage dans le revêtement par les joints de grains [Molins '06].

a) *Eléments du superalliage*

La figure VI-8 [Wu '08] met en exergue le couplage superalliage-revêtement puisque trois revêtements commerciaux ont été déposés sur différents substrats en prenant garde d'avoir des taux de contaminations en soufre et en carbone proches d'un échantillon à l'autre. Dans cette figure le revêtement LCBC « Low Cost Bond Coating » est un revêtement commercial présentant les phases γ - γ' , obtenus par électrodéposition de 10 μm de platine suivie d'un recuit de diffusion. L'hétérogénéité des résultats d'oxydation cyclique provient donc uniquement des éléments constitutifs du superalliage.

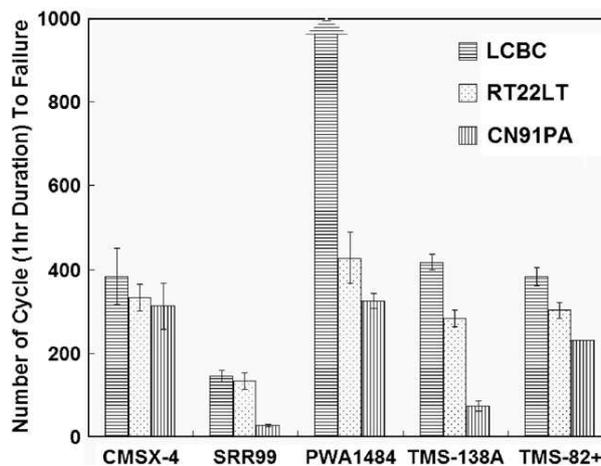


figure VI-8 : Durée de vie de différents couples superalliages-revêtements en cyclage thermique à 1135°C [Wu '08]

L'effet de l'incorporation de ces éléments dans la sous couche est présenté maintenant :

Le titane est un élément donnant lieu à une diminution de la durée de vie d'un revêtement TBC. En effet ce dernier diffuse du substrat vers la couche extérieure du revêtement et forme des oxydes riches en titane. Ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de croissance [Pint '00, Littner '03] et des contraintes de croissance dans la couche d'oxyde [Liu '01]. La concentration en titane du superalliage influencera donc directement la tenue en oxydation de la sous couche.

Le **tantale** permet de limiter l'effet négatif du **titane** en formant assez facilement des carbures (Ta,Ti)C, empêchant ainsi ce dernier de diffuser à la surface du revêtement [Mevrel '89]. Ceci a été appliqué aux revêtements NiCoCrAlYT_a sur des alliages riches en titane comme l'AM3. Mais en l'absence de carbone, le tantale s'associe au titane dans des oxydes rutilé qui perturbent la couche d'alumine puisqu'ils ont des coefficients de dilatation différents. De plus les oxydes rutilé entraînent une variation de volume importante par rapport au métal consommé [Vialas '07].

Les éléments réfractaires ajoutés au superalliage pour en augmenter les propriétés mécaniques comme le **rhénium**, le **molybdène** ou le **tungstène** peuvent former des phases fragiles connues sous le nom de TCP (« Topologically Closed Packed »)[Caron '99], mais cela n'est pas observé avec des revêtements γ - γ' .

Le **chrome** va permettre une résistance à la corrosion à chaud [Meier '89] et, s'il est présent en quantité suffisante, conduire à l'oxydation préférentielle de l'**aluminium** (« third element effect » VI.A3), diffusant du superalliage dans la couche de liaison.

À des concentrations plus faibles, la présence d'éléments réactifs dans le substrat peut conduire à l'amélioration de la tenue en oxydation (VI.A6) ou avoir un effet négatif si la concentration est trop importante. Ce phénomène est connu sous le terme d'« overdoping » et observé par Haynes et al.[Haynes '07].

b) Cas du soufre

Le soufre est un élément particulièrement néfaste puisqu'il va ségréger à l'interface métal/oxyde [Hou '92] et diminuer l'adhérence de l'oxyde, provoquant ainsi un écaillage prématuré de la couche d'oxyde [Funkenbusch '85].

Plus précisément, la ségrégation du soufre va dépendre de la température et de la quantité initiale de soufre [Smialek '94]. Cette dernière est directement liée à la concentration mais aussi à l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi la figure VI-9, présentant les travaux de Sarioglu et al. [Sarioglu '97] illustre bien l'importance de la quantité initiale de soufre, puisque le fait d'avoir des alliages bas soufre améliore grandement la tenue en oxydation cyclique. De la même façon, avoir des échantillons plus fins à concentration en soufre identique entraîne une amélioration de la tenue en oxydation.

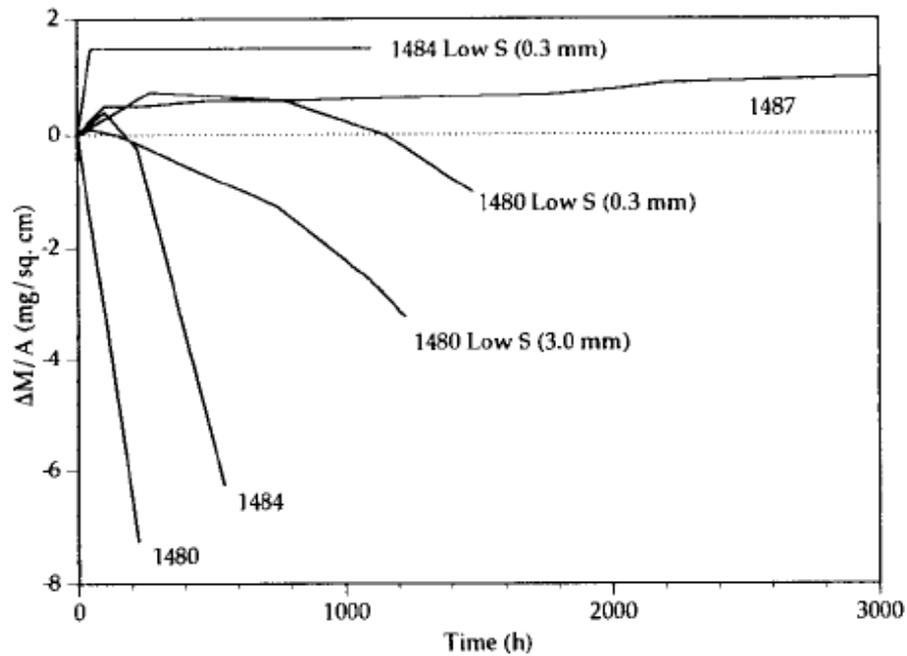


figure VI-9 : Evolution du gain de masse d'échantillons de superalliages à base de nickel présentant des quantités initiales de soufre différentes lors d'oxydation cyclique à 1100°C sous air [Sarioglu '97]

Pour obtenir un ordre de grandeur de la quantité de soufre maximale acceptable dans un échantillon sans mettre en péril l'adhérence de la couche d'oxyde, Smialek et al. [Smialek '94] ont réalisé une « carte d'adhérence », figure VI-10, en oxydation cyclique à des températures entre 1100°C et 1150°C. Ainsi en représentant $[S] = f(\text{épaisseur échantillon})$ il semble que l'adhérence de la couche d'oxyde soit préservée lorsque la quantité globale de soufre présente initialement dans l'échantillon ne permet pas la ségrégation d'une monocouche atomique saturée. Cette quantité limite est représentée par une droite noire sur la figure VI-10.

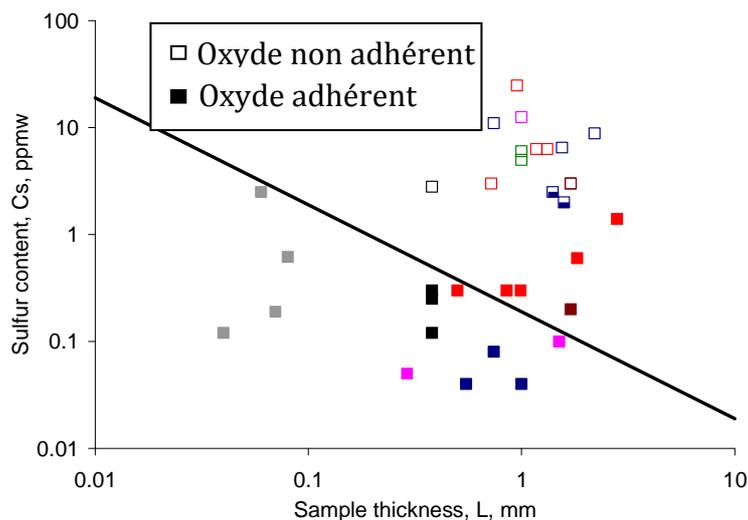


figure VI-10 : Carte d'adhérence [Smialek '94] reliant l'épaisseur de l'échantillon à la concentration en soufre dans les superalliages (en rouge [Smialek '94], en bleu [Tubbs '89], en rose [Stasik '94], en marron [Schaeffer '95], en vert [McVay '92], en gris [Smialek '91])

La dispersion des résultats peut provenir d'une répartition non uniforme du soufre comme c'est le cas dans les systèmes TBC [Gheno '10], ou de taux d'éléments réactifs légèrement différents. En outre, les moyens de préparation et donc les concentrations en polluants ou en éléments réactifs peuvent être différents et engendrer une dispersion des résultats. Cependant, l'analyse de Smialek (figure VI-10) donne bien un aperçu du taux de soufre tolérable dans un échantillon. Ce taux étant très faible, des traitements thermiques ont été imaginés pour diminuer le taux de soufre d'un échantillon. Initialement les travaux de Lees ont montré qu'un recuit sous H_2 améliorait l'adhérence de la couche de chromine développée sur du chrome lors d'un essai d'oxydation isotherme [Lees '87]. Puis Smialek a publié de nombreux articles pour adapter un traitement thermique pour les aluminofORMEURS [Smialek '91, Smialek '94, Hou '95, Smialek '95]. L'article le plus récent préconise un recuit de 100h à 1200°C sous 1 atm de H_2 pour diminuer le taux de soufre dans les superalliages [Smialek '01]. Expérimentalement, Tubbs et al. appliquent ce recuit à du PWA 1480 monocristallin de 0.8 mm d'épaisseur et voit évoluer le taux de soufre de 8.8 à 0.008 ppm pds [Tubbs '89]. Une autre méthode consiste à faire des cycles successifs d'oxydation polissage de l'oxyde pour éliminer au fur et à mesure le soufre ségrégant à la surface [Smialek '91]. Enfin, la première solution consiste à diminuer le taux de soufre dès l'élaboration du matériau, par une sélection des matières premières et un ajustement des traitements en phase liquide.

c) Cas du carbone

Le carbone, à l'instar du soufre, pourrait avoir un effet négatif prononcé sur la tenue en oxydation. Cet effet, encore peu documenté dans la littérature, viendrait de la fragilisation par le carbone de l'intermétallique NiAl. Cette fragilisation peut conduire à une fissuration, observée au CIRIMAT [Monceau '09] suite à une élaboration par SPS (Spark Plasma Sintering) pendant laquelle une zone de l'échantillon n'avait pas été protégée de la carburation. De plus la présence de carbone peut permettre la précipitation de carbures de titane et de tantale particulièrement stables qui se retrouvent sur certains échantillons en fin de vie. En concentration moindre le carbone influe sur l'oxydation en immobilisant des éléments bénéfiques tels que les RE [Tolpygo '08].

6. Les éléments réactifs

Afin d'améliorer le comportement du système TBC en oxydation, il est possible d'ajouter des éléments réactifs, soit directement dans la couche de liaison, soit dans le superalliage pour qu'ils diffusent dans la couche de liaison. Ces éléments, ajoutés en faibles quantités (de l'ordre de quelques centaines de ppm atomique), permettent un ralentissement de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde mais aussi un renforcement de l'adhérence de la couche d'oxyde sur le substrat. Les plus courants sont le hafnium, le zirconium, le lanthane et l'yttrium. Cet effet des éléments réactifs a été découvert et breveté en 1937 par Griffiths et Pfeil sur des alliages à base de nickel [Griffiths '37]. L'influence du zirconium sur l'oxydation d'alliages Ni-Al a été observée par Smialek (Ni-Al-Cr) [Smialek '87] et Barrett (β -NiAl) [Barrett '88] à la fin des

années 80. Avec l'amélioration des techniques d'analyses, de nombreuses recherches ont eu lieu depuis pour clarifier les mécanismes d'action des éléments réactifs et plusieurs revues synthétisent ces travaux [Whittle '80, Pint '96, Pint '01].

a) Influence des éléments réactifs

Les points clés de l'intervention d'un élément réactif sont répertoriés maintenant.

La formation de protusions (« pegs ») d'oxydes d'éléments réactifs à l'interface revêtement TGO. La formation de ces « pegs » nécessite une quantité de matière relativement importante comparée aux taux d'ajouts d'éléments réactifs standards [Lau '03]. Cette formation de pegs a longtemps été considérée comme largement positive, car améliorant l'accroche mécanique de la couche d'oxyde [Whittle '80]. Plus récemment des résultats remettant en cause cet effet positif ont été publiés [Fisher '98], Vande Put et al. [Vande Put '08] ont par exemple observé une influence négative des « pegs », augmentant les défauts de surface dans un revêtement MCrAlY. Pint remarque, dans sa revue consacrée aux éléments réactifs, que la durée de vie en oxydation augmente lorsque la concentration en RE, et donc en pegs, diminue [Pint '01]. La limite entre la présence de « pegs » assurant l'accroche mécanique et l'oxydation interne caractéristique de l'overdoping est donc assez floue.

La prévention de la croissance de pores [Grabke '95]. L'apparition de ces pores lors de l'oxydation de β -NiAl est généralement attribuée à un mécanisme de coalescence de lacunes sous la couche d'alumine à cause de la différence des coefficients de diffusion de l'aluminium et du nickel dans l'intermétallique γ '-Ni₃Al et β -NiAl (effet Kirkendall). Les éléments réactifs infléchiraient donc cette réaction en offrant des sites alternatifs à la coalescence des lacunes bloquant ainsi le cheminement des lacunes vers l'interface. Une alternative à ce schéma réactionnel serait que les éléments réactifs réagissent avec le soufre qui lui-même est connu comme activateur de la formation de pores. Une troisième explication est cohérente avec les observations de Rivoaland [Rivoaland '03] et Cadoret [Cadoret '04a] qui relie la formation des pores à l'injection de lacunes provoquée par la croissance cationique des alumines de transition pendant le régime transitoire d'oxydation, et avec les observations de Oquab et al. [Oquab '01] qui montrent que les pores se forment pendant le chauffage et les tout premiers instants de l'oxydation. En effet, les éléments réactifs sont connus pour fortement diminuer la partie cationique de la croissance des couches d'oxydes [Pint '01].

La réduction de la croissance de la couche d'alumine qui serait due à la ségrégation d'éléments réactifs aux joints de grains. Cette ségrégation de hafnium est analysée aux joints de grains de l'alumine formée sur un alliage NiCoCrAlYHfSi étudiée par Unocic et al. [Unocic '10] et présentée sur la figure VI-11.

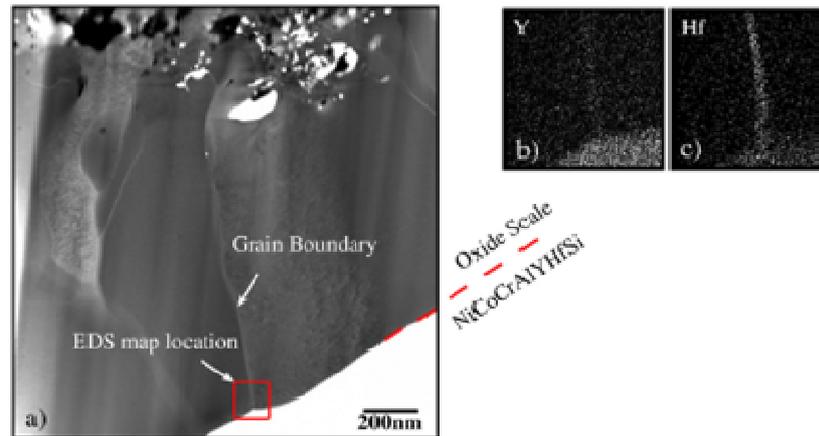


figure VI-11 : a) Image HAADF STEM d'un oxyde formé sur un revêtement NiCoCrAlYHfSi après 100h à 1100°C. Carte EDS élémentaire des éléments b) Y et c) Hf [Unocic '10]

Le mécanisme n'est pas instantané puisque lors des premiers instants à haute température, l'élément réactif n'a pas d'influence notable sur la microstructure et la cinétique de croissance de l'oxyde. Il semble cependant retarder la transformation des alumines de transition en alumine α [Limarga '04]. Mais, une fois le régime transitoire dépassé, l'alumine formée en présence de hafnium présente des grains plus petits, une densité supérieure [Kartono '08] et elle ne présente pas d'oxydes à croissance rapide de type « whiskers » comme l'illustre la figure VI-12, issue de [Pint '98]. De plus la cinétique de croissance est divisée, toujours dans le cas d'un ajout de hafnium, par un facteur 10 [Pint '98]. Une explication serait que les atomes ayant ségrégué aux joints de grains ralentissent la diffusion des cations vers l'extérieur [Przybylski '88, Cotell '90].

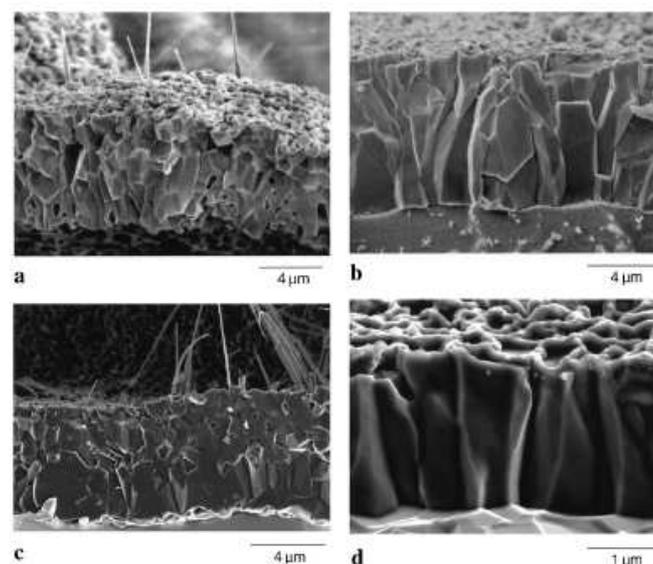


figure VI-12 : Images MEB d'alumines α formées à 1200°C sur (a) β -NiAl après 200h (b) β -NiAl +Zr après 500h (c) PtAl après 100h et (d) NiPtAl+Hf après 100h [Pint '98]

Dernièrement, une étude des premiers temps de l'oxydation de revêtements γ - γ' de composition Ni-22Al-30Pt en at%, avec éventuellement du hafnium (0,5 at%) a été

publiée par Hayashi et al.[Hayashi '09]. Ces auteurs retrouvent les résultats exposés précédemment à savoir :

- Un comportement identique lors de la montée en température entre un échantillon dopé et un échantillon non dopé.
- Un retard, pour l'échantillon dopé, de la transformation des alumines de transition en alumine α qui entrainerait une augmentation de la fraction de joints de grains du TGO et donc une croissance plus rapide lors du régime transitoire.
- Une ségrégation aux joints de grains qui ralentirait considérablement la diffusion le long de ces chemins préférentiels. Ainsi, même si l'alumine α finalement formée a des grains plus petits, et donc une fraction de joints de grains plus importante, la cinétique de croissance globale est inférieure à celle d'un échantillon non dopé avec des grains plus grands.

Ces idées sont reprises dans le schéma réactionnel, reporté en figure VI-13, comparant un échantillon dopé au hafnium et un échantillon non dopé.

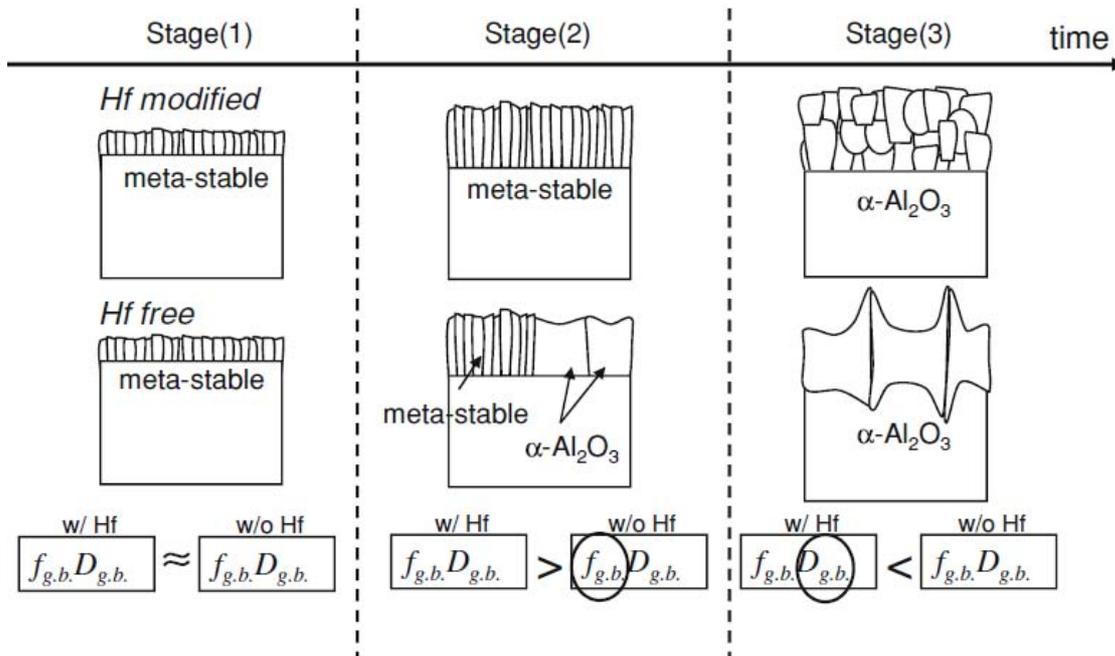


figure VI-13 : Mécanisme réactionnel lors des premiers instants de l'oxydation d'un échantillon dopé au hafnium et du même échantillon non dopé [Hayashi '09]

Le piégeage du soufre [Funkenbusch '85, Mendis '06] et/ou du carbone [Bennett '06] en formant des carbures ou des sulfures d'éléments réactifs. Ainsi ces éléments nocifs ne remontent pas à la surface métal/oxyde où ils diminuent l'adhérence de la couche d'oxyde. La capacité d'un élément réactif à piéger le carbone ou le soufre est évaluée dans [Bennett '06] en utilisant un modèle atomistique macroscopique pour calculer l'enthalpie de réaction de S ou C entouré du RE. Les meilleurs piégeurs de soufre sont : Y, Li, Ca, La et pour le carbone : Zr, Hf. La figure suivante, issue de [Bennett '06] présente les enthalpies d'interaction calculées entre un élément X et a) du soufre ou b) du carbone.

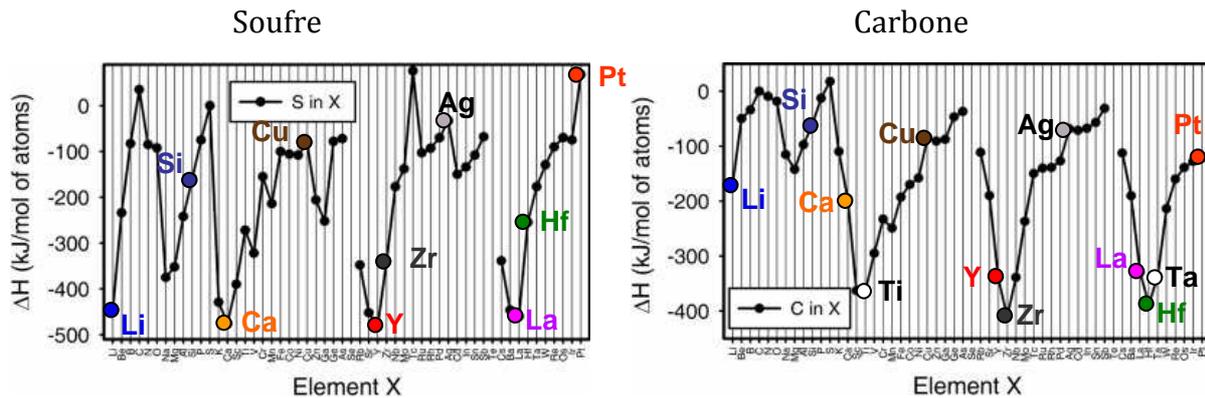


figure VI-14 : Enthalpie d'interaction entre un élément X et a) le soufre b) le carbone [Bennett '06]

Ces résultats sont confirmés pour les éléments hafnium, yttrium et zirconium par des calculs thermodynamiques effectués avec HSC 7.0 [Outotec '09] présentés en annexe. En prenant en compte à la fois le soufre et le carbone il apparaît qu'un dopage combiné Hf ou Zr et Y semble être la meilleure option pour empêcher l'action néfaste du soufre et du carbone [Pint '03b].

L'amélioration de l'adhésion du TGO. Cette dernière a été évaluée par Bennett et Sloof [Bennett '06]. Pour cela une interface est modélisée et le calcul du travail d'adhésion se fait en tenant compte des énergies de surface et des interactions atomiques. Ainsi le travail d'adhésion de l'interface β -NiAl/ α -Al₂O₃ est estimé à 4.8 J/m². Pour déterminer l'influence d'un élément réactif les auteurs s'appuient sur l'hypothèse que les éléments réactifs ségrègent rapidement aux surfaces libres. Ils modélisent donc une couche monoatomique de l'élément réactif intercalée entre la sous couche et le TGO. Ainsi les travaux d'adhésion du β -NiAl/RE et RE/ α -Al₂O₃ sont comparés au système β -NiAl/ α -Al₂O₃. De cette manière, les auteurs concluent que le hafnium et le zirconium améliorent l'adhésion tandis que l'yttrium n'influence pas l'adhésion. L'effet bénéfique du hafnium ségrégé à l'interface alumine/Ni sur le travail d'adhérence du TGO a aussi été montré par Carling et Carter [Carling '07] en utilisant la Density Fonctionnal Theory (DFT). L'hypothèse de la ségrégation aux surfaces libres de l'élément réactif a été vérifiée expérimentalement par Hamadi et al. [Hamadi '08] dans le cas du zirconium dans un revêtement β -NiAl.

L'ensemble de ces mécanismes conduit à une nette amélioration de la tenue en oxydation cyclique des alliages alumino-formeurs. Sur la figure VI-15 il apparaît que l'élément réactif agit à la fois en diminuant la cinétique de croissance et en augmentant l'adhérence du TGO [Pivin '80].

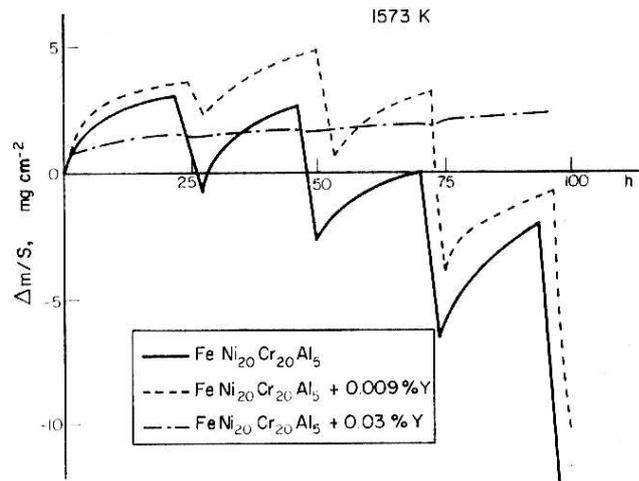


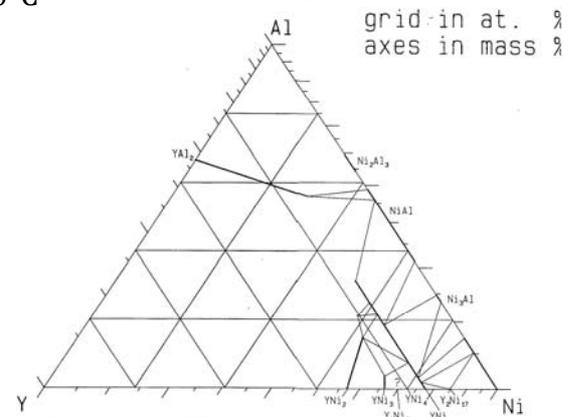
figure VI-15 : Variation de masse nette en fonction du temps (thermogravimétrie cyclique) pour des alliages FeNiCrAl dopé ou non à l'yttrium en oxydation cyclique sous air à 1300°C [Pivin '80]

b) Concentration adéquate des éléments réactifs

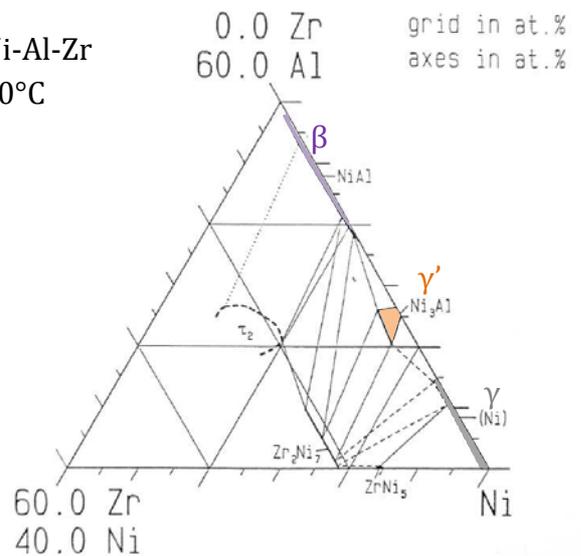
L'ajout d'éléments réactifs améliore donc considérablement le comportement en oxydation des revêtements barrière thermique. Par contre en cas de « surdopage » en éléments réactifs, l'effet inverse se produit : l'élément réactif peut subir une oxydation interne puisque son oxyde est plus stable que l'alumine. Cela peut accélérer la dégradation du système. Ce phénomène est connu sous le nom d'« over-doping » [Choquet '87]. Pour l'élaboration d'une sous couche efficace, il faut donc évaluer la concentration maximale en éléments réactifs intégrable dans le revêtement. Cette concentration est très faible, entre la limite de solubilité dans β et la limite de solubilité dans γ' . Les solubilités des éléments zirconium, hafnium et yttrium dans la phase γ' -Ni₃Al sont observables sur les diagrammes ternaires de la figure VI-16 [Petzow '93]. Les limites de solubilité des éléments réactifs sont de plusieurs pourcents à hautes températures pour le hafnium et le zirconium.

Cette figure illustre aussi un des avantages des sous couches γ - γ' qui permettent d'incorporer plus d'éléments réactifs (Zr, Hf) que les sous couches β . De plus l'ajout de platine peut permettre de rajouter des éléments réactifs en plus grandes quantités, comme cela a été montré par Glesson et al. [Izumi '07] dans le cas d'un γ - γ' modifié platine dopé au hafnium. En effet la figure VI-17 issue de l'article [Izumi '07] montre que l'oxydation interne du hafnium est moindre lorsque le taux de platine est élevé.

a) Ni-Al-Y
1000°C



b) Ni-Al-Zr
1100°C



c) Ni-Al-Hf
1000°C

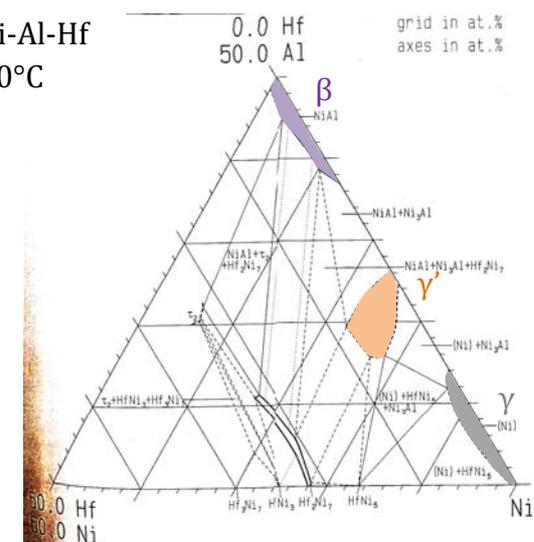


figure VI-16 : Diagrammes de phases ternaires Ni-Al-RE [Petzow '93]

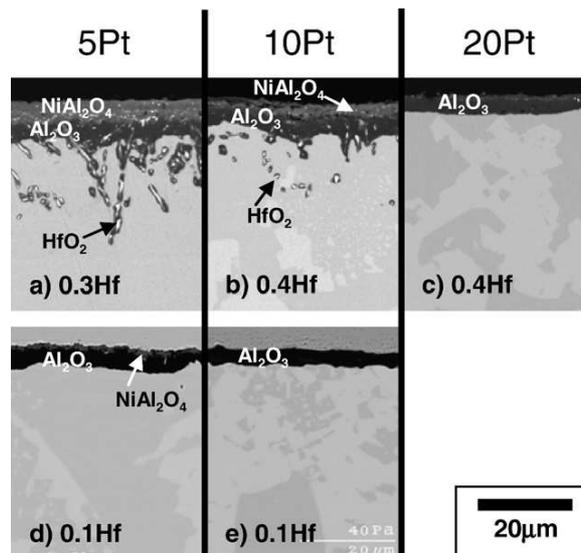


figure VI-17 : Images MEB de coupes transverses d'alliages γ - γ' contenant 20%at d'Al après 500 cycles d'une heure à 1150°C sous air (a) Ni-20Al-5Pt-0.3Hf; (b) Ni-20Al-10Pt-0.4Hf; (c) Ni-20Al-20Pt-0.4Hf ;(d) Ni-20Al-5Pt-0.1Hf; et (e) Ni-20Al-10Pt-0.1Hf. [Izumi '07]

Afin de prévoir au mieux la quantité d'éléments réactifs à incorporer il faut aussi prendre en compte les interactions avec les autres éléments traces comme le soufre et le carbone. En effet, l'yttrium par exemple, forme un sulfure très stable, donc la quantité d'yttrium réagissant avec le soufre ne ségrégera pas à l'interface métal/oxyde ou dans les joints de grains de l'oxyde. La quantité effectivement présente pour limiter la cinétique d'oxydation sera donc moindre. Le tableau 6 récapitule les espèces les plus stables entre 0 et 1100°C, calculées avec HSC.

Sulfures	Carbures	↑ Stabilité pour une mole de S ou de C
YS	ZrC ₄	
Zr ₂ S ₃	HfC	
HfS ₂		

tableau 6 : Stabilité des sulfures et des carbures entre 0 et 1100°C

Il apparaît que pour les systèmes testés dans cette étude, les carbures les plus stables seront les carbures de zirconium et de hafnium et le sulfure le plus stable sera le sulfure d'yttrium. Au vu du tableau 6, il peut être intéressant de réaliser un co-dopage pour limiter l'effet néfaste à la fois du soufre et du carbone. Ce résultat s'observe sur la figure VI-17 où l'alliage dopé à la fois au hafnium et à l'yttrium se comporte mieux que les alliages avec un seul élément réactif [Pint '03a].

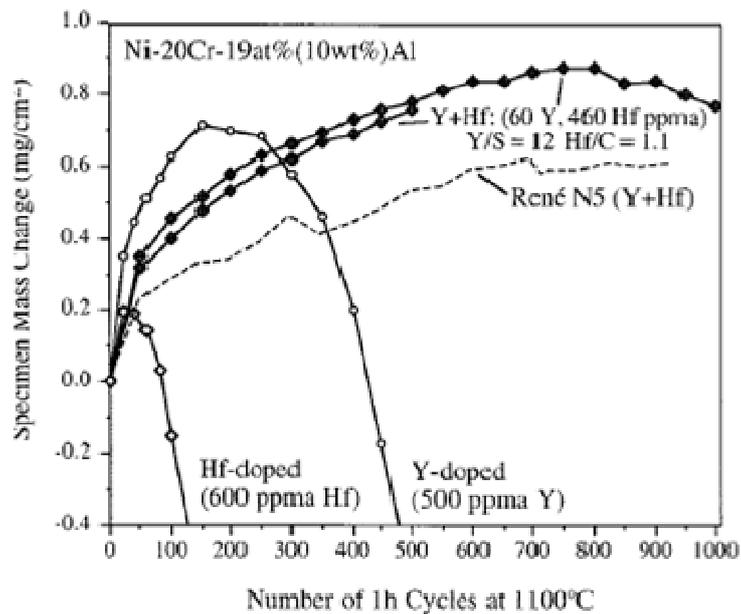
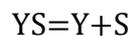


Figure VI-18 : Courbes de gains de masse pour différents alliages dopés avec un ou deux éléments réactifs [Pint '03a]

Pint et al. ont utilisé un moyen rapide pour obtenir la quantité d'éléments réactifs encore disponibles pour ségréger à l'interface. Il s'agit de prendre en compte les grandeurs Y/S , Hf/C et $4*Zr/C$. Pour obtenir une meilleure approximation de cette quantité Meier et al. [Meier '95] ont proposé une approche thermodynamique s'appuyant sur la réaction de dissociation du sulfure d'yttrium :

équation 7



À l'équilibre, la constante de réaction, K_{sp} , est égale à :

équation 8

$$K_{sp}=[C_{Y,r}].[C_{S,r}]$$

Avec $[C_{Y,r}]$ et $[C_{S,r}]$ les concentrations résiduelles respectivement en yttrium et en soufre. Ces concentrations sont égales à la différence entre la concentration initiale de l'élément dans le matériau et la concentration du même élément piégé dans les sulfures d'yttrium :

équation 9

$$[C_{i,r}]=[C_i^{(0)}]-[C_i^{(YS)}]$$

Avec $i=S$ ou Y . En faisant l'hypothèse d'un sulfure d'yttrium équimolaire ($[C_Y^{YS}]\approx[C_S^{YS}]$), il est possible de calculer les concentrations résiduelles en Y et S à partir de la constante K_{sp} de la réaction de dissociation estimée à 7.10^{-10} à $1150^\circ C$ [Meier '95]. La réaction de formation du sulfure peut donc être considérée comme totale, validant ainsi l'utilisation de la grandeur Y/S pour juger de la quantité d'yttrium à incorporer.

Ainsi le dosage des ajouts en éléments réactifs doit être fait de manière assez fine pour pouvoir piéger les différentes pollutions, S et C principalement, sans pour autant présenter des phénomènes de surdopage.

7. Les éléments argent, cuivre et or

Théoriquement, le principal inconvénient du revêtement $\gamma\text{-}\gamma'$ modifié platine par rapport au revêtement β vient de son taux plus faible en aluminium. Ce manque d'aluminium peut être un critère de fin de vie de la pièce revêtue [Vialas '04]. C'est pour se prémunir contre cette « faiblesse » que les revêtements $\gamma\text{-}\gamma'$ sont modifiés par l'ajout de platine dont l'effet positif a été discuté dans la partie VI.A4. Néanmoins, lors de l'oxydation, le platine diffuse dans le superalliage, ce qui limite son action dans le temps. Dans une optique de très longue durée de vie, il est donc intéressant d'augmenter le taux d'aluminium par un autre moyen. Pour ce faire, une possibilité est de rajouter dans le revêtement des éléments plus γ' -gènes que β -gènes, ce qui augmente finalement la quantité d'aluminium potentiellement ajoutée, sans pour autant former les phases β -NiAl ou la martensite. Suivant ce raisonnement Boidot et al. [Boidot '09b] ont déposé un brevet sur des compositions de revêtements $\gamma\text{-}\gamma'$ modifiés platine contenant entre autres un ou plusieurs des éléments suivants : argent, cuivre et or (retiré dans la version finale). En effet une étude menée par Jia et al. [Jia '94] sur les différents éléments d'addition envisageables pour renforcer les superalliages base nickel montre que ces éléments sont des éléments γ' -gènes par rapport à β . Le cas du cuivre est le seul étudié expérimentalement par les auteurs et l'évolution des teneurs en aluminium en fonction de la concentration en cuivre, cf figure VI-19, révèle un enrichissement maximal, à 1100°C, de 2 % pds en aluminium pour une concentration en cuivre de 3 % pds.

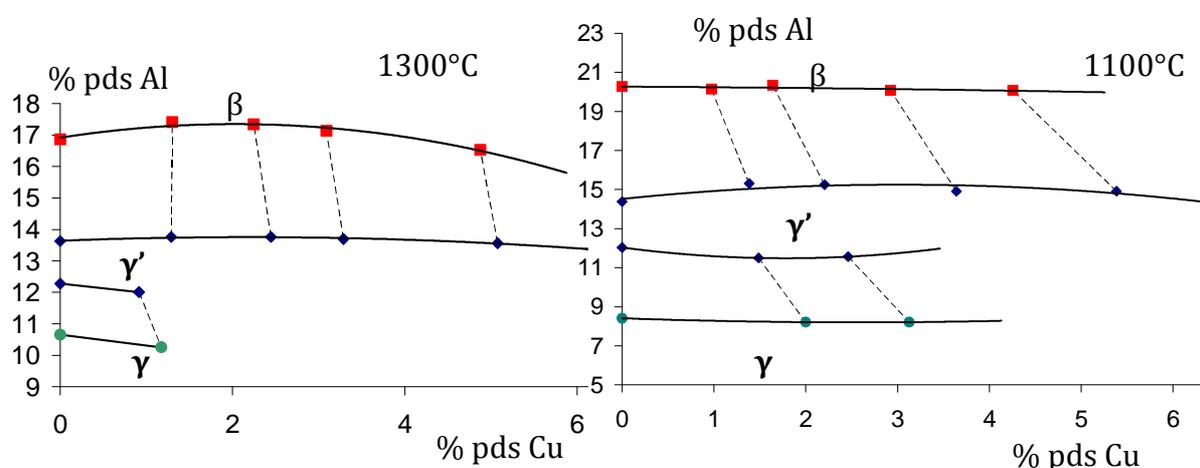


figure VI-19 : Evolution des phases β , γ et γ' lors de l'ajout de cuivre à 1300 et 1100°C [Jia '94]

En outre, l'argent a déjà été utilisé pour améliorer les propriétés d'un alliage TiAl [Khan '10] pour lequel il favorise la formation de l'alumine. Des échantillons de cet alliage, ont été élaborés par fusion à arc avec des pourcentages d'argent allant de 1.3 à 5.6 % pds. L'argent semble améliorer le comportement en oxydation isotherme à 900°C à partir de 3 % pds en abaissant la cinétique d'oxydation. Mécaniquement l'argent améliorerait la ténacité du matériau ainsi que sa dureté et ce jusqu'à une concentration en argent de l'ordre de 4 % pds.

L'or a aussi été utilisé pour améliorer les propriétés en corrosion d'un revêtement de TiAl [Bacos '09].

Il n'existe pas à notre connaissance d'autres publications traitant de l'influence de l'or du cuivre ou de l'argent en oxydation à haute température. Mais les quelques résultats présentés démontrent des effets positifs.

B Les aspects mécaniques de l'oxydation

Lorsque la sous couche n'est plus capable de former de l'alumine, le système barrière thermique a atteint, chimiquement, sa fin de vie [Evans '99]. Ce phénomène, appelé « breakaway », est caractérisé par la formation d'oxydes à croissance rapide entraînant la décohésion du système. Cette situation est rarement atteinte dans les systèmes barrières thermiques où des phénomènes mécaniques entraînent la ruine du système souvent bien avant qu'il ne perde son caractère alumino-formeur. Les origines des contraintes thermiques dans le système TBC sont revues maintenant :

1. Origines des contraintes dans le TGO

a) Contraintes de croissance

La différence de volume entre l'oxyde formé et le métal consommé pour le former génère l'apparition d'un champ de contraintes. Le rapport de Pilling et Bedworth (PBR) s'exprimant comme le quotient du volume de l'oxyde formé sur celui du métal consommé, permet de connaître le signe des contraintes. En effet si ce ratio est supérieur à 1 la couche d'oxyde est en compression. Par exemple le PBR de l'alumine sur l'alliage métallique de phase γ' est de 1,94, l'alumine est donc en compression.

b) La dilatation thermique différentielle entre les couches du système

La figure VI-20 représente les coefficients d'expansion thermique (CTE) des différents éléments du système TBC. Lors du cyclage thermique, les différences de coefficients de dilatation entre le métal et l'oxyde vont entraîner l'apparition de contraintes très importantes notamment lors du refroidissement.

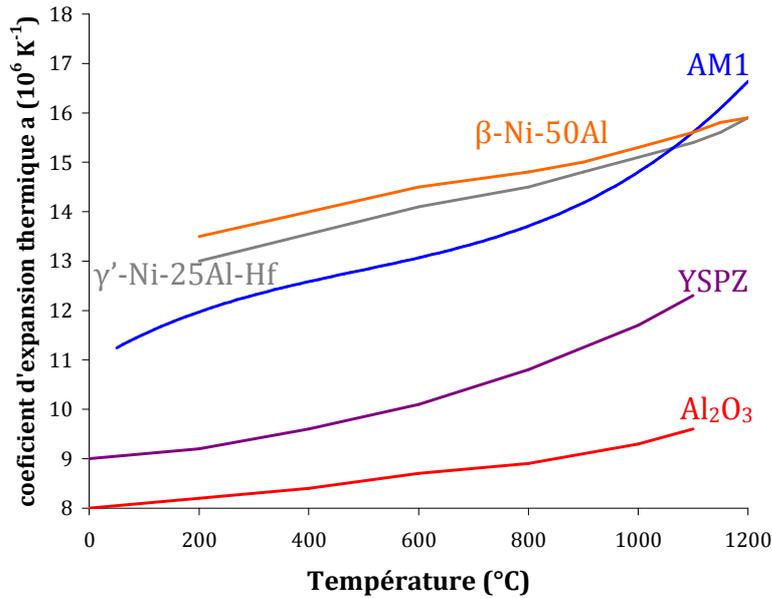


figure VI-20 : Evolution des coefficients d'expansion thermique des composants du système TBC, AM1 (données SNECMA), Al₂O₃ [Kennard Wright '98], YSPZ [Gell '99], Ni-25Al-Hf et Ni-50-Al [Haynes '04]

Les phases γ' -Ni₃Al et β -NiAl ont des coefficients de dilatation comparables à celui de l'AM1. L'ordre de grandeurs des contraintes imposées à l'oxyde ne sera donc pas modifié, sous réserve d'une influence du platine similaire dans les deux phases ou relativement faible.

Malgré cela les deux sous couches γ - γ' riches en platine et β -(Ni,Pt)Al vont se comporter très différemment car elles ont des propriétés mécaniques différentes. L'accommodation des contraintes par fluage de la sous couche et du TGO [Balint '05] sera sûrement différente selon le revêtement. Par exemple Pan et al. observe une résistance au fluage très différente entre un échantillon β -(Ni,Pt)Al et un échantillon martensitique [Pan '03].

c) La transformation des alumines de transition

Cette transformation des alumines de transition en alumine α induit une variation de volume mettant la couche d'oxyde en traction [Lipkin '97, Reddy '07]. Ces contraintes peuvent conduire à la fissuration de l'oxyde [Tolpygo '00a].

d) Les transformations de phases dans la sous couche

Les transformations de phases dans la sous couche entraînent une variation de volume liée aux volumes molaires des phases concernées. Lorsqu'une transformation de phases se produit à proximité de l'interface métal/oxyde elle peut éventuellement déformer le TGO. La transformation de la phase β -martensitique lors du refroidissement de la phase β , pauvre en aluminium, induit une contraction de 2% [Chen '03a] tenue pour responsable de l'amplification de rugosité (rumpling) [Tolpygo '00b, Zhang '03, Vande Put '08]. Par contre l'influence de la transformation de β en γ' sur le rumpling, un temps jugée aussi importante que la transformation martensitique, est aujourd'hui remise en cause. Notamment suite aux observations en coupe de revêtements présentant du

rumpling sans qu'il y ait de corrélation entre l'évolution de l'ondulation et la présence de phase γ' [Reid '04, Evans '11].

2. Accommodation des contraintes

Expérimentalement, ce sont les contraintes d'origine thermique liées aux différences de coefficients de dilatation entre le superalliage et les oxydes (alumine et zircone yttrée) qui sont les plus importantes [Evans '84]. De ce fait l'énergie de déformation nécessaire à la décohésion métal/oxyde est calculée suivant l'équation :

équation 10

$$\gamma_F = E_{ox} (1 - \nu_{ox}) (\Delta\alpha)^2 (\Delta T)^2 h$$

Avec γ_F l'énergie de déformation critique, E_{ox} le module d'Young de l'oxyde, ν_{ox} le coefficient de Poisson de l'oxyde, $\Delta\alpha$ la différence de coefficient de dilatation entre l'oxyde et le métal, ΔT le saut de température et h l'épaisseur du revêtement. Le saut de température lors du cyclage est donc un facteur de premier ordre. L'évolution de la rugosité de surface sera donc maximisée lors d'essais de cyclage à des températures élevées, en diminuant la durée des cycles. En effet lors de cycles courts, le nombre de variations brusques de température est augmenté pour un temps d'oxydation égal [Tolpygo '07]. En effet sur la figure VI-21 les échantillons cyclés ont une rugosité arithmétique, R_a , largement supérieure aux échantillons oxydés de manière isotherme pendant le même temps [Tolpygo '04a]. La rugosité arithmétique est définie comme étant l'écart moyen à la hauteur moyenne de la ligne de profil.

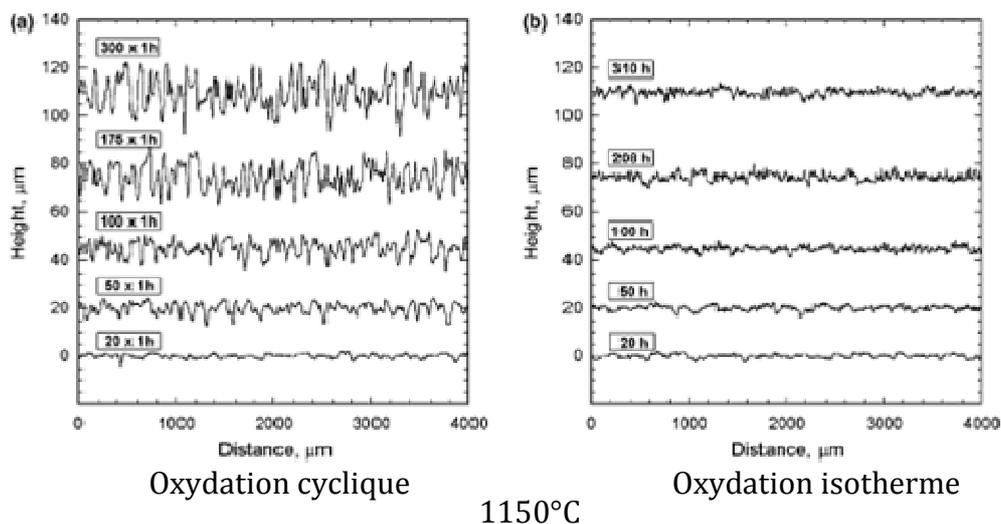


figure VI-21 : Rugosité mesurée lors de tests d'oxydation a) cyclique b) isotherme à 1150°C sur des superalliages revêtus de β -(Ni,Pt)Al [Tolpygo '04a]

Une partie de l'énergie de dissociation est dissipée par la déformation du TGO, qui peut se faire de trois façons différentes [Birks '06]:

- Par cloquage, c'est-à-dire une déformation de l'oxyde seul, entraînant une décohésion partielle à l'interface métal/oxyde
- Par fissuration et écaillage
- Par déformation plastique du TGO et de la sous couche entraînant une ondulation de surface

Ces trois modes de déformations sont présentés dans la figure suivante.

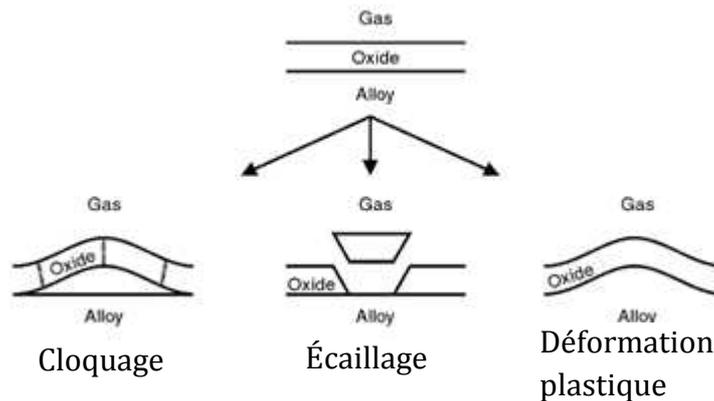


Figure VI-22 : Déformations possibles du TGO [Birks '06]

En particulier la déformation conjointe de l'oxyde et de la sous couche est régulièrement observée dans les systèmes barrière thermique. Cette déformation se caractérise par une importante ondulation de surface. Si cette ondulation se fait autour de la position initiale de l'interface métal/oxyde il s'agit de « rumpling », tandis que si cette ondulation est uniquement en dessous de la surface initiale on parlera de « ratcheting ». La figure VI-23a), issue de [Haynes '02] illustre le phénomène de rumpling sur un échantillon β -(Ni,Pt)Al après 700 cycles à 1150°C. Les figure VI-23 b) et c) sont des coupes transverses d'échantillons présentant respectivement du ratcheting et du rumpling [Evans '11].

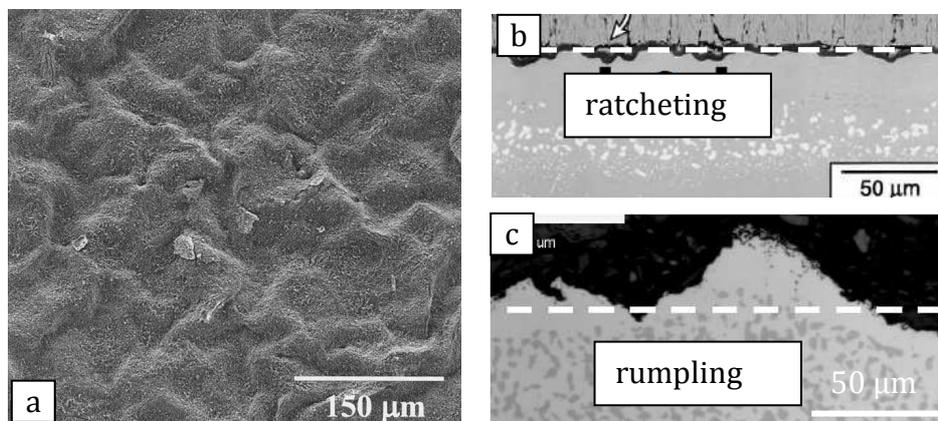


figure VI-23 : a) Revêtement NiPtAl déposé par CVD sur un substrat de N5-low S après 700 cycles à 1150°C [Haynes '02, Haynes] b) et c) coupes transverses présentant respectivement du ratcheting et du rumpling [Evans '11]

La différence entre ces deux modes de déformations pourraient provenir de la présence ou non de barrière thermique. En effet, à haute température la barrière thermique est soumise à moins de contrainte que l'alumine et flue très peu, limitant donc les déplacements de l'interface au-dessus de la ligne moyenne [Evans '11]. Ainsi, la barrière thermique semble contenir la déformation de la sous couche et l'évolution de la rugosité sera bien plus faible pour un échantillon revêtu que pour le même échantillon non revêtu, comme le montre la figure VI-24 issue de [Hervier '08]. Cette figure présente un échantillon avec une sous couche β -(NiPt)Al sur un substrat d'AM1 après 537 cycles d'oxydation cyclique à 1100°C sous air. La comparaison est possible puisqu'il existe sur cet échantillon à la fois des zones ayant conservé leur barrière thermique et des zones où l'écaillage a eu lieu. La différence de rugosité entre zones écaillées et non écaillées est manifeste et valide l'influence de la barrière thermique sur la déformation de surface.

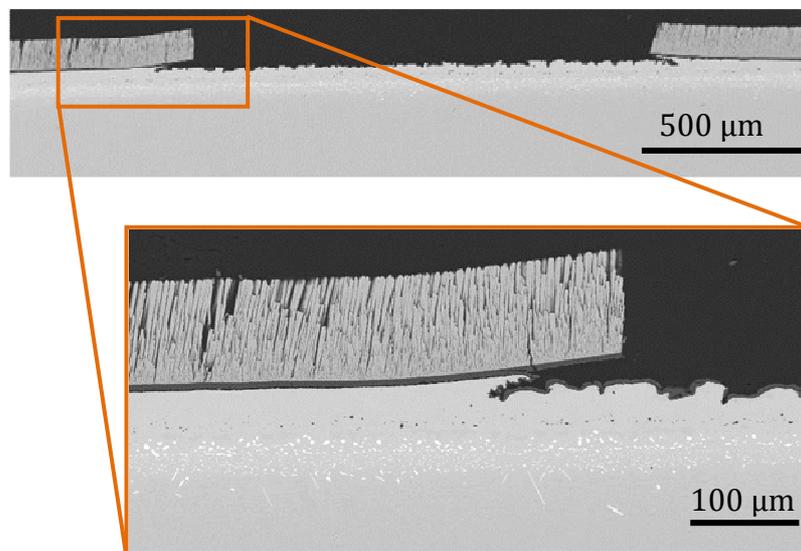


figure VI-24 : Vue en coupe d'un système TBC ou coexistent des zones écaillées et des zones non écaillées (MEB-mode SE) [Hervier '08]

Cette dégradation est contrôlée par la déformation latérale dans l'oxyde [Balint '05]. L'importance de cette déformation est contrôlée par plusieurs paramètres :

- La présence ou non d'éléments réactifs, le hafnium par exemple, ou de pollution comme le carbone [Tolpygo '08]
- L'épaisseur [Tolpygo '04b, Balint '06] et la nature du revêtement qui ont aussi une importance puisqu'ils modifient le fluage de la sous-couche.
- La présence ou non d'une barrière thermique, puisque celle-ci contient partiellement la déformation de la sous couche.

Par contre, la rugosité ne semble pas être influencée par la composition en éléments présents majoritairement, à savoir le nickel, l'aluminium et le platine puisque la rugosité d'une sous couche nue augmente linéairement avec le temps alors que la composition chimique varie.

Le rumpling et le ratcheting peuvent être caractérisés à l'aide de plusieurs méthodes. Une analyse en deux dimensions de la rugosité d'un échantillon en coupe est possible mais destructive. De plus, pour avoir une valeur de rugosité pertinente la mesure doit se

faire sur un profil relativement long (au moins 1500 μm). Un exemple de cette méthode est présenté dans la figure VI-25 issue de [Poulain '06].

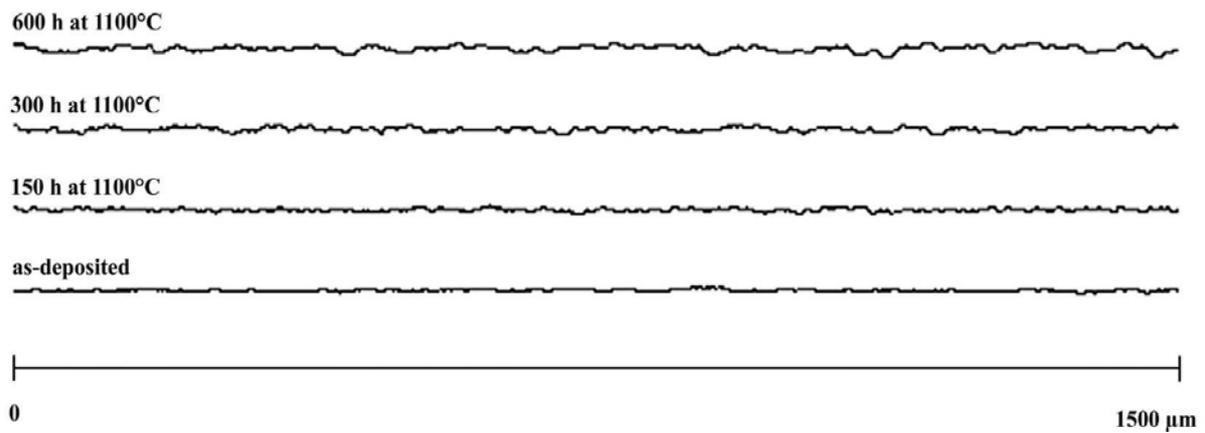


figure VI-25 : Evolution de la rugosité interfaciale couche de liaison/TGO avec une barrière thermique EBPVD après divers traitements isothermes à 1100°C. Le s_Ra correspondants sont de 1 μm , 1,5 μm , 2,1 μm et 2,75 μm [Poulain '06]

Une analyse en trois dimensions de la surface par interférométrie laser ou par un microscope à force atomique permet de ne pas détruire l'échantillon mais reste impraticable pour des échantillons recouverts d'une barrière thermique.

VII. Oxydation et corrosion d'alliages et de revêtements γ - γ'

Les nombreux arguments, présentés dans l'introduction de la partie IV.A, en faveur des sous couches γ - γ' modifiées platine ont entraîné le dépôt de plusieurs brevets dans les années 90. En 1997, Rickerby et al. déposent un brevet portant sur un revêtement barrière thermique comportant une couche de liaison γ - γ' modifié platine [Rickerby '97]. Ce brevet reprend le principe présenté dans le brevet de Nagaraj et al. en 1995 [Nagaraj '95] qui consiste simplement à déposer une couche d'un platinoïde (par exemple platine, rhodium ou palladium) directement sur le superalliage et de faire une étape de diffusion. Par contre les phases obtenues par ce dernier ne sont pas clairement précisées. Par la suite Gleeson améliore le système en brevetant en 2006 [Gleeson '06] un revêtement présentant une couche de liaison γ - γ' modifiée platine ainsi qu'un ajout d'élément réactif, préférentiellement le hafnium. Malgré ces brevets relatifs aux sous couches γ - γ' , les études évaluant ces sous couches sont assez rares. En effet, dans un premier temps, ce ne sont pas directement des sous couches qui ont été testées mais plutôt des alliages modèles, ou des couples de diffusion. De ces études, il apparaît clairement qu'un alliage γ - γ' modifié platine contenant des éléments réactifs est performant puisque après 1000 cycles d'une heure à 1150°C sous air il présente une variation de masse faible, sans souffrir d'écaillage. Ce qui est bien meilleur qu'un alliage β sans platine comme l'atteste la figure VII-1, issue de [Gleeson '04]. Pour comparaison l'analyse gravimétrique d'un monocristal de β -(Ni,Pt)Al oxydé cycliquement sous flux d'air synthétique [Sureau '07] a été rajoutée à ce graphique. L'ajout de platine améliore de manière importante le comportement du β -NiAl qui présente un comportement similaire aux γ - γ' riches en platine jusqu'au 400^{ème} cycle avant de connaître un écaillage massif. Pour parfaire cette comparaison entre β -NiAl, β -(Ni,Pt)Al et γ - γ' riches en platine, il faudrait connaître les taux de soufre de chacun des échantillons (90 ppm at pour β -(Ni,Pt)Al).

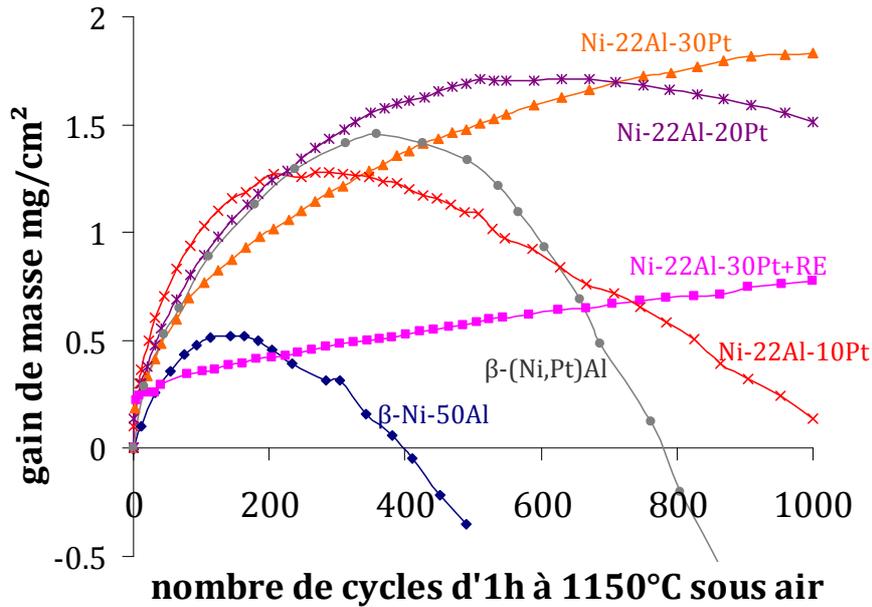


figure VII-1: Cinétiques d'oxydation cyclique d'un β -NiAl et de γ - γ' avec différents taux de platine et éventuellement des éléments réactifs [Gleeson '04] ainsi qu'un β -(Ni,Pt)Al [Sureau '07]

Cette figure met aussi en relief l'effet bénéfique du platine en oxydation sur l'alliage γ - γ' . Plus le taux de platine est élevé, moins l'échantillon subit d'écaillage.

En plus de l'effet bénéfique connu du platine sur l'adhérence du TGO il est possible que, dans le cas des sous couches γ - γ' , le platine favorise la diffusion d'aluminium vers la surface et donc la formation d'une couche d'alumine. Ainsi parmi les compositions étudiées par Gleeson et al. [Gleeson '09] deux γ - γ' modifiés platine sont recensés comme alumino-formeurs exclusifs après 100h à 1150°C : Ni-14Al-10Pt et Ni-12Al-18Pt, cf figure VII-2.

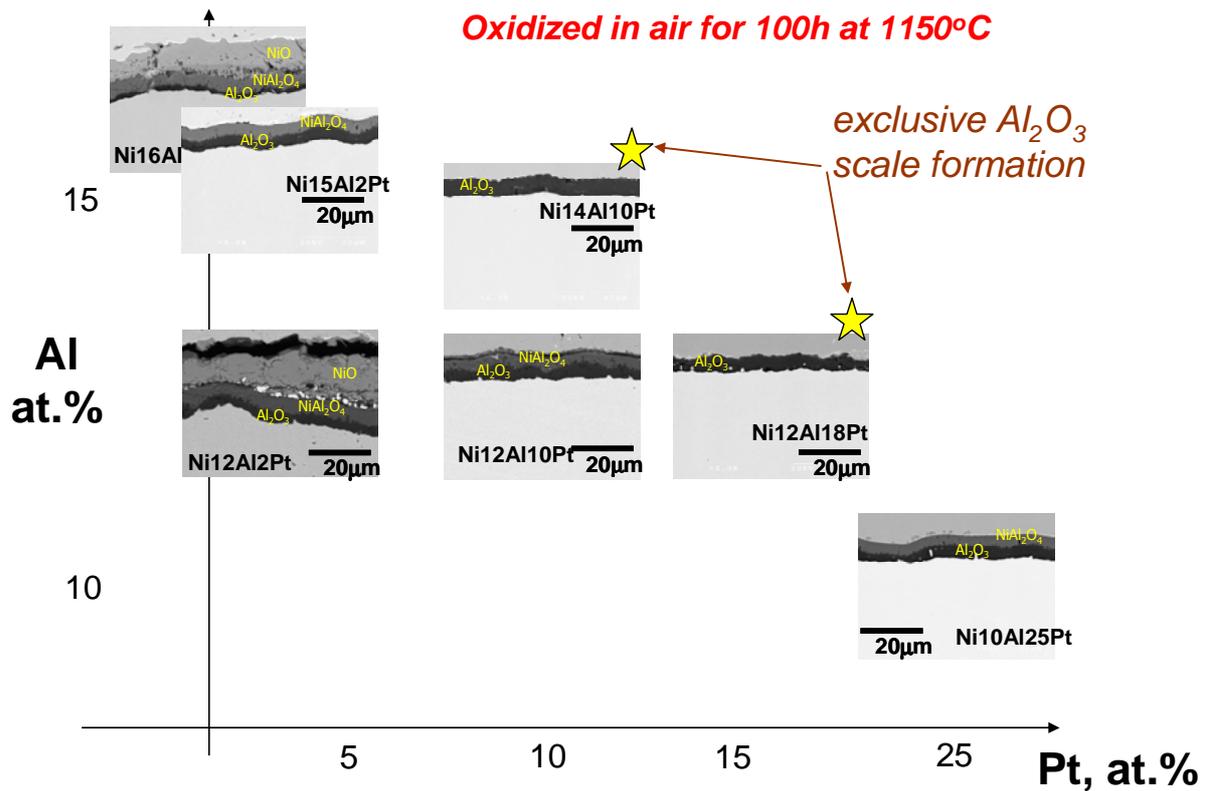


figure VII-2: Caractérisation des couches d'oxydes formées sur des alliages modèles γ - γ' présentant différentes teneurs en Al et Pt [Gleeson '09]

Les résultats présentés dans la figure VII-3 laissent aussi penser que l'alliage γ - γ' Ni-22Al-15Pt utilisé par Kartono et al. [Kartono '07] est un alumino-formeur exclusif en oxydation à 1200°C. Pour cet échantillon, l'ajout de hafnium diminue drastiquement la cinétique d'oxydation puisque le k_p calculé, cf figure VII-3, est inférieur d'une puissance de 10 à celui de l'alumine α croissant sur un β -NiAl représenté par la ligne en pointillés [Brumm '92], et à ceux des échantillons non dopés Pt-50Al, β -Ni-50Al et β -Ni-10Pt-31.5Al (en % pds pour ce dernier échantillon) issus de [Pint '97].

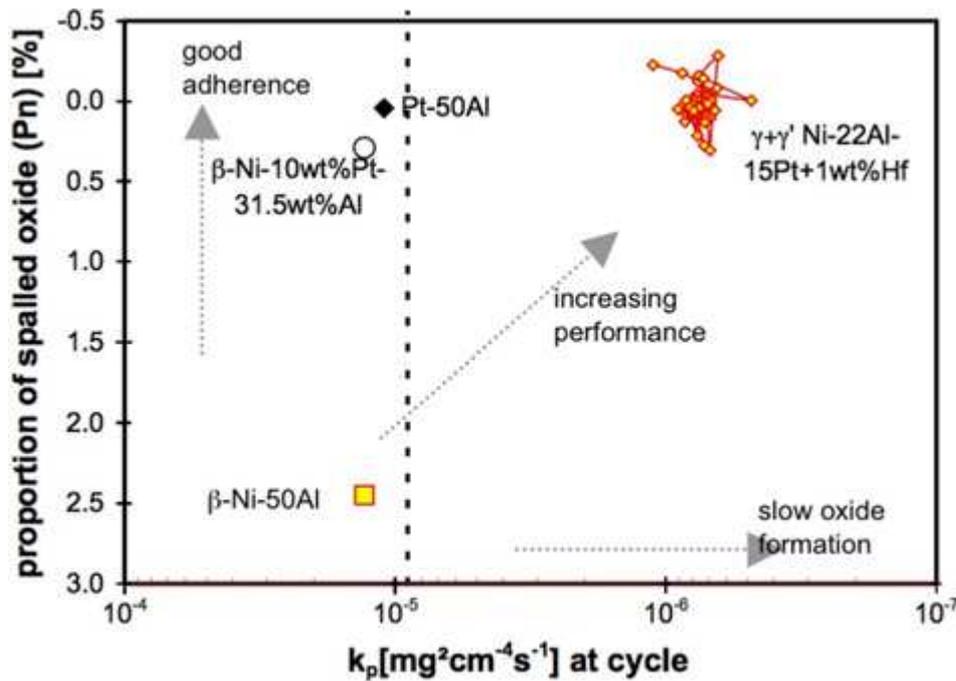


figure VII-3 : Performances d'alliages modèles en oxydation cyclique à 1200°C [Kartono '07]

Ces résultats confirment la bonne tenue des alliages γ - γ' modifiés platine, notamment avec l'ajout d'éléments réactifs, comme le hafnium.

À la connaissance de l'auteur, la première étude publiée sur l'utilisation de revêtements γ - γ' modifiés platine est celle de Bouhanek et al. en 2001 [Bouhanek '01]. Le superalliage revêtu est le RR300 qui se distingue par un fort taux de rhénium compris entre 5 et 7 % pds. Lors de cette étude, où des oxydations cycliques sont menées à 1100°C, il y a tout d'abord apparition d'alumine γ , sur les revêtements γ - γ' , puis cette dernière se transforme en alumine α . À 1200°C, il n'y a pas de régime transitoire observable et seule l'alumine α est détectée. Les cinétiques d'oxydation sont supérieures pour les revêtements γ - γ' modifiés platine comparées à celle du revêtement β également modifié platine. Cette augmentation de la cinétique, contraire aux résultats expérimentaux sur des alliages modèles, pourrait s'expliquer par une diffusion plus rapide des éléments lourds du superalliage, notamment le rhénium, dans la couche de liaison. Cette sensibilité accrue des revêtements γ - γ' à la composition du substrat est à nouveau observée par Haynes et al. [Haynes '07] qui dépose un revêtement γ - γ' sur trois grades différents de René N5 et un grade de René 142. La figure VII-4 présente les gains de masse de revêtements γ - γ' modifiés platine et de revêtements β -NiAl modifiés platine, déposés soit sur des superalliages René N5 soit sur un superalliage René 142 riche en hafnium (5180 ppm), lors d'un test d'oxydation cyclique à 1100°C. Le fort gain de masse présenté par la combinaison γ - γ' modifié platine sur le René 142 peut d'ailleurs s'expliquer par une diffusion du hafnium du substrat dans la sous couche entraînant la formation de précipités d'oxydes de hafnium. Cette diffusion s'apparente à un phénomène de « surdopage » de la couche de liaison.

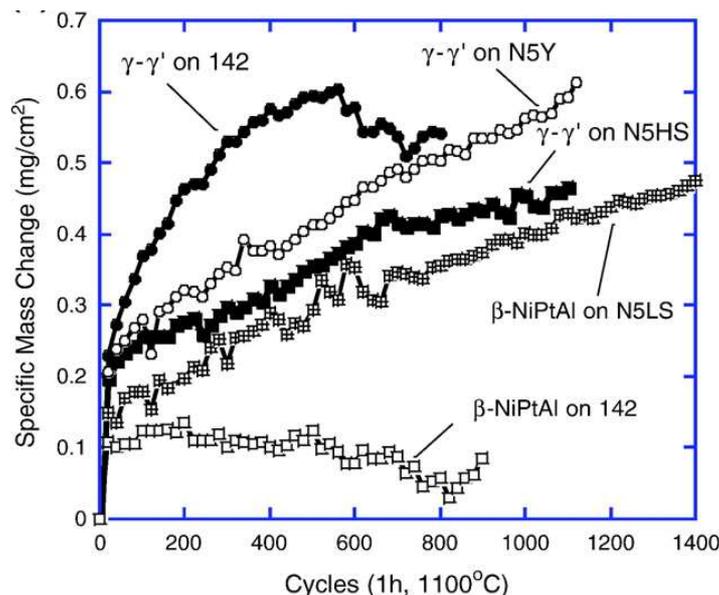


figure VII-4 : Comportement en oxydation cyclique à 1100°C de revêtements β -(Ni,Pt)Al et de revêtements γ - γ' sur des substrats Rene 142 et 3 grades de Rene N5 [Haynes '07]

Au contraire, sur les différents grades de Rene N5 les revêtements γ - γ' présentent un bon comportement en oxydation puisqu'après 1000 cycles ces derniers ne présentent toujours pas d'écaillage significatif. Les différences obtenues pour un même revêtement sur différents substrats montrent bien que la composition du superalliage est un point crucial lorsque la couche de liaison est un revêtement γ - γ' modifié platine. L'étude de Wu et al., publiée en 2008 [Wu '08], reprend cette constatation en évaluant le comportement de différents substrats revêtus par quatre revêtements commerciaux. Les résultats de cette étude, figure VI-8, montrent que malgré la forte dispersion des revêtements γ - γ' riches en platine, ces derniers ont systématiquement une durée de vie supérieure aux autres revêtements commerciaux. Ces résultats sont conditionnés par le taux de platine des revêtements. En effet ils contiennent nettement moins d'aluminium qu'un revêtement β . Il est donc primordial que le taux de platine d'un revêtement γ - γ' modifié platine soit suffisant pour entraîner une diffusion « uphill » de l'aluminium du substrat vers le revêtement. Ainsi les études d'oxydation cyclique [Purvis '01] ou isotherme [Zhao '08] de sous couche γ - γ' indiquent une nette amélioration lors de l'ajout de platine. De plus les revêtements γ - γ' riches en platine et dopés en silicium s'avèrent de meilleures sous couches en ce qui concerne la corrosion à chaud de type I et II comme le montrent les études de Deodshmukh et al. [Deodshmukh '06, Deodshmukh '07]. À ces résultats s'ajoute une étude récente de revêtements γ - γ' , déposés sur le superalliage René N5, soumis à des atmosphères riches en vapeur d'eau [Pint '11]. La vapeur d'eau est connue pour réduire drastiquement la durée de vie des systèmes barrières thermique en diminuant l'adhérence du TGO à l'interface métal/oxyde par un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène [Déneux '10, Smialek '10]. Une autre cause de réduction de la durée de vie peut être la réaction entre l'eau et l'oxyde pour former un hydroxyde métallique gazeux [Jacobson '05] déstabilisant ainsi la couche d'alumine. Pourtant dans l'étude de Pint le comportement des revêtements γ - γ' en oxydation cyclique à 1150°C ne semble pas influencé par la vapeur d'eau et les résultats de durée

de vie, représentés en figure VII-5 sont très proches dans les trois atmosphères testées : oxygène sec, air à 10% de vapeur d'eau et air à 90% de vapeur d'eau. Au contraire les échantillons β -(Ni,Pt)Al souffrent d'une réduction de durée de vie importante lors de l'ajout de 10% de vapeur d'eau.

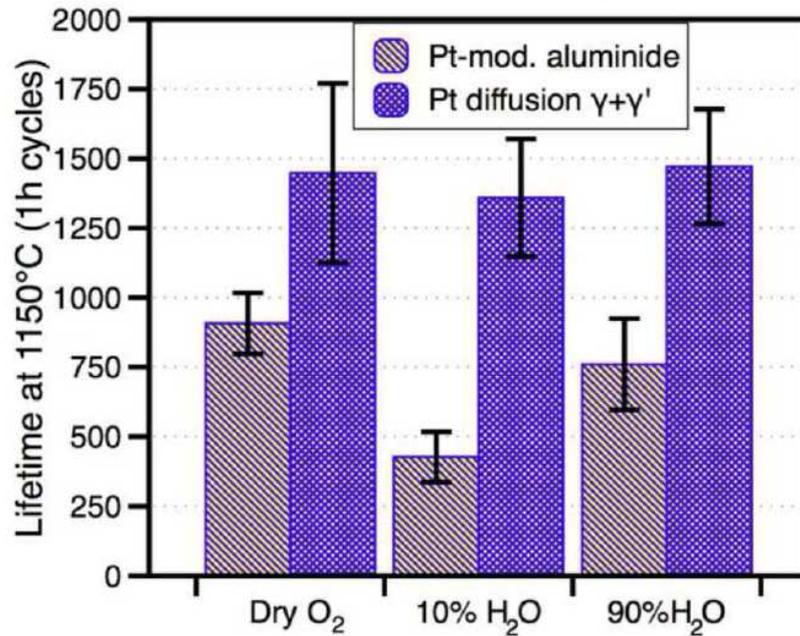


figure VII-5 : Durées de vie comparées de revêtements $\gamma-\gamma'$ et de β sur le superalliage René N5 pour différents niveaux de vapeur d'eau [Pint '11]

Ces premières caractérisations de revêtements $\gamma-\gamma'$ cyclés dans de la vapeur d'eau sont prometteuses même si à ce jour aucune explication de mécanisme n'a été proposée pour expliquer cette différence de comportement entre les revêtements $\gamma-\gamma'$ et les revêtements β .

Liste des figures du chapitre 1

<i>figure I-1 : Vue schématique du système barrière thermique et profil de température associé.....</i>	<i>7</i>
<i>figure I-2 : Ecorché du moteur Snecma CFM 56, et localisation des aubes de turbine revêtues d'un système barrière thermique.....</i>	<i>7</i>
<i>figure II-1 : Augmentation de la température d'utilisation des composants de turbine grâce aux développements des superalliages et par le dépôt de revêtement barrière thermique [Schulz '03].....</i>	<i>8</i>
<i>figure II-2 : Diagramme de phases ternaire Ni-Al-C (C troisième élément) [Ochial '84].....</i>	<i>9</i>
<i>figure II-3 : Microstructure du superalliage monocristallin AM1</i>	<i>10</i>
<i>figure III-1: Diagramme binaire ZrO_2-Y_2O_3 [Yashima '96]</i>	<i>12</i>
<i>figure III-2 : Diffractogrammes, raie $K\alpha_1$ du cuivre, de la zircone yttrée à 11% pds en Y_2O_3 sous les formes cubique (C-en rouge), quadratique (Q-en bleu) et monoclinique (M-en noir)</i>	<i>13</i>
<i>figure IV-1 : Diagrammes de phases Ni-Cr-Al, sections isothermes [Huang '99].....</i>	<i>14</i>
<i>figure IV-2 : a) Revêtement β sur AM1, présence de phases TCP (Topologically Close Packed) après aluminisation [Larnicol '00] b) Revêtement γ-γ'-modifié platine sur AM1 après SPS [Monceau '09].....</i>	<i>15</i>
<i>figure IV-3 : Diagramme binaire Ni-Al [Noebe '92]</i>	<i>15</i>
<i>figure IV-4 : Diagramme ternaire Ni-Al-Pt à 1100°C et 1150°C [Hayashi '05a].....</i>	<i>16</i>
<i>figure IV-5 : Diagramme ternaire Ni-Al-Pt calculé avec Calphad à 1100°C [Lu '09].....</i>	<i>17</i>
<i>figure IV-6 : Diagramme binaire Al-Pt [Binary alloy phases diagram].....</i>	<i>18</i>
<i>figure IV-7 : Evolution des paramètres de maille de la phase α-(NiPt)Al en fonction de la température pour un échantillon contenant 42% at de platine (points noirs) et un autre contenant 35% at de platine (points blancs) [Hayashi '05a].....</i>	<i>20</i>
<i>figure V-1 : Concentration en soufre en fonction de la profondeur de pulvérisation dans un revêtement CVD (Ni,Pt)Al [Haynes '01]</i>	<i>22</i>
<i>figure V-2 : Images MEB de BT réalisées a) par projection plasma b) par EB-PVD [Beele '99].....</i>	<i>23</i>
<i>figure V-3 : Représentation schématique des procédés de frittage assisté par un courant électrique (ECAS) [Orru '09]</i>	<i>25</i>
<i>figure V-4 : a) Représentation schématique du SPS b) Tension appliquée par SPS lors d'une impulsion [Estournès '06].....</i>	<i>26</i>
<i>figure V-5 : Racine carré de l'épaisseur d'une couche de $MoSi_2$ en fonction du temps de réaction pour différentes températures avec ou sans courant.....</i>	<i>27</i>
<i>figure V-6 : Domaines d'applications des ECAS [Grasso '09].....</i>	<i>28</i>
<i>figure V-7 : Composite Ni-Al élaboré à partir de feuilles de nickel de 50 μm et de feuilles d'aluminium de 12 μm [Mizuuchi '06].....</i>	<i>28</i>
<i>figure V-8 : Revêtement MCrAlY platine sur AM3 (non visible sur l'image) réalisé par SPS [Oquab '08].....</i>	<i>29</i>
<i>figure VI-1 : Diagramme d'Arrhenius représentant le k_p des oxydes Al_2O_3 et Cr_2O_3 (d'après [Hindam '82, Brumm '92])</i>	<i>31</i>
<i>figure VI-2 : Diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation haute température de β-NiAl [Garriga-Majo '99]</i>	<i>33</i>
<i>figure VI-3 : Carte d'oxydation d'alliages binaire Ni-Al [Pettit '67].....</i>	<i>36</i>
<i>figure VI-4 : Cartes d'oxydations du ternaire Ni-Cr-Al à 1200°C issue de [Young '08] avec les lignes continues mesurées [Giggins '71] et les lignes pointillées calculées [Smeltzer '78].....</i>	<i>37</i>
<i>figure VI-5 : Carte d'oxydation 100h à 1150°C du ternaire NiAlPt [Gleeson '09].....</i>	<i>39</i>
<i>figure VI-6 : Représentation de l'adhérence de l'interface en fonction du taux de soufre [Hou '09].....</i>	<i>40</i>
<i>figure VI-7 : Coefficients de diffusion du platine dans les phases β [Minamino '00] γ' [Minamino '97, Yamane '99] γ [Borovski '67, Minamino '97, Karunaratne '03, Gong '09].....</i>	<i>41</i>
<i>figure VI-8 : Durée de vie de différents couples superalliages-revêtements en cyclage thermique à 1135°C [Wu '08].....</i>	<i>42</i>
<i>figure VI-9 : Evolution du gain de masse d'échantillons de superalliages à base de nickel présentant des quantités initiales de soufre différentes lors d'oxydation cyclique à 1100°C sous air [Sarioglu '97].....</i>	<i>44</i>

<i>figure VI-10 : Carte d'adhérence [Smialek '94] reliant l'épaisseur de l'échantillon à la concentration en soufre dans les superalliages (en rouge [Smialek '94], en bleu [Tubbs '89], en rose [Stasik '94], en marron [Schaeffer '95], en vert [McVay '92], en gris [Smialek '91])</i>	44
<i>figure VI-11 : a) Image HAADF STEM d'un oxyde formé sur un revêtement NiCoCrAlYHfSi après 100h à 1100°C. Carte EDS élémentaire des éléments b) Y et c) Hf [Unocic '10]</i>	47
<i>figure VI-12 : Images MEB d'alumines α formées à 1200°C sur(a) β-NiAl après 200h (b) β-NiAl +Zr après 500h (c) PtAl après 100h et (d) NiPtAl+Hf après 100h [Pint '98]</i>	47
<i>figure VI-13 : Mécanisme réactionnel lors des premiers instants de l'oxydation d'un échantillon dopé au hafnium et du même échantillon non dopé [Hayashi '09]</i>	48
<i>figure VI-14 : Enthalpie d'interaction entre un élément X et a) le soufre b) le carbone [Bennett '06]</i>	49
<i>figure VI-15 : Variation de masse nette en fonction du temps (thermogravimétrie cyclique) pour des alliages FeNiCrAl dopé ou non à l'yttrium en oxydation cyclique sous air à 1300°C [Pivin '80]</i>	50
<i>figure VI-16 : Diagrammes de phases ternaires Ni-Al-RE [Petzow '93]</i>	51
<i>figure VI-17 : Images MEB de coupes transverses d'alliages γ-γ' contenant 20%at d'Al après 500 cycles d'une heure à 1150°C sous air (a) Ni-20Al-5Pt-0.3Hf; (b)Ni-20Al-10Pt-0.4Hf; (c) Ni-20Al-20Pt-0.4Hf;(d) Ni-20Al-5Pt-0.1Hf; et (e) Ni-20Al-10Pt-0.1Hf. [Izumi '07]</i>	52
<i>Figure VI-18 : Courbes de gains de masse pour différents alliages dopés avec un ou deux éléments réactifs [Pint '03a]</i>	53
<i>figure VI-19 : Evolution des phases β, γ et γ' lors de l'ajout de cuivre à 1300 et 1100°C [Jia '94]</i>	54
<i>figure VI-20 : Evolution des coefficients d'expansion thermique des composants du système TBC, AM1 (données SNECMA), Al₂O₃ [Kennard Wright '98], YPSZ [Gell '99], Ni-25Al-Hf et Ni-50-Al [Haynes '04]</i>	56
<i>figure VI-21 : Rugosité mesurée lors de tests d'oxydation a) cyclique b) isotherme à 1150°C sur des superalliages revêtus de β-(Ni,Pt)Al [Tolpygo '04a]</i>	57
<i>Figure VI-22 : Déformations possibles du TGO [Birks '06]</i>	58
<i>figure VI-23 : a)Revêtement NiPtAl déposé par CVD sur un substrat de N5-low S après 700 cycles à 1150°C [Haynes '02, Haynes] b) et c) coupes transverses présentant respectivement du ratcheting et du rumpling [Evans '11]</i>	58
<i>figure VI-24 : Vue en coupe d'un système TBC ou coexistent des zones écaillées et des zones non écaillées (MEB-mode SE) [Hervier '08]</i>	59
<i>figure VI-25 : Evolution de la rugosité interfaciale couche de liaison/TGO avec une barrière thermique EBPVD après divers traitements isothermes à 1100°C. Les Ra correspondants sont de 1 μm, 1,5 μm, 2,1 μm et 2,75 μm [Poulain '06]</i>	60
<i>figure VII-1: Cinétiques d'oxydation cyclique d'un β-NiAl et de γ-γ' avec différents taux de platine et éventuellement des éléments réactifs [Gleeson '04] ainsi qu'un β-(Ni,Pt)Al [Sureau '07]</i>	62
<i>figure VII-2: Caractérisation des couches d'oxydes formées sur des alliages modèles γ-γ' présentant différentes teneurs en Al et Pt [Gleeson '09]</i>	63
<i>figure VII-3 : Performances d'alliages modèles en oxydation cyclique à 1200°C [Kartono '07]</i>	64
<i>figure VII-4 : Comportement en oxydation cyclique à 1100°C de revêtements β-(Ni,Pt)Al et de revêtements γ-γ' sur des substrats Rene 142 et 3 grades de Rene N5 [Haynes '07]</i>	65
<i>figure VII-5 : Durées de vie comparées de revêtements γ-γ' et de β sur le superalliage René N5 pour différents niveaux de vapeur d'eau [Pint '11]</i>	66

Liste des tableaux du chapitre 1

<i>tableau 1 : Coefficients de partage $k_{\gamma/\gamma'}$.....</i>	<i>10</i>
<i>tableau 2 : Compositions de superalliages (en % pds).....</i>	<i>11</i>
<i>tableau 3 : Récapitulatif des phases du ternaire Ni-Al-Pt.....</i>	<i>19</i>
<i>tableau 4 : Paramètres de maille de la martensite contenant du platine.....</i>	<i>20</i>
<i>tableau 5 : Activités du nickel et de l'aluminium à 1100°C pour les phases γ, γ' et β du binaire Ni-Al.....</i>	<i>34</i>
<i>tableau 6 : Stabilité des sulfures et des carbures entre 0 et 1100°C.....</i>	<i>52</i>

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

C H A P I T R E 2

Ce chapitre s'ouvre sur une présentation des matériaux utilisés dans cette étude. Les microstructures des superalliages et des poudres de zirconium yttré sont présentées. De plus les dépôts d'éléments réactifs étant primordiaux pour cette étude, une attention particulière est portée à caractériser les dépôts réalisés, notamment pour appréhender leur éventuelle oxydation. Cette partie est suivie d'une présentation des techniques de caractérisation relativement conventionnelles, comme la métallographie et les instruments de microscopie. Un point détaillé est ensuite fait sur certaines analyses délicates réalisées lors de ce travail : la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) et la sonde atomique tomographique. La troisième partie présente le SPS, moyen d'élaboration original pour la réalisation de système TBC. Les caractéristiques de l'empilement dans la matrice, les cycles de température et de pression ainsi que les pollutions engendrées sont décrits. La procédure mise en place pour le dépôt de zirconium yttré par EBPVD est expliquée dans la quatrième partie et le chapitre se termine sur les traitements thermiques, en présentant notamment l'essai de cyclage thermique.

I. Les matériaux.....	73
A Les superalliages.....	73
1. Composition chimique	73
2. Microstructure	74
B Les éléments réactifs	75
C Les feuilles métalliques.....	77
D Les poudres de zircone yttrée	77
II. Les techniques de caractérisation	79
E Métallographie.....	79
F Microscopie, et analyse chimique	80
1. Microscope optique, MEB-EDS, microsonde, MET et procédures associées.....	80
2. Analyse chimique pour les faibles concentrations, SDL et sonde atomique tomographique.....	82
G Rugosité	83
H Diffraction des rayons X.....	83
III. La fabrication par SPS.....	84
A Le montage expérimental dans la matrice	84
B Le cycle SPS	87
C Les pollutions engendrées par le SPS.....	90
IV. Le dépôt par EBPVD.....	92
V. Les traitements thermiques	93

I. Les matériaux

A Les superalliages

1. Composition chimique

Dans cette étude, la grande majorité des revêtements ont été effectués sur des substrats du superalliage de première génération AM1 bas soufre et dopé au hafnium sous forme de disques (= pions) de 2mm d'épaisseur et de 24,5 mm de diamètre. Ces pions présentent un chanfrein sur la face supérieure pour limiter les risques de transmissions d'écaillage de barrière thermique des bords de l'échantillon jusqu'à la face revêtue. En plus de ces pions d'AM1, certains essais ont été conduits sur d'autres superalliages afin d'évaluer l'influence du substrat sur la tenue en oxydation du système TBC. Ainsi des pions de René N5 (deuxième génération) et de MCNG (quatrième génération) ont été utilisés. Les compositions de ces superalliages sont données dans le chapitre 1. Néanmoins la composition de l'AM1 est rappelée dans le tableau suivant, afin de la comparer à la composition moyenne obtenue à partir de pointés de microsonde sur différents pions de la coulée X7325, utilisée dans cette étude.

	Elément [% pds]							
	Cr	Co	Mo	W	Ta	Al	Ti	Ni
AM1 données fabricant	8,68	6,64	1,25	1,80	2,66	11,83	1,51	base
AM1 pointés microsonde	8,44	7,02	1,27	2,24	2,57	11,20	1,46	base

tableau I-1 : Composition chimique de l'AM1 étudié

Ces mesures sont très reproductibles sur les différentes coulées utilisées. La majorité des pions sont usinés dans des barreaux issus de la coulée X7325. Cette coulée a servi à réaliser une grappe de plusieurs barreaux. La lettre A, D ou E en fin de référence identifie le barreau à partir duquel le pion a été débité. Afin de connaître les taux exacts d'éléments mineurs contenus dans les échantillons de superalliage AM1, des analyses SDL ont été effectuées sur les différentes coulées d'AM1 utilisées dans cette étude.

réf AM1	Elément [ppm pds]						
	C	N	O	Si	S	Zr	Hf
X7325A	~ 9	~ 0,6	~ 1	63	0,12+/-0.01(0)	6,0	530
X7325D	~ 7	~ 0,5	~ 17	55	0,092+/-0,009(0)	5,2	490
X7325E	~ 10	~ 0,7	~ 4	62	0,114+/-0,007(1)	5,8	530
X6868B	-	-	-	150	0,048+/-0,003(0)	41	83

tableau I-2 : Eléments mineurs dosés par SDL

Il est intéressant de noter que la coulée X7325 a une composition en éléments mineurs très homogène dans la totalité du barreau. La coulée X6868B, plus ancienne, contient moins de hafnium, plus de zirconium et un taux très bas en soufre. Le hafnium ajouté pourra améliorer la tenue en oxydation, même si une partie va précipiter sous forme de carbures puisque le carbone est présent en plus grande quantité dans cette coulée. Ce dernier étant ajouté pour améliorer la coulabilité des matériaux en limitant la formation de sous joints de grains de forte désorientation [Caron '99].

2. Microstructure

Afin de révéler la microstructure des pions fournis pour cette étude, une attaque dissolvant la phase γ , attaque dite positive, a été réalisée sur un pion de la coulée X7325A. Cette attaque a permis de révéler des défauts d'élaboration de l'AM1. Sur la figure I-1 a) il apparaît une structure dendritique ainsi que des nappes de γ' , observables en détail sur les figures b) et c), ne présentant pas la structure cuboïdale souhaitée. Cette microstructure est typique d'un échantillon n'ayant pas reçu un traitement thermique d'homogénéisation suffisant. En effet, la figure I-1 d) présente une microstructure exempte de nappe de γ' obtenue sur un pion de la même coulée après un recuit de 3h à 1300°C.

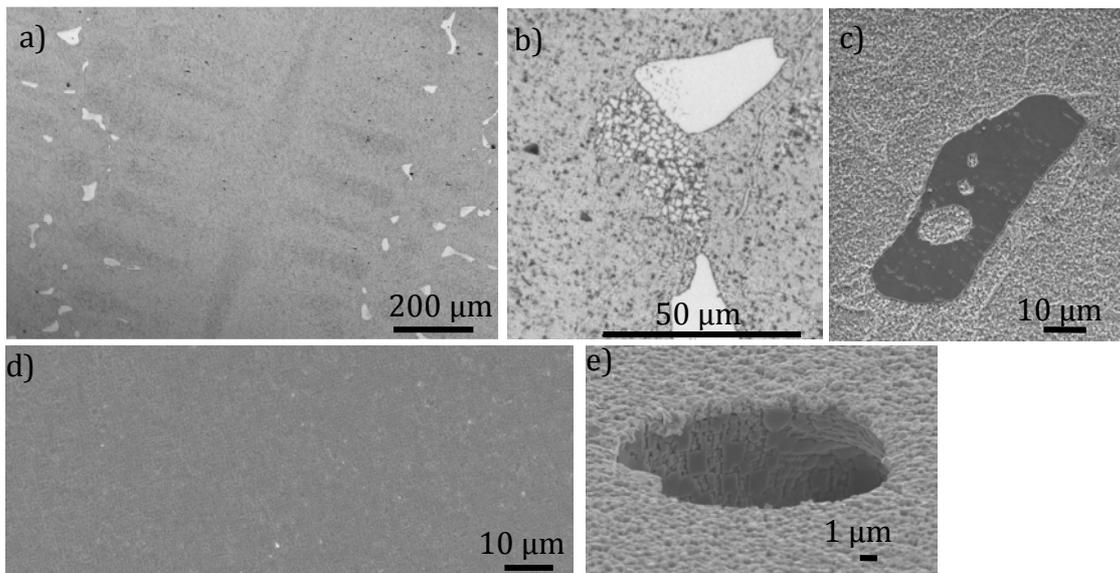


figure I-1 : Détails de la microstructure de l'AM1 (coulée X7325) a) et b) et c) attaque positive sur état de réception de l'AM1 d) microstructure exempte de nappe de γ' après recuit 1300°C, 3h e) cavité du superalliage

Certaines cavités ont aussi été observées comme en atteste la figure I-1 e). Par rapport à la fabrication de systèmes TBC, la concentration des cavités est assez faible pour que le risque de perturbation du revêtement par une cavité soit négligeable. Par contre, les nappes de γ' sont beaucoup plus présentes et pourraient modifier la microstructure du revêtement. Néanmoins la figure I-2 révèle que la diffusion du platine lors de l'élaboration d'un revêtement est peu perturbée par ces nappes. En effet la profondeur de diffusion reste homogène même sur les zones présentant des nappes de γ' . Le recuit à 1300°C n'a donc pas été ajouté à la procédure de fabrication des échantillons revêtus.

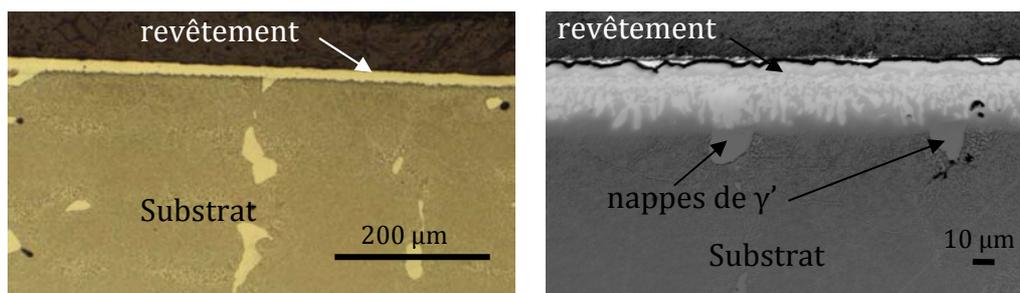


figure I-2 : Vues en coupe de l'interface revêtement γ - γ' SPS/substrat d'AM1 après attaque métallographique

B Les éléments réactifs

Comme cela a été présenté dans le premier chapitre, un élément réactif doit, pour être déclaré comme tel, présenter deux caractéristiques. Son oxyde doit être plus stable que l'alumine et insoluble dans cette dernière, ce qui lui permettra de se former sous l'alumine ou de ségréger aux joints de grains de l'alumine afin de limiter la cinétique de croissance du TGO. Et pour contrecarrer l'effet néfaste du soufre et du carbone, il est essentiel que ces éléments forment des carbures et/ou des sulfures stables. Pour remplir ces deux critères, les éléments réactifs déposés lors de ce travail ont été le hafnium, l'yttrium et le zirconium. Le zirconium agissant comme un élément réactif bien que ZrO_2 ne soit pas plus stable que Al_2O_3 . En plus des éléments réactifs, du silicium a éventuellement été déposé. Ce dernier améliore les propriétés en corrosion à chaud, cf chapitre 1. Il est donc intéressant de tester la possibilité de l'ajouter par SPS et de vérifier qu'aucune interaction négative existe entre le silicium et les autres éléments du système. Pour incorporer ces éléments dans la sous couche, ils sont déposés sur le substrat, préalablement poli grade 600, par pulvérisation cathodique radiofréquence sous vide (PVD-RF). Ces dépôts sont effectués par M. Jean-Pierre Manaud du service couches minces et interface de L'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux avec un appareil LEYBOLD-HERAUS. Les compositions des cibles utilisées sont rassemblées dans le tableau suivant.

élément	Hf	Y	Zr	Cu	Si
Pureté (at%)	99,94	99,95	99,8	99,997	99,999

tableau I-3 : Pureté des cibles utilisées pour la PVD-RF

Pour déposer les éléments réactifs sous forme métallique, le processus de dépôt par PVD-RF se fait avec une fréquence de 13,56 MHz et sous un vide dynamique de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar après une période de dégazage à la pression de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Le gaz plasmagène est de l'argon alpha gaz 2 (99,9999%) purifié par un passage sur de la mousse de titane à 800°C pour en éliminer l'oxygène résiduel. Suite aux dépôts, les échantillons sont conditionnés sous argon dans des boîtes hermétiques. La matrice est ensuite préparée en sac à gants, sous argon, avant de procéder à l'étape de SPS sous vide et dans un environnement à priori réducteur, car en large excès de carbone. Ces précautions sont prises pour limiter l'oxydation des éléments réactifs durant le procédé d'élaboration. En effet la question de l'état d'oxydation des éléments réactifs a une

incidence directe sur la durée de vie du système TBC, puisque l'élément réactif piégé dans un oxyde n'aura ni le même coefficient de diffusion ni la même activité thermodynamique que l'élément réactif non oxydé. Ces considérations portent à croire qu'un élément réactif sera plus efficace s'il est déposé sous sa forme métallique, cependant certains articles rapportent que des ajouts d'oxydes d'éléments réactifs améliorent le comportement en oxydation [Luthra '86, Pint '96]. Afin de vérifier l'état d'oxydation des éléments réactifs avant l'étape de SPS, un dépôt de hafnium a été réalisé sur un substrat de silicium monocristallin dans les mêmes conditions que pour les échantillons. Cet échantillon a ensuite été analysé par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette analyse a été menée avec l'aide de Jérôme Esvan (CIRIMAT) sur un appareil Kalpha de Thermo Scientific. La source de rayons X est la raie $K\alpha$ de l'aluminium et le décapage se fait à une tension d'accélération de 2 keV. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la figure I-3.

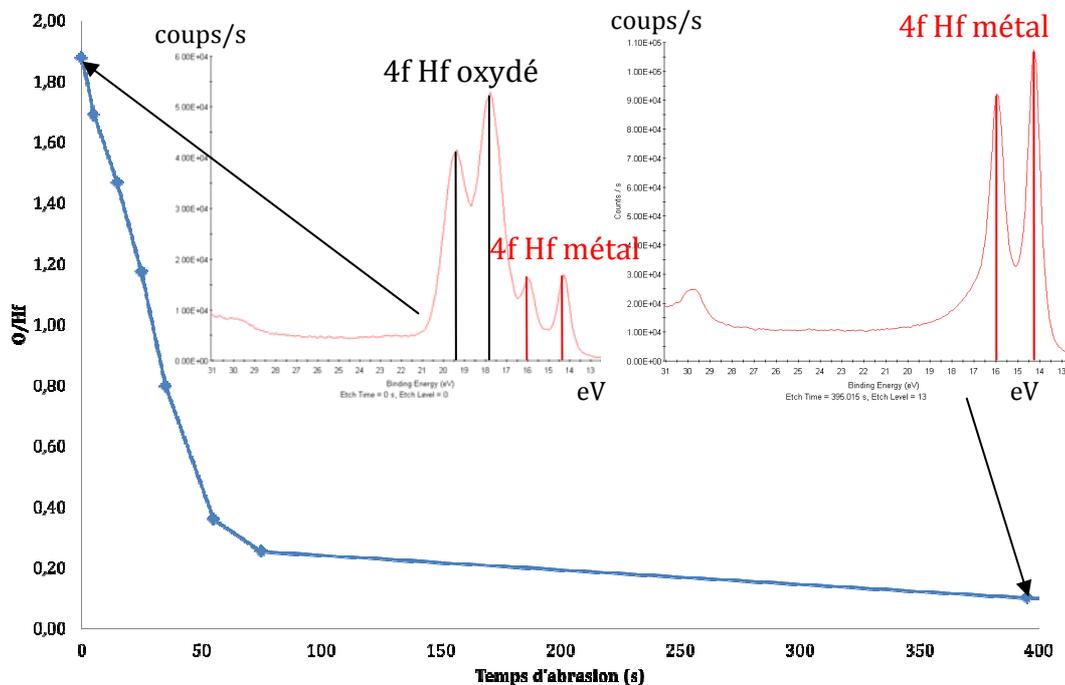


figure I-3 : Profil XPS du rapport O/Hf en fonction du temps d'abrasion

Cette analyse révèle que l'extrême surface de la couche d'élément réactif est oxydée avec un rapport O/Hf au maximum de 1,88 à l'extrême surface. Le fait que ce ratio soit légèrement inférieur à 2 indique que, dès l'acquisition du premier spectre, la zone analysée n'était pas totalement oxydée. Ceci est confirmé par la présence de l'orbitale 4f (5/2 et 7/2) du hafnium métallique. Il est possible d'en déduire que l'épaisseur de hafnium oxydé est inférieure à la profondeur de la poire d'interaction des électrons dans le dépôt, qui est de l'ordre de 10 nm. Pour certains échantillons, élaborés avec des couches d'éléments réactifs de 20 nm, l'oxydation des éléments réactifs pourrait donc ne pas être négligeable. De ce fait, lors de l'élaboration d'échantillons avec plusieurs dopages, une attention particulière a été portée au fait de déposer en dernier l'élément le plus noble.

C Les feuilles métalliques

Pour l'élaboration de sous couches métalliques, des feuilles d'aluminium et de platine du fournisseur Goodfellow sont utilisées. Afin de contrôler les compositions chimiques, et les phases cristallographiques des revêtements élaborés, différentes épaisseurs de feuilles de platine et d'aluminium ont été utilisées. Pour l'aluminium, les disques étaient de 2 ou 5 μm d'épaisseur, et pour le platine les feuilles pouvaient mesurer 2, 5 ou 10 μm d'épaisseur. Les puretés données par le fabricant sont de 99,1% pour l'aluminium de 2 μm , de 99,0% pour l'aluminium de 5 μm et de 99,95% pour les feuilles de platine. Les impuretés sont listées dans les tableaux suivants. Le tableau I-4 reprend les concentrations en impuretés des feuilles d'aluminium et le tableau I-5 celles des feuilles de platine (données fournisseur).

Al	Ag	Ca	Cr	Cu	Fe	Ga	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	V	Zn
Bal.	3	20	50	210	4700	500	70	300	300	100	1600	50	700	70	130

tableau I-4 : Composition des feuilles d'aluminium en ppm pds

Pt	Al	As	Au	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Pd	Rh	Si	Zr
Bal.	1	3	1	4	1	2	6	8	1	19	10	8	5

tableau I-5 : Composition des feuilles de platine en ppm pds

D Les poudres de zircone yttriée

Lors de cette étude plusieurs poudres de zircons yttriés ont été utilisées. Les compositions chimiques de ces zircons sont reportées dans le tableau I-6.

Référence	composition en % at
Tosoh, TZ3Y	$(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$
Tosoh, TZ4Y	$(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$
Tosoh, TZ8Y	$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$
restes de matières de l'EBPVD	$(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$

tableau I-6 : Compositions chimiques des zircons yttriés utilisés

La concentration d' Y_2O_3 pour le dépôt EBPVD doit être comprise entre 3,5 et 4,1 % at. Le choix de la zircone est un élément crucial pour l'obtention, en une étape, d'un revêtement TBC par SPS. Au-delà du taux d'yttrine, la granulométrie est le facteur prépondérant influençant directement le frittage de la poudre qui doit se faire à une température supportable par le revêtement et le substrat. Il est donc nécessaire d'avoir une poudre de céramique de granulométrie assez fine capable de fritter dès 1100°C. Par des moyens conventionnels tels que la calcination et la compaction de poudres nano cristallisées, il n'est pas possible d'obtenir une densité relative supérieure à 60% pour des températures de calcination inférieures à 1200°C [Laberty-Robert '03]. La figure I-4 reprend les microstructures des différentes zircons utilisées dans cette étude. La première poudre, figure I-4 a), est obtenue à partir de la matière céramique récupérée dans l'enceinte EB-PVD. Cette dernière est broyée puis atomisée permettant d'obtenir une poudre relativement fine. La caractérisation MEB de cette poudre révèle des particules de granulométrie proches du micromètre. La poudre Tosoh TZ-3Y est

constituée d'agglomérats sphériques de 50-100 μm de diamètre. Ces agglomérats sont constitués de grains primaires nanométriques observables sur l'encart de la figure I-4 b). Les zircons Tosoh ayant une granulométrie identique pour les trois compositions seule la TZ-3Y est présentée.

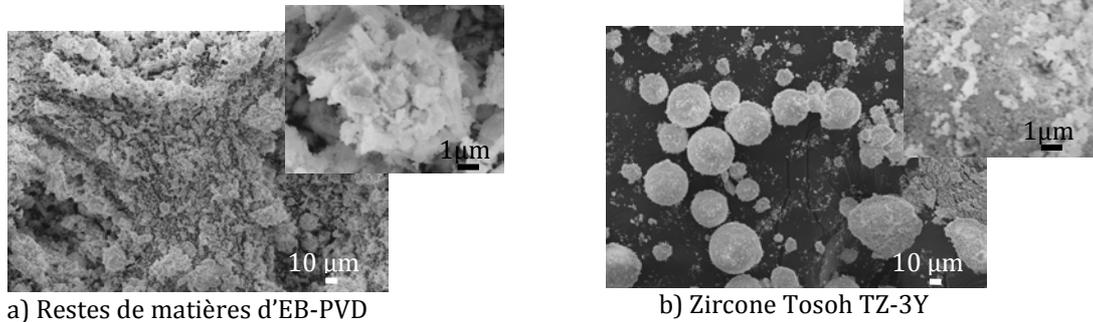


figure I-4 : Microstructures des différentes zircons yttrées étudiées

À partir de la figure I-4 il apparaît que les zircons yttrées ayant la granulométrie la plus fine sont celles produites par Tosoh. Afin d'obtenir les meilleurs résultats en cyclage thermique, la barrière thermique doit présenter la phase t' . Les diffractogrammes de la figure I-5 permettent de conclure à la disparition quasi-totale de la phase monoclinique après un recuit d'une heure à 1100°C pour toutes les poudres utilisées.

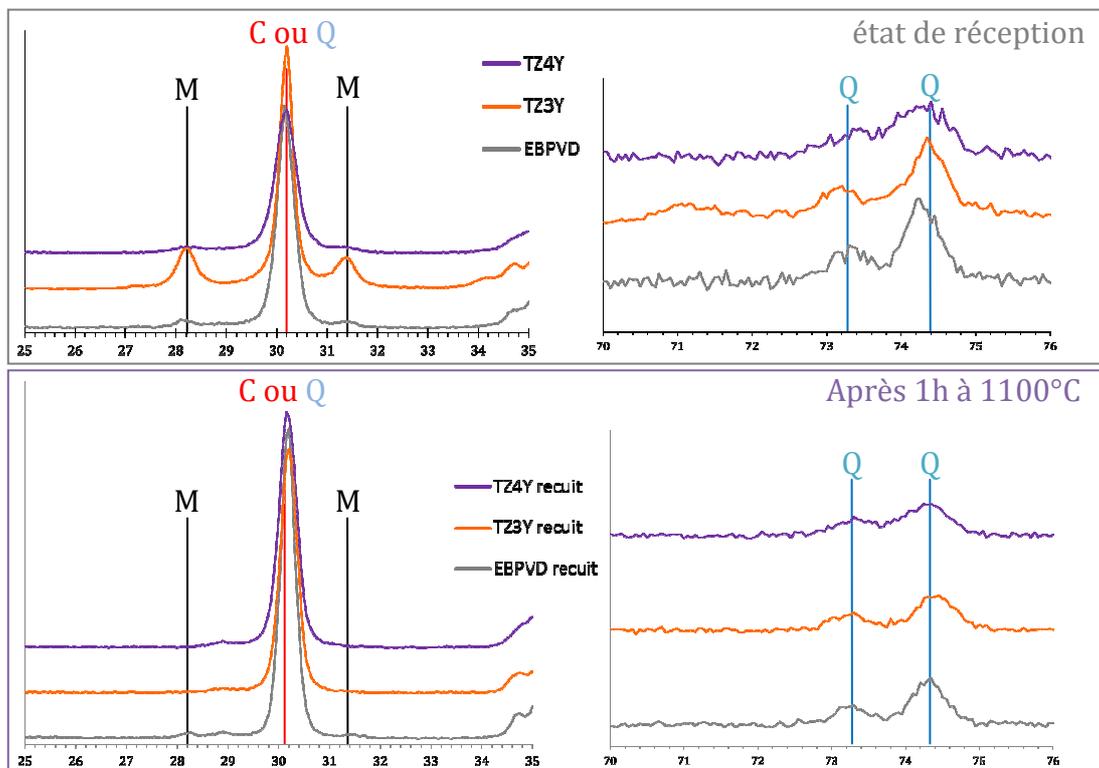


figure I-5 : Diffractogrammes des poudres de zirconium à l'état brut et après une heure de recuit à 1100°C

Les diffractogrammes entre $2\theta = 70$ et 80° semblent mettre en évidence une plus grande quantité de phase quaternaire t' après l'heure de recuit à 1100°C. De plus, pour l'ensemble des poudres caractérisées, la phase martensitique a entièrement disparu

après le recuit d'une heure. Ainsi ces poudres peuvent être utilisées pour réaliser des systèmes TBC. C'est donc pour des raisons de granulométrie que lors de cette étude les zircons yttriés utilisés majoritairement sont les zircons Tosoh. Pour comparer avec le système industriel, la zircone Tosoh TZ4Y est préférable, puisque c'est celle dont la composition chimique est la plus proche de celle utilisée dans l'installation d'EBPVD. Néanmoins seules les barrières thermiques les plus récentes ont été élaborées avec de la Tosoh 4Y et une grande majorité des systèmes TBC élaborés par SPS ont une barrière thermique de zircone TZ8Y.

II. Les techniques de caractérisation

E Métallographie

L'étude de systèmes barrière thermique complets nécessite la réalisation de coupes transverses pour avoir accès aux microstructures et aux compositions chimiques des différentes couches du système. La préparation de coupes transverses d'échantillons, souvent cyclés à la limite de leur durée de vie, est un exercice périlleux puisque le système est sous contrainte et l'adhérence du TGO à la couche de liaison est faible et diminue en présence d'eau ou de vapeur d'eau. Le simple fait de laisser un échantillon dans l'air ambiant peut conduire à une délamination à l'interface TGO/sous couche. Ce phénomène connu sous le nom de desktop spalling (DTS) ou moisture induced delayed spalling (MIDS) est relativement bien documenté (cf chapitre 1). Afin d'éviter cet écaillage en présence de vapeur d'eau, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur à l'issue des essais de cyclage thermique. Suite au cyclage, l'échantillon est pré-enrobé dans une résine époxy « G1-GATAN », polymérisant à 50°C. Une fois ce pré-enrobage terminé, l'échantillon est enrobé dans une résine Epofix polymérisant à froid. Cette résine est ensuite découpée à la microtrancheuse, Accutom 50 (Struers), pour préparer une coupe transverse. La vitesse d'avance de la meule est de 0,015 mm/s pour limiter les risques d'écaillage. Le polissage des coupes transverses est réalisé à l'aide d'une polisseuse automatique TegraPol-21, (Struers) en utilisant la procédure de polissage des alliages à base de nickel. Un polissage de finition est éventuellement fait en utilisant une poudre d'alumine (0,05 µm) diluée dans de l'eau sur un drap MD NAP (Struers). Pour les observations en microscopie électronique à balayage, une métallisation à l'argent d'une trentaine de secondes est réalisée suite au polissage afin de rendre la surface conductrice et ainsi faciliter les observations.

F Microscopie, et analyse chimique

1. Microscope optique, MEB-EDS, microsonde, MET et procédures associées

Les images en microscopie optique de ce manuscrit ont été obtenues avec un Olympus PMG3. Les échantillons ont été principalement caractérisés en microscopie électronique à balayage couplée à de l'analyse chimique par EDS. Le modèle utilisé est un LEO 435VP avec un analyseur utilisant le système IMIX de PGT. Lors de la quantification des spectres les effets de matrice sont corrigés par la méthode ZAF (Nombre atomique, Absorption, Fluorescence). Cet instrument nous a aussi permis de mesurer des épaisseurs de couche d'oxyde en multipliant les mesures ponctuelles le long de l'interface métal/oxyde mais aussi d'identifier les phases en présence et leurs compositions chimiques. Pour avoir un profil de composition dans l'épaisseur du revêtement, des analyses sont faites dans des rectangles de 200 μm de long et de 4 μm de haut pour différentes profondeurs. La figure II-1 présente les zones d'analyses et le profil de composition associé d'un échantillon cyclé.

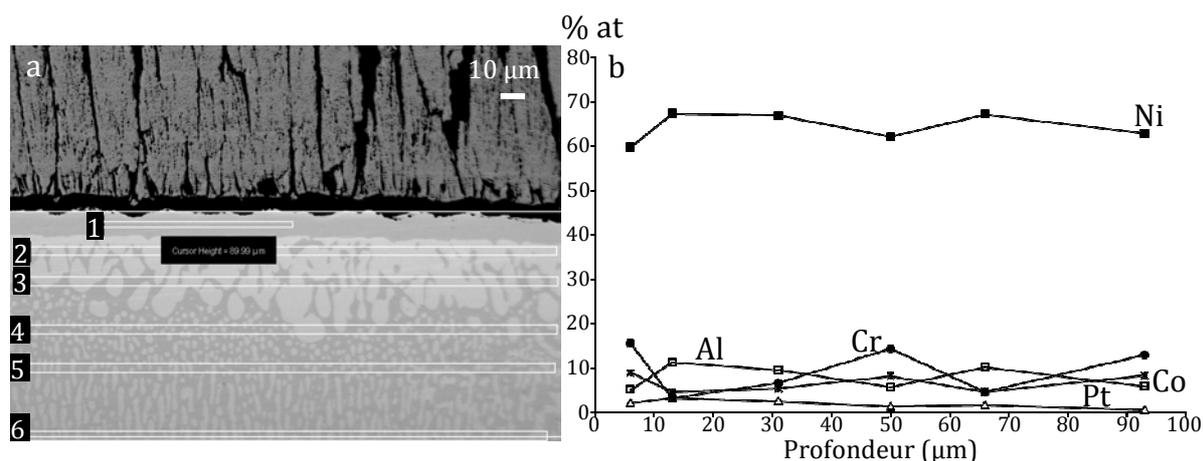


figure II-1 : a) Images MEB-mode rétrodiffusé (BSE) avec représentation des zones analysées par EDS et b) profil de composition correspondant

L'exploitation des spectres EDS se fait à partir de standards obtenus sur des témoins réels, néanmoins le fait d'analyser un volume souvent biphasé engendre une précision bien inférieure à celle d'une analyse d'un milieu monophasé. Une imprécision de plusieurs pourcents est envisageable pour ces analyses, mais cela n'a pas été quantifié. Après oxydation, pour améliorer la précision de l'analyse dans la couche continue de γ sous le TGO, le rectangle d'analyse a souvent été réduit pour s'assurer de n'analyser qu'une seule phase. Pour les mesures de concentrations très faibles, sous le pourcent atomique, des analyses ont été réalisées à la microsonde. Ces mesures ont été faites au laboratoire Geosciences Environnement Toulouse (GET) par Philippe de Parseval et Sophie Gouy. L'appareil est un SX 50 de la société Cameca doté de 3 spectromètres WDS. L'appareil étant uniquement doté d'une caméra optique pour l'imagerie, il est difficile de choisir la phase analysée lors de pointés dans un revêtement γ - γ' par exemple. Il est par contre aisé de localiser les zones analysées à la microsonde, à posteriori, par une analyse

MEB. En effet, à la microsonde, les échantillons sont recouverts d'un fin dépôt de carbone pour améliorer la conductivité électrique de la surface et éviter les phénomènes de charge dus au faisceau d'électrons. Pendant l'analyse, le faisceau interagit avec ce dépôt de carbone et forme des « cratères ». Ce sont ces cratères que l'on localise ensuite au MEB, lors d'une observation en mode secondaire, comme l'illustre la figure II-2.

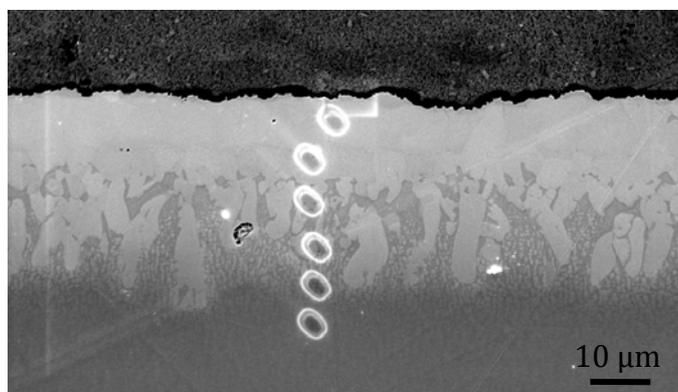


figure II-2 : Localisation de pointés de microsonde (MEB-mode électrons secondaires (SE))

Certaines observations complémentaires ont été faites avec un microscope électronique en transmission (MET) JEOL JEM 2010 du service TEMSCAN de l'UPS par Marie-Christine Lafont (CIRIMAT). La procédure de préparation d'une lame MET est la suivante : un barreau de 2 mm d'épaisseur est prélevé dans un échantillon. Ce barreau est ensuite coupé en deux et les deux parties sont collées l'une sur l'autre par la face revêtue, figure II-3 a). Le tout est inséré dans un tube en laiton de 3 mm de diamètre figure II-3b). Ce tube est ensuite débité en disques de 300 µm d'épaisseur à la scie à fil de précision. Ces disques sont par la suite amincis manuellement jusqu'à une épaisseur de 100 µm. L'amincissement ionique est finalement utilisé pour obtenir un lame MET, trouée en son centre, dont les bords du trou sont transparents aux électrons figure II-3c). L'intérêt de ce type de préparation est de maximiser les zones observables à l'interface métal/oxyde.

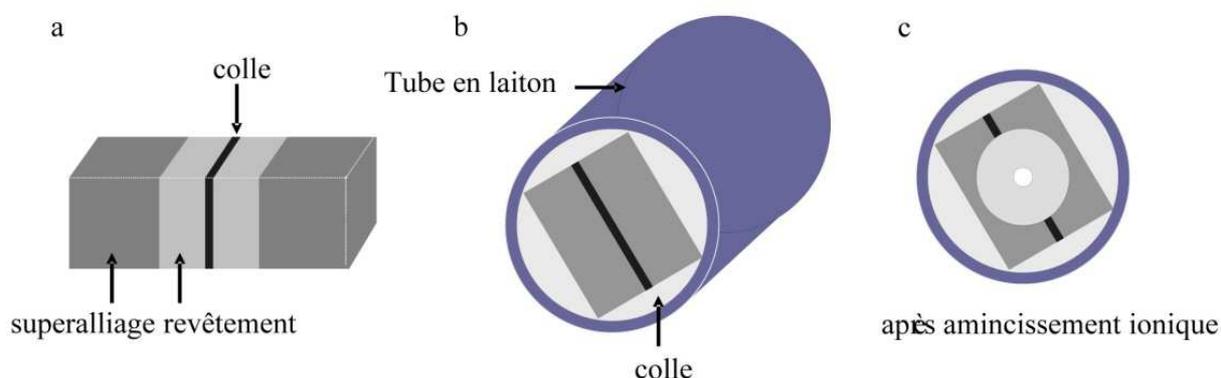


figure II-3 : Procédure pour la préparation de lames MET en coupes transverses

2. Analyse chimique pour les faibles concentrations, SDL et sonde atomique tomographique

Pour pouvoir doser certains d'éléments en très faibles concentrations, ainsi que pour le dosage des éléments légers comme le soufre et le carbone, des analyses SDL (Spectroscopie à Décharge Luminescente) et des analyses à la sonde atomique tomographique ont été conduites.

La spectroscopie à Décharge Luminescente a été utilisée pour mesurer les pollutions dans les revêtements après l'étape de SPS. Pour effectuer l'analyse, l'échantillon est placé à la cathode d'un montage plasma. Pour créer le plasma, l'enceinte est sous un vide proche de 100 Pa et un courant traverse l'échantillon en même temps que la surface est bombardée par un faisceau d'ions argon. De cette manière l'échantillon est vaporisé et les ions du plasma sont analysés par un spectromètre de masse. Les principaux avantages de cette technique d'analyse sont la capacité à doser tous les éléments chimiques à l'exception de l'hydrogène, une limite de détection sous le ppb et la possibilité de faire des profils par succession de cycles de vaporisation et d'analyse. L'inconvénient majeur est la précision de l'analyse SDL qui est de l'ordre de 20 % indépendamment de la quantité présente. Dans cette étude les analyses SDL ont été confiées au laboratoire Evans analytical group installé à Tournefeuille.

La sonde atomique tomographique a permis de localiser, à l'échelle atomique, la dispersion du hafnium dans un échantillon et d'étudier les interactions du hafnium avec les autres éléments. Cette analyse a été conduite par Carine Perrin-Pellegrino au laboratoire IM2NP de l'université Paul Cézanne Aix-Marseille III en utilisant une sonde Imago. La sonde atomique analyse des matériaux taillés en pointe présentant un rayon de courbure au sommet de l'ordre de 100 nm. Les pointes sont élaborées à l'aide d'une sonde ionique focalisée (Focused Ion Beam FIB). Dans un premier temps, un « wedge », sorte de triangle extrudé perpendiculairement à sa surface, est taillé dans l'échantillon à l'aide d'un canon à ions Ga⁺ (30 kV, 2,8 nA). Le « wedge » est ensuite extrait à l'aide du macromanipulateur, figure II-4 a), et débité sur des portes-pointes commerciaux, figure II-4 b). Le morceau est attaché au porte-pointe par des dépôts de platine. Finalement le morceau de « wedge » est abrasé par le canon pour obtenir la pointe de microsonde, figure II-4 c). Cette pointe a un diamètre de l'ordre de 100 nm au sommet.

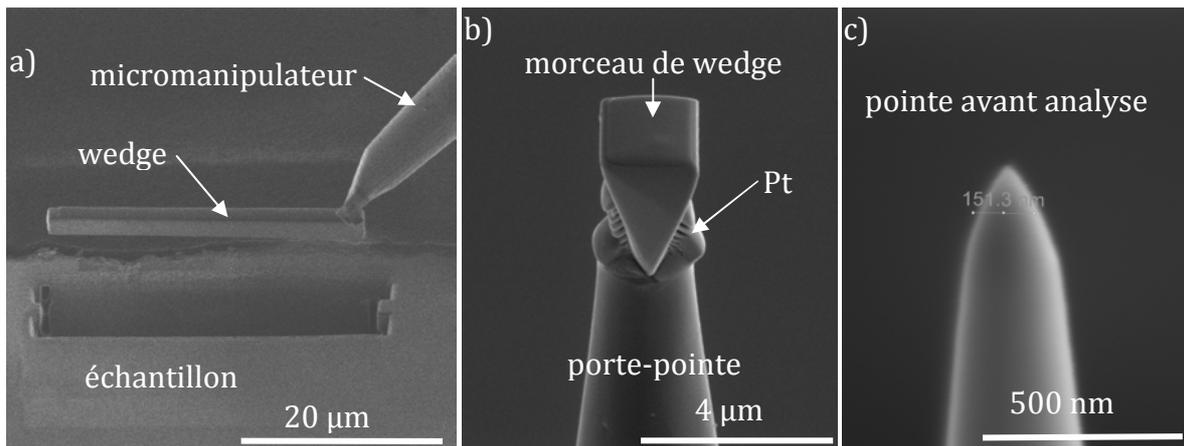


figure II-4 : Etapes de l'élaboration d'une pointe de sonde atomique tomographique

L'analyse se fait ensuite en évaporant la pointe par effet de champ couplé à des impulsions laser. Les atomes arrachés et ionisés vont heurter un détecteur sensible en position et résolu en temps. Ainsi à partir du temps de vol et de la localisation de l'impact sur le détecteur, il est possible de connaître la nature de l'atome et sa position spatiale initiale. Il est alors possible de reconstruire la pointe numériquement pour connaître la dispersion des éléments dans le matériau.

G Rugosité

Lors des essais de cyclage thermique, la rugosité de l'interface métal/oxyde a été mesurée en évaluant la rugosité arithmétique, R_a , à partir d'un protocole disponible dans la littérature [Tolpygo '04]. Pour ce faire, un profil d'au moins 1500 μm est reconstruit à partir d'images MEB prises au grandissement *1000. Ensuite, par analyse d'images, les coordonnées de l'interface métal/oxyde sont répertoriées en prenant un point tous les 5 μm . Le calcul du R_a se fait alors grâce à l'équation :

équation 1

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y'| dx$$

Avec y' l'écart à la hauteur moyenne et L la longueur du profil.

H Diffraction des rayons X

Dans cette étude deux appareils ont été utilisés :

- un Seifert XRD 3000, permettant de travailler en mode θ - θ ou en mode rasant.
- un diffractomètre de table Rigaku, modèle miniflex II utilisé uniquement en mode θ - θ .

Les diffractogrammes obtenus ont été indexés à partir des fiches du handbook Pearson [Villars '97]. Pour prendre en compte d'éventuelles modifications des paramètres de maille, dues à des différences de compositions chimiques ou de température, les paramètres ont pu être ajustés à partir du logiciel CaRIne Crystallography [Boudias '89].

III. La fabrication par SPS

La réalisation d'un système barrière thermique complet en une seule étape de SPS est un véritable défi, puisqu'il s'agit d'assurer simultanément le frittage d'une céramique et la diffusion des espèces métalliques dans le substrat. Les premiers développements des savoir-faire nécessaires à cette réalisation sont antérieurs à ce travail de thèse et sont accessibles dans la thèse de M. Mathieu Boidot [Boidot '10a] et dans un article de revue du travail réalisé au CIRIMAT [Monceau '09]. Cette partie fabrication ne reprend donc que les éléments clés pour la réalisation de systèmes TBC en y incorporant les améliorations apportées au cours de ce travail. Les points principaux sont l'architecture de l'empilement réalisé dans la matrice, les cycles de température et de pression permettant d'obtenir un système barrière thermique complet. Le dernier point abordera les pollutions engendrées par ce moyen d'élaboration.

Lors de ce travail, l'appareil utilisé est celui de la plateforme nationale de frittage flash (PNF2), à savoir un Dr Sinter 2080 (Sumitomo Coal Mining Co., Japon). Cet appareil permet de chauffer l'échantillon grâce au passage d'un courant de forte intensité mais de faible voltage. Ce courant est appliqué par pulses selon la séquence de pulses 12/2 recommandée par le fabricant. Cette séquence correspond à 12 pulses de 3 ms suivis de deux temps morts de 3 ms.

A Le montage expérimental dans la matrice

Pour réaliser un système TBC en utilisant le SPS, il faut mettre en place un assemblage composé d'un substrat, de feuilles métalliques et de poudre céramique dans une matrice en graphite. Un schéma représentant un assemblage type, utilisé pour la réalisation de la grande majorité des 150 échantillons réalisés par SPS, est présenté en figure III-1 .

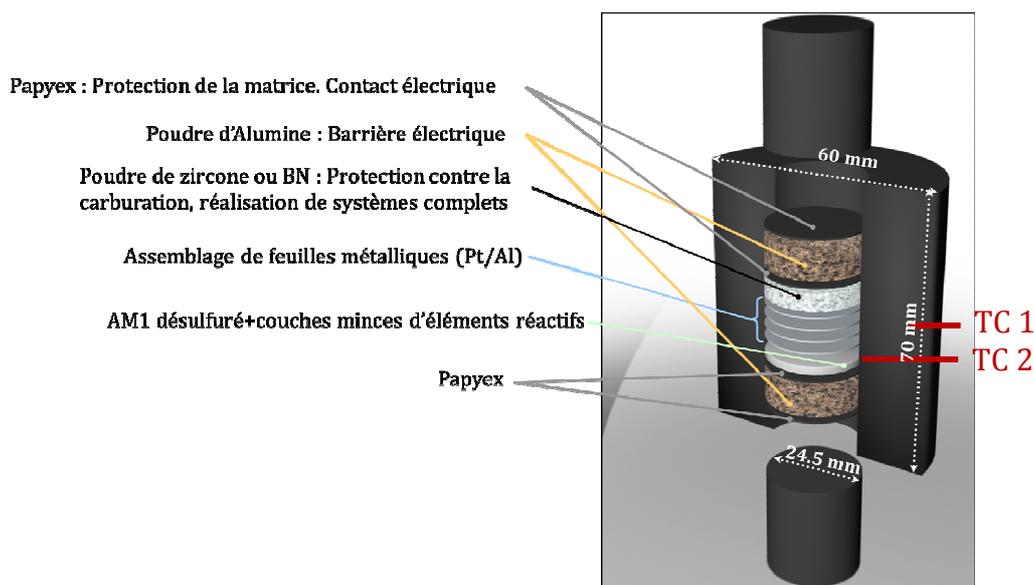


figure III-1 : Assemblage « conventionnel » d'une matrice SPS

Le diamètre interne des matrices est de 25 mm et les échantillons font 24,5 mm de diamètre. Le jeu entre l'échantillon et le bord interne de la matrice est comblé en intercalant une feuille de carbone graphite (Papyex) de 200 μm d'épaisseur assurant un bon contact, et empêchant les poudres de fritter directement contre la matrice. Une analyse SDL a été réalisée, tableau III-1, pour déterminer les éléments contenus dans le papyex qui pourraient polluer les systèmes TBC.

Mg	Al	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu
73	310	520	19	56	29	14	130	1,1

tableau III-1 : Pollutions du papyex par analyse SDL en ppm pds

En complément de cette analyse SDL, le taux de soufre a été analysé par « Instrumental Gas Analysis » (IGA) et s'élève à 480 ppm pds. Ce taux est relativement élevé, mais il n'existe pas de Papyex contenant moins de soufre. Le système barrière thermique complet est obtenu par l'empilement sur le substrat d'AM1 poli 600 (avec des dépôts éventuels d'éléments réactifs) de feuilles d'aluminium et de platine de différentes épaisseurs. La poudre de zircone qui formera la barrière thermique est répartie sur la feuille métallique supérieure. Sur la figure III-1 apparaissent aussi les disques de Papyex qui permettent d'assurer un bon contact entre les différentes parties de l'empilement. Lors de la réalisation de sous couches nues sur le substrat, du nitrure de bore est projeté sur le disque de Papyex en contact avec les feuilles métalliques afin d'empêcher la carburation du revêtement [Monceau '09]. Ainsi le SPS permet, soit de faire des systèmes TBC en une étape avec une barrière thermique obtenue à partir d'une poudre, soit de réaliser des revêtements métalliques de protection contre l'oxydation. Aux deux extrémités de ce montage, une poudre d'alumine est disposée pour limiter les gradients de température. En effet, la procédure régulière lors de la réalisation d'une expérience SPS prévoit la mise en place d'un thermocouple de régulation dans un trou profond de 3 mm à la surface de la matrice (TC1). Afin d'évaluer le gradient entre la température de l'échantillon et la température mesurée par TC1, des mesures de calibration ont été réalisées avec un thermocouple au contact de l'échantillon (TC2). Les températures de consigne ont ensuite été adaptées pour prendre en compte ce gradient radial qui peut être 150°C plus chaud au centre de la matrice. Pour limiter ce gradient, des barrières électriques d'alumine sont donc placées à chaque extrémité de l'empilement. De par leur caractère isolant ces barrières dévient les lignes de courant du substrat vers la matrice. Ainsi le chauffage est plus homogène et le risque de surchauffe local est limité. Cet effet des barrières d'alumine est observable sur la figure III-2 représentant le résultat d'une simulation numérique axisymétrique calculée avec Comsol [Comsol '98]. La figure III-2 a) représente la distribution de température dans l'ensemble de l'enceinte, avec dans la matrice un pion d'Inconel 718 de 2 mm d'épaisseur, après 700 secondes de chauffe. Ce calcul est effectué à partir d'un profil de courant mesuré en conditions réelles sur l'appareil. La figure III-2 b) est obtenue avec le même courant et les mêmes matériaux, mais avec des barrières d'alumine de part et d'autre du pion d'Inconel. Le gradient de température entre le centre de l'échantillon et le bord de la matrice est de 110°C dans le premier cas et de 50°C avec les barrières d'alumine.

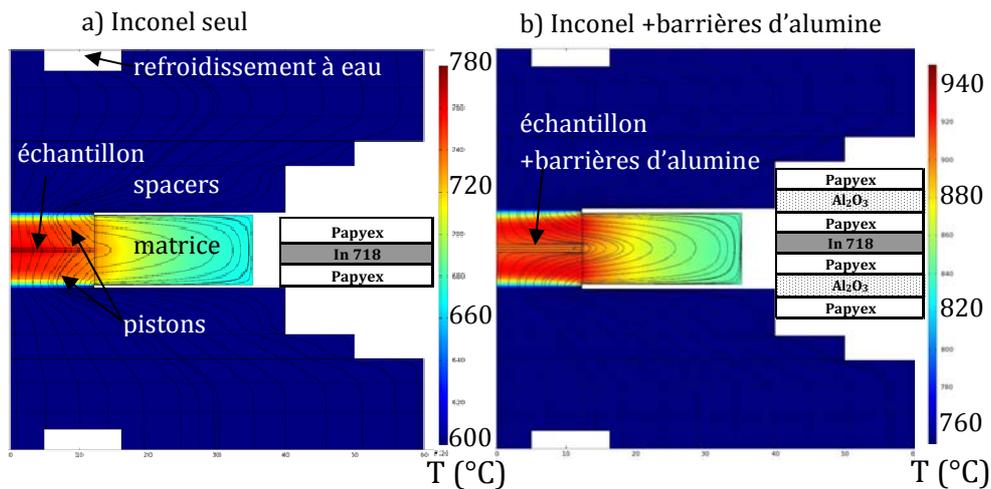


figure III-2 : Distribution de température dans le SPS a) sans et b) avec barrières d'alumine

La simulation réalisée sur Comsol permet aussi de suivre l'évolution des températures pendant le cycle. La figure III-3 présente donc les températures en surface de la matrice (TC1) au bord de l'échantillon (TC2) et au centre de l'échantillon (Tcentre) avec et sans barrière d'alumine. La différence de température radiale TC2-TC1 est reportée dans le même graphique.

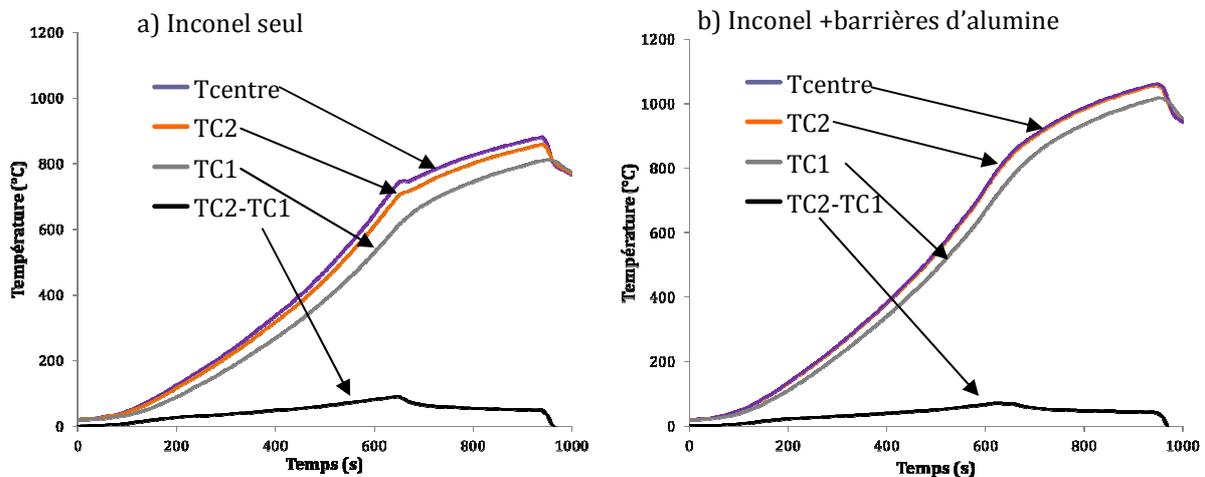


figure III-3 : évolutions des températures obtenues à partir de la simulation Comsol

Cette figure met bien en évidence l'importance des barrières en alumine puisque elles améliorent l'homogénéité de la température de l'échantillon et réduisent le gradient radial entre la température mesurée en surface de matrice et la température de l'échantillon. Ainsi l'écart entre le bord et le centre de l'échantillon est pratiquement nul en présence de barrières d'alumine. De plus, l'écart maximal calculé entre TC2 et TC1 s'élève à 70°C en présence de barrières d'alumine, 90°C sans.

B Le cycle SPS

Les cycles de température et de pression ont été optimisés pour :

- prendre en compte le gradient de température entre la mesure faite au thermocouple proche de la matrice (TC1) et la température au niveau de l'échantillon (TC2), le thermocouple de régulation étant TC1.
- permettre le frittage de la céramique et obtenir une porosité proche de la porosité d'une barrière thermique EBPVD qui est entre 8 et 28 % [Jang '05, '06].
- optimiser l'incorporation d'aluminium dans le revêtement.
- conserver un temps d'élaboration très court.

Les profils de température et de pression pour la réalisation de systèmes barrières thermiques complets sont présentés dans la figure III-4.

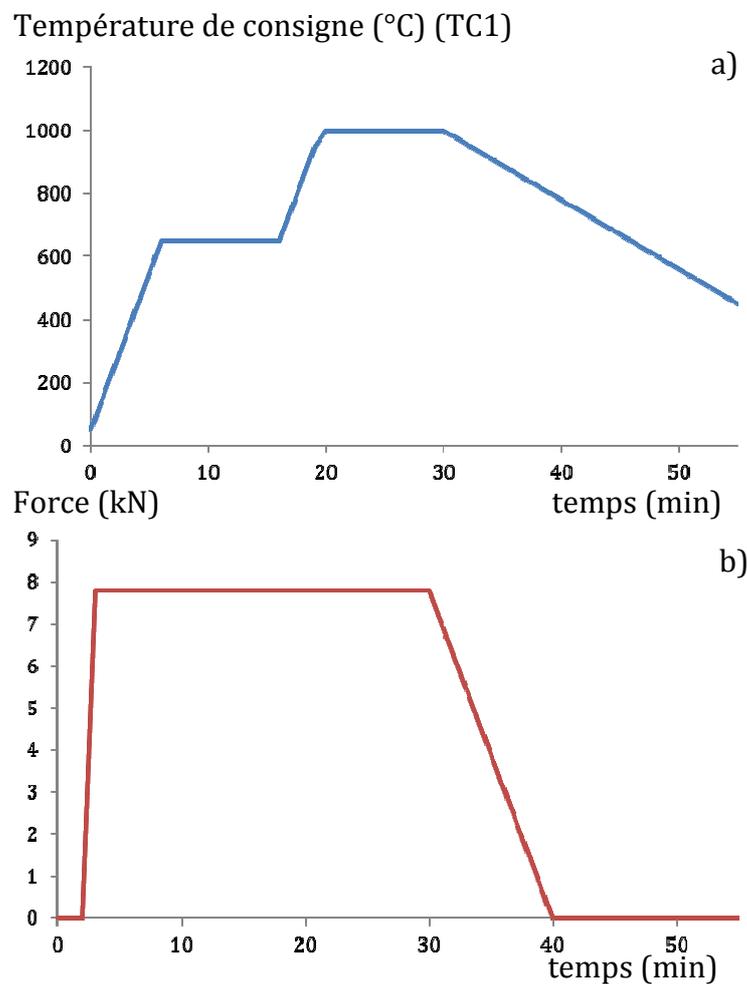


figure III-4 : Profils a) de température et b) de pression d'un cycle SPS pour la réalisation d'un système TBC

Lors de la réalisation de sous couches à partir de platine et d'aluminium, le cycle thermique est composé d'un palier à basse température, de 10 min à 650°C comme sur la figure III-4 a), suivi d'un palier de diffusion à haute température, 10 min à 950°C.

Le palier thermique à basse température est nécessaire car les réactions entre le platine et l'aluminium pour former PtAl, PtAl₂ ou Pt₂Al₃ sont des réactions SHS (Self-

propagating High temperature Synthesis). L'échauffement maximal produit par une de ces réactions peut être calculé en faisant les hypothèses suivantes :

- matières premières : un disque d'aluminium de deux micromètres d'épaisseur et un disque de platine de 10 micromètres d'épaisseur.
- Le composé formé est PtAl (enthalpie de formation maximale de l'ensemble des intermétalliques $PtAl_x$, égale à -100 kJ/mol d'atomes [Topic '09])
- La réaction est totale et l'aluminium est le réactif limitant, donc $n_{PtAl \text{ finale}} = n_{Al \text{ initiale}}$
- La chaleur fournie par la réaction de formation est entièrement utilisée pour échauffer le PtAl formé et le platine n'ayant pas réagi. Ce mélange de phase est supposé s'échauffer comme du platine pur ($C_p = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

L'application numérique conduit à une énorme augmentation de température de 1250°C . Cette valeur est bien sûr estimée par excès puisque toute dissipation de l'énergie dans le reste de la matrice est négligée. Dans le SPS cet échauffement n'est pas détectable par le thermocouple de contrôle car les quantités de platine et d'aluminium mises en jeu par cette réaction sont trop faibles. Néanmoins si la réaction SHS a lieu alors que le système est à 1000°C on peut craindre une surchauffe locale importante pouvant entraîner la fusion d'une partie du superalliage ou son fluage. Le palier à basse température permet donc de se prémunir contre ce genre de désagrément en laissant cette réaction se faire à partir d'une température moindre. Ce palier à basse température n'est donc nécessaire que lors de l'ajout combiné de platine et d'aluminium bien qu'une équipe américaine [Song '10] utilise aussi cette méthode, sans pour autant la justifier, pour réaliser des sous couches MCrAlY enrichies en aluminium.

Différentes températures ont été testées pour le palier à basse température. La figure III-5 présente deux vues d'une coupe transverse d'une expérience SPS interrompue après un palier bas à 650°C de consigne.

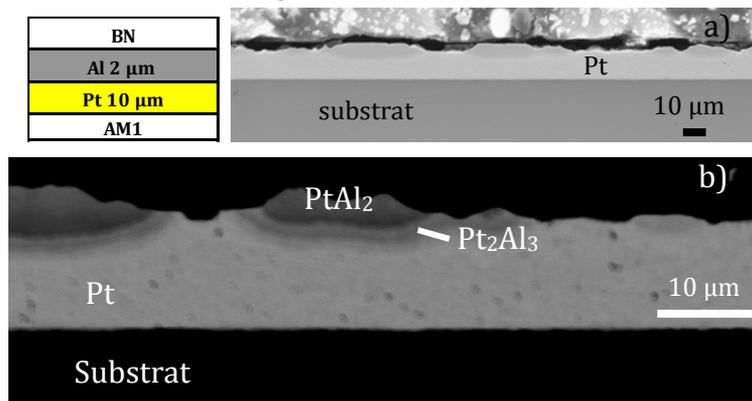


figure III-5 : Images MEB d'une coupe transverse d'un échantillon 10/2 après le palier basse température à 650°C a) mode SE, b) mode BSE

Sur la figure III-5 a) il apparaît clairement que l'inter-diffusion entre le platine et les éléments du superalliage n'a pas commencé à cette température. De plus, à certains points de la coupe transverse, la feuille de platine est décollée du substrat. Par contre la réaction entre la feuille de platine et la feuille d'aluminium a eu lieu et on observe, sur la figure III-5 b) des îlots sombres d'intermétalliques $PtAl_x$ (avec $x=2$ ou $3/2$) riches en aluminium, en dessous de ces îlots la concentration en aluminium est quasiment nulle. Entre les îlots, un enrichissement de 30 % at en aluminium de la feuille de platine est

mesuré par EDS en surface. Cette couche est extrêmement fine puisque à 3 μm de profondeur on retrouve du platine pur. Ces observations indiquent que la réaction n'est pas homogène sur la surface de l'échantillon et que des points chauds doivent exister, entraînant une fusion locale de l'aluminium conduisant à la formation d'îlots riches en aluminium. Ces îlots risquent de jouer un rôle négatif puisqu'ils sont proches de la composition PtAl_2 qui est une phase fragile [Feuerstein '08]. La rupture mécanique de ces îlots entraînerait un taux d'aluminium dans le revêtement bien plus faible que désiré. Pour contrecarrer cet effet négatif la température du palier a été abaissée à 500°C, donc en dessous de la température de fusion de l'aluminium. Une expérience interrompue pour les mêmes compositions de feuilles a été réalisée et une coupe transverse est présentée en figure III-6.

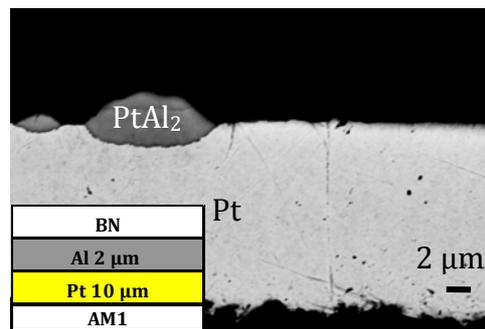


figure III-6 : Images MEB d'une coupe transverse d'expérience interrompue après le palier basse température à 500°C, mode BSE

Dans ce cas la diffusion entre la feuille de platine et le substrat n'a absolument pas eu lieu et la feuille de platine s'est décrochée du substrat en sortie de SPS. L'observation en coupe transverse de cette feuille de platine révèle des îlots de phases riches en aluminium (PtAl_2) bien plus petits et bien moins nombreux. Entre les îlots, l'enrichissement en aluminium a une concentration de 30 % at est mesuré sur 2-3 μm . L'incorporation d'aluminium semble donc être meilleure, d'autant plus qu'à 5 μm de profondeur la concentration en aluminium est encore de 10 % at d'aluminium. Ces résultats ont malheureusement été obtenus assez tardivement et une grande partie des échantillons de cette étude ont été réalisés avec une température de consigne de 650°C pour le palier froid.

Le palier à haute température a deux objectifs. Le premier est de faire diffuser le platine et l'aluminium mais il s'agit aussi de faire fritter la poudre de zircone yttrée recouvrant le système. Pour cela la température de consigne est assez haute, $\text{TC1}=1000^\circ\text{C}$, tout en garantissant que la température de l'échantillon (TC2) reste bien inférieure à la température de fusion de l'AM1 ($T_{\text{liquidus}}=1365^\circ\text{C}$) ou à la température de remise en solution des précipités γ' du substrat (1270°C). Suite à ce palier à haute température, le refroidissement de l'échantillon est contrôlé pour limiter les contraintes mécaniques d'origine thermique dans le système. Ainsi la vitesse de refroidissement est de 10°C par min pendant 35 min. Pour les échantillons sans barrière thermique le palier à haute température se fait à 950°C. La durée du palier chaud varie entre 2 et 10 minutes selon les épaisseurs de feuilles ajoutées.

Le cycle de pression est assez simple. Il s'agit d'imposer pendant la durée de l'expérience une pression suffisante pour permettre le frittage de la zircone en assurant une porosité proche de la porosité de la zircone EBPVD. Pour cela une contrainte de 50MPa, est appliquée après deux minutes de chauffe et s'arrête à la fin du palier à haute température.

C Les pollutions engendrées par le SPS

Le premier chapitre a rappelé l'importance de certaines pollutions sur la tenue d'un système TBC en oxydation cyclique. Les éventuelles pollutions induites par le SPS ont aussi été présentées. Afin de mesurer l'incorporation de ces pollutions, une analyse SDL par la face arrière d'un échantillon revêtu de 2 μm de platine sans barrière thermique a été réalisée. Le revêtement ainsi obtenu a une épaisseur estimée de 7-8 μm . L'analyse SDL est faite par la face arrière afin d'avoir une meilleure réponse de la partie supérieure du revêtement avant que les pollutions de surface ne faussent l'analyse. Il a déjà été observé qu'une épaisseur importante de platine ($> 6 \mu\text{m}$, [Monceau '09]) limitait la présence de carbures dans le revêtement. Ainsi en recouvrant un substrat de seulement 2 μm de platine on s'est placé volontairement dans les conditions les plus propices à d'importantes pollutions. Les résultats de l'analyse SDL effectuée sont donnés dans la figure III-7.

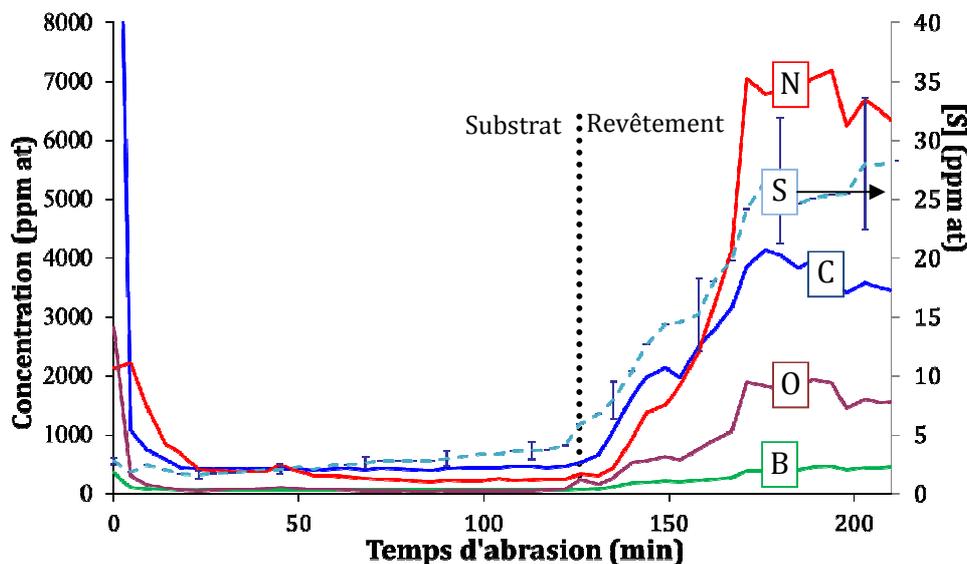


figure III-7 : Analyse SDL d'un revêtement de 2 μm de Pt sur un pion d'AM1, épaisseur estimée du revêtement 7-8 μm

Le taux de soufre mesuré dans le revêtement est relativement important (30 ppm at) mais la quantité globale de soufre rapportée à l'épaisseur de l'échantillon reste faible. En effet en considérant un taux de 30 ppm at homogène dans les 7 μm du revêtement la quantité de soufre apportée représente 0,1 ppm at sur l'ensemble de l'échantillon de 2 mm d'épaisseur. Cette pollution est moins importante que celles rencontrées dans le procédé classique de dépôt de platine électrolytique suivi d'aluminisation en phase vapeur. En effet le pic de soufre de l'analyse SDL présentée dans le premier chapitre

s'élève à 30 ppm pds. Les pollutions en azote et en carbone sont élevées et pourraient avoir une influence forte sur le cyclage puisque les éléments réactifs peuvent former des carbures et des nitrures très stables et donc être immobilisés dans le revêtement. Pour comparaison, la figure III-8 présente l'analyse SDL d'un échantillon réalisé dans les mêmes conditions mais avec une barrière thermique, jouant aussi le rôle de barrière de diffusion pour les pollutions.

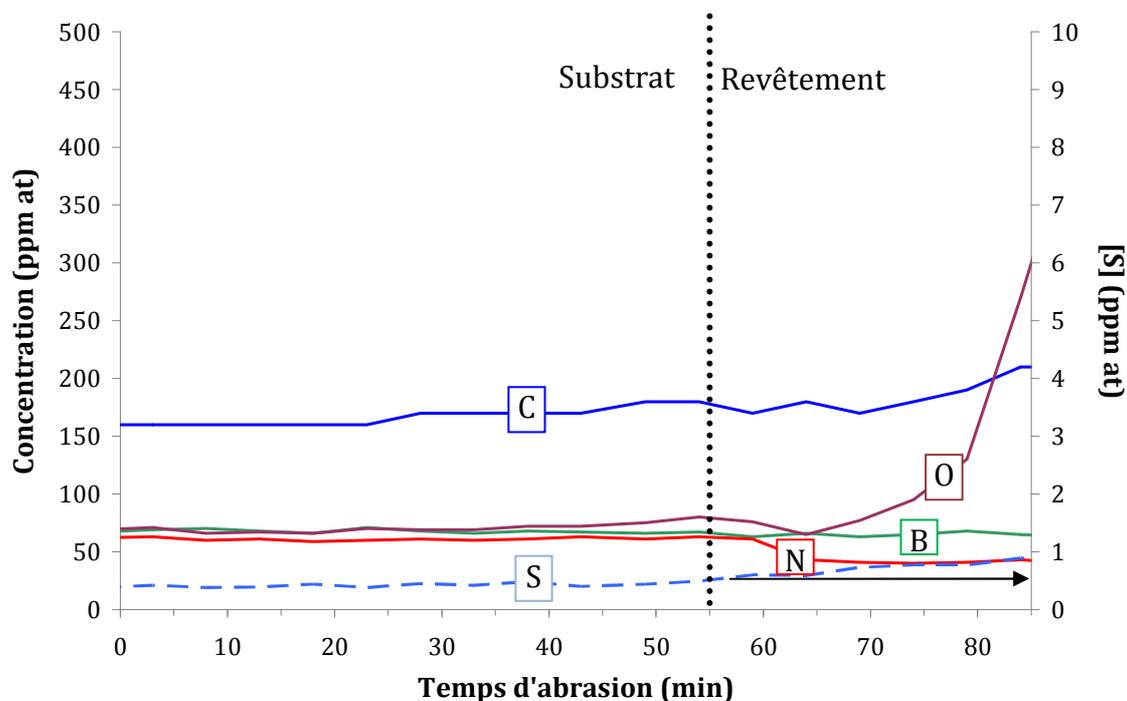


figure III-8 : Analyse SDL d'un revêtement de 2 µm de Pt avec une barrière thermique de zircone yttrée

Ainsi avec une barrière thermique SPS les échantillons présentent un taux de soufre extrêmement bas, avec une valeur maximale de l'ordre de 1 ppm at. Les pollutions en azote et en bore diminuent dans le revêtement puisque dans ce cas il n'y a pas de nitrure de bore ajouté en surface du système. De plus la concentration en carbone n'augmente que très légèrement par rapport au niveau de carbone dans le superalliage. Un enrichissement en oxygène du système est observé, la concentration reste cependant assez faible et aucun phénomène d'oxydation interne n'est observé en coupe transverse sur les échantillons. Ces analyses sont légèrement biaisées par l'inclinaison du revêtement par rapport au plan de l'analyse. La présence de zircone yttrée sur le deuxième échantillon ne permet pas de connaître l'inclinaison de la sous couche par rapport au faisceau. De ce fait lors de l'abrasion le cratère a percé la sous couche sur le bord de la zone analysée. L'ensemble de la sous couche n'a donc pas été analysée, mais même si le taux de soufre est 5 fois supérieur (en supposant que seul 20 % de la sous couche ont effectivement été analysé) les conclusions n'en restent pas moins justes, et l'effet de barrière antipollution de la zircone yttrée est notable.

IV. Le dépôt par EBPVD

Afin de pouvoir comparer les sous couches γ - γ' riches en platine à la sous couche β - $(\text{Ni,Pt})\text{Al}$ utilisée par SNECMA il est nécessaire d'élaborer des systèmes avec la même barrière thermique et la même rugosité initiale. Pour cela, des sous couches nues ont été réalisées par SPS. Ces sous couches ont ensuite subi un polissage (p4000) pour retirer la plus grande partie du nitrure de bore présent en surface suivi d'un recuit de diffusion permettant d'obtenir un revêtement présentant les phases γ - γ' . Le dépôt de la barrière thermique a ensuite été fait au Ceramic Coating Center à Châtelleraut en utilisant une procédure industrielle. Suivant cette procédure, après un nettoyage, une tige est soudée sur la face arrière de l'échantillon et sur un porte objet adapté à l'appareil industriel. Les échantillons sont ensuite sablés à 2 bars avec de l'alumine. Le nombre de passes est ajusté pour assurer une apparence métallique exempte de reste de nitrure de bore ou d'oxydes ayant crû pendant le recuit. Le sablage permet aussi de créer une rugosité propice à la tenue de la barrière thermique EBPVD, ($R_a \sim 0,5 \mu\text{m}$). En effet, l'accroche mécanique de la barrière thermique est largement influencée par la préparation de surface [Hervier '08]. Le montage des pions sur le porte objet est présenté en figure IV-1 suite au sablage.



figure IV-1 : Echantillons soudés sur le porte objet avant dépôt EBPVD

Une fois sablés les échantillons sont introduits dans l'appareil d'EBPVD. La première étape est un dégazage suivi d'une préchauffe aux alentours de 1000°C . Les échantillons rentrent ensuite dans la chambre de dépôt où deux canons à électrons permettent d'évaporer des barreaux de zircone yttrée ($(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04} \%$ at). Les échantillons sont en rotation dans le cône d'évaporation des cibles de zircone yttrée, et le temps de dépôt permet d'obtenir une couche de zircone yttrée de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Un recuit est réalisé après le dépôt d'EBPVD en atmosphère oxydante, pour obtenir une zircone stœchiométrique.

V. Les traitements thermiques

Suite à l'étape de SPS, les échantillons peuvent éventuellement subir un recuit de diffusion afin d'assurer la présence des phases γ - γ' . Le recuit permet aussi d'éliminer les restes éventuels de papyex sur les échantillons. Ce recuit a lieu dans un four Carbolite 1300 et la température du recuit est de 1100°C. Le temps de recuit dépend de l'épaisseur du revêtement et des phases en présence.

Une fois le revêtement protecteur élaboré, le test de caractérisation standard de ce travail est la caractérisation en cyclage thermique à 1100°C. Le cyclage a lieu dans le Grand Banc d'Oxydation Cyclique (GBOC) du CIRIMAT présenté en figure V-1a). Le contrôle de température se fait à l'aide d'un thermocouple de type S au sommet de la tige en alumine supportant les plateaux et les porte échantillons.

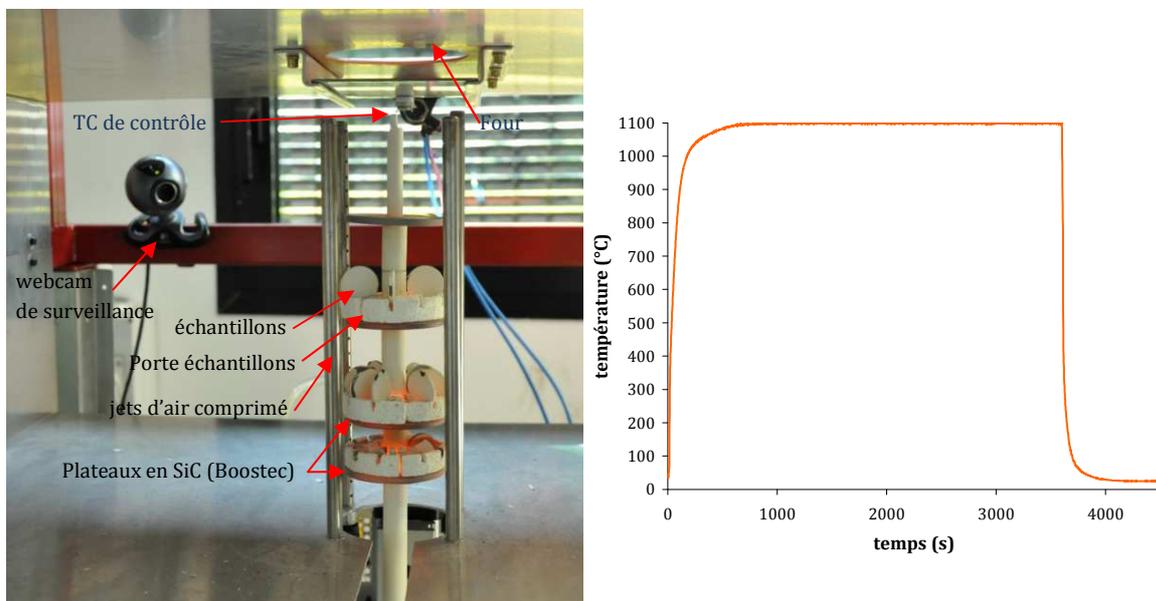


figure V-1 :a) Banc de cyclage thermique GBOC b) cycle de température

Le cycle, représenté en figure V-1b), se compose d'une montée rapide à 1100°C en moins de 5 min, d'un maintien en température de 60 minutes, chauffe comprise, et finalement d'un refroidissement rapide sous air comprimé filtré pendant 15 minutes. Ce banc d'essais a été calibré sur les installations utilisées chez Snecma-Villaroche pour une comparaison directe des résultats.

Liste des figures du chapitre 2

<i>figure I-1 : Détails de la microstructure de l'AM1 (coulée X7325) a) et b) et c) attaque positive sur état de réception de l'AM1 d) microstructure exempte de nappe de γ' après recuit 1300°C, 3h e) cavité du superalliage.....</i>	<i>74</i>
<i>figure I-2 : Vues en coupe de l'interface revêtement γ-γ' SPS/substrat d'AM1 après attaque métallographique.....</i>	<i>75</i>
<i>figure I-3 : Profil XPS du rapport O/Hf en fonction du temps d'abrasion.....</i>	<i>76</i>
<i>figure I-4 : Microstructures des différentes zircons yttrées étudiées.....</i>	<i>78</i>
<i>figure I-5 : Diffractogrammes des poudres de zircone à l'état brut et après une heure de recuit à 1100°C.....</i>	<i>78</i>
<i>figure II-1 : a) Images MEB-mode rétrodiffusé (BSE) avec représentation des zones analysées par EDS et b) profil de composition correspondant.....</i>	<i>80</i>
<i>figure II-2 : Localisation de pointés de microsonde (MEB-mode électrons secondaires (SE)).....</i>	<i>81</i>
<i>figure II-3 : Procédure pour la préparation de lames MET en coupes transverses.....</i>	<i>81</i>
<i>figure II-4 : Etapes de l'élaboration d'une pointe de sonde atomique tomographique.....</i>	<i>83</i>
<i>figure III-1 : Assemblage « conventionnel » d'une matrice SPS.....</i>	<i>84</i>
<i>figure III-2 : Distribution de température dans le SPS a) sans et b) avec barrières d'alumine.....</i>	<i>86</i>
<i>figure III-3 : évolutions des températures obtenues à partir de la simulation Comsol.....</i>	<i>86</i>
<i>figure III-4 : Profils a) de température et b) de pression d'un cycle SPS pour la réalisation d'un système TBC.....</i>	<i>87</i>
<i>figure III-5 : Images MEB d'une coupe transversale d'un échantillon 10/2 après le palier basse température à 650°C a) mode SE, b) mode BSE.....</i>	<i>88</i>
<i>figure III-6 : Images MEB d'une coupe transversale d'expérience interrompue après le palier basse température à 500°C, mode BSE.....</i>	<i>89</i>
<i>figure III-7 : Analyse SDL d'un revêtement de 2 μm de Pt sur un pion d'AM1, épaisseur estimée du revêtement 7-8 μm.....</i>	<i>90</i>
<i>figure III-8 : Analyse SDL d'un revêtement de 2 μm de Pt avec une barrière thermique de zircone yttrée.....</i>	<i>91</i>
<i>figure IV-1 : Echantillons soudés sur le porte objet avant dépôt EBPVD.....</i>	<i>92</i>
<i>figure V-1 : a) Banc de cyclage thermique GBOC b) cycle de température.....</i>	<i>93</i>

Liste des tableaux du chapitre 2

<i>tableau I-1 : Composition chimique de l'AM1 étudié.....</i>	<i>73</i>
<i>tableau I-2 : Eléments mineurs dosés par SDL.....</i>	<i>73</i>
<i>tableau I-3 : Pureté des cibles utilisées pour la PVD-RF.....</i>	<i>75</i>
<i>tableau I-4 : Composition des feuilles d'aluminium en ppm pds.....</i>	<i>77</i>
<i>tableau I-5 : Composition des feuilles de platine en ppm pds.....</i>	<i>77</i>
<i>tableau I-6 : Compositions chimiques des zircons yttrées utilisés.....</i>	<i>77</i>
<i>tableau III-1 : Pollutions du papyex par analyse SDL en ppm pds.....</i>	<i>85</i>

CARACTERISATIONS DES SYSTEMES TBC, AVEC SOUS COUCHES γ - γ' , ELABORES PAR SPS

Le procédé de frittage flash permet de réaliser des sous couches nues ou recouvertes d'une barrière thermique céramique en zircone yttrée. L'étape d'élaboration peut être suivie d'un recuit de diffusion pour assurer la présence des phases γ - γ' dans les revêtements épais. Ce chapitre se veut une synthèse des caractérisations faites pour chaque couche du système barrière thermique : la couche céramique, l'oxyde formé pendant l'étape de SPS et la couche de liaison.

I. Introduction	97
II. La barrière thermique.....	98
III. Le revêtement	99
A Microstructures obtenues et compositions cibles.....	99
B Prévion de l'épaisseur des revêtements.....	103
C Les éléments réactifs	111
1. Dispersion des éléments réactifs dans le revêtement	111
2. Etat chimique des éléments réactifs.....	112
IV. LE TGO	114
V. À propos de l'effet des éléments cuivre et argent.....	117
A Répartition des éléments cuivre et argent dans une sous couche γ-γ' riche en platine	118
1. Résultats obtenus quant à l'effet du cuivre sur des sous couches réalisées sur un substrat d'AM1 :	122
2. Résultats obtenus quant à l'effet du cuivre sur des sous couches réalisées sur un substrat de nickel pur	124
B Effet du cuivre et de l'argent sur la diffusion dans le SPS	125
VI. Reproductibilité des revêtements SPS et comparaison avec d'autres moyens d'élaboration.....	127

VI. Introduction

De nombreux revêtements ont été réalisés depuis 2007 au CIRIMAT. La richesse de ces essais a permis d'appréhender le potentiel du SPS dans l'optique d'élaborer des revêtements protecteurs contre l'oxydation à haute température. Les enjeux, pour ce travail de thèse, étaient de réussir à élaborer, sur un superalliage à base de nickel, une sous couche de diffusion de composition contrôlée à partir de platine et d'aluminium, mais aussi d'évaluer rapidement la capacité de différents éléments réactifs à améliorer la tenue en oxydation du revêtement. Grâce à la simplicité, et la rapidité des élaborations par SPS, les essais ont pu être nombreux en termes d'épaisseur de feuilles (de platine et d'aluminium) et de composition en éléments réactifs. Le tableau suivant regroupe les bornes des épaisseurs de feuilles métalliques et de dépôts lors de l'ensemble des essais réalisés.

	min	max	Source
Epaisseur de platine (en μm)	2	10	Feuille
Epaisseur d'aluminium (en μm)	0	12	Feuille
Epaisseur de hafnium (en nm)	30	240	PVD-RF
Epaisseur d'yttrium(en nm)	30	350	PVD-RF
Epaisseur de zirconium (en nm)	20	100	PVD-RF
Epaisseur de silicium (en nm)	20	320	PVD-RF
Epaisseur de cuivre (en nm)	100	220	PVD-RF
Epaisseur d'argent(en nm)	200	350	PVD-RF
Epaisseur d'or (en nm)	100	550	PVD

tableau VI-1 : Epaisseurs limites des feuilles métalliques et des dépôts

Concernant la barrière thermique, les premiers essais ont permis de déterminer la masse de poudre de zircone yttrée nécessaire à l'obtention d'une barrière thermique de 150 μm d'épaisseur. Ainsi, dans ce travail toutes les barrières thermiques SPS ont été obtenues à partir de 400 mg de poudre de zircone yttrée.

Les ajouts de métaux nobles (Ag, Au et Cu) ont été réalisés dans l'espoir d'augmenter la concentration en aluminium de la phase γ' . Suite à ces essais, une influence bénéfique sur l'élaboration a été observée (partie X). Lors des discussions liées au dépôt de brevet les recherches ont été recentrées sur l'argent et le cuivre seulement. Trop peu d'échantillons présentés dans cette étude contiennent donc de l'or pour réellement tirer des conclusions sur l'effet de cet élément.

VII. La barrière thermique

Le frittage de la céramique constituant la barrière thermique dépend de la température, de la pression appliquée et du temps de palier à haute température. La figure VII-1 présente différentes microstructures de barrières thermiques en sortie de SPS.

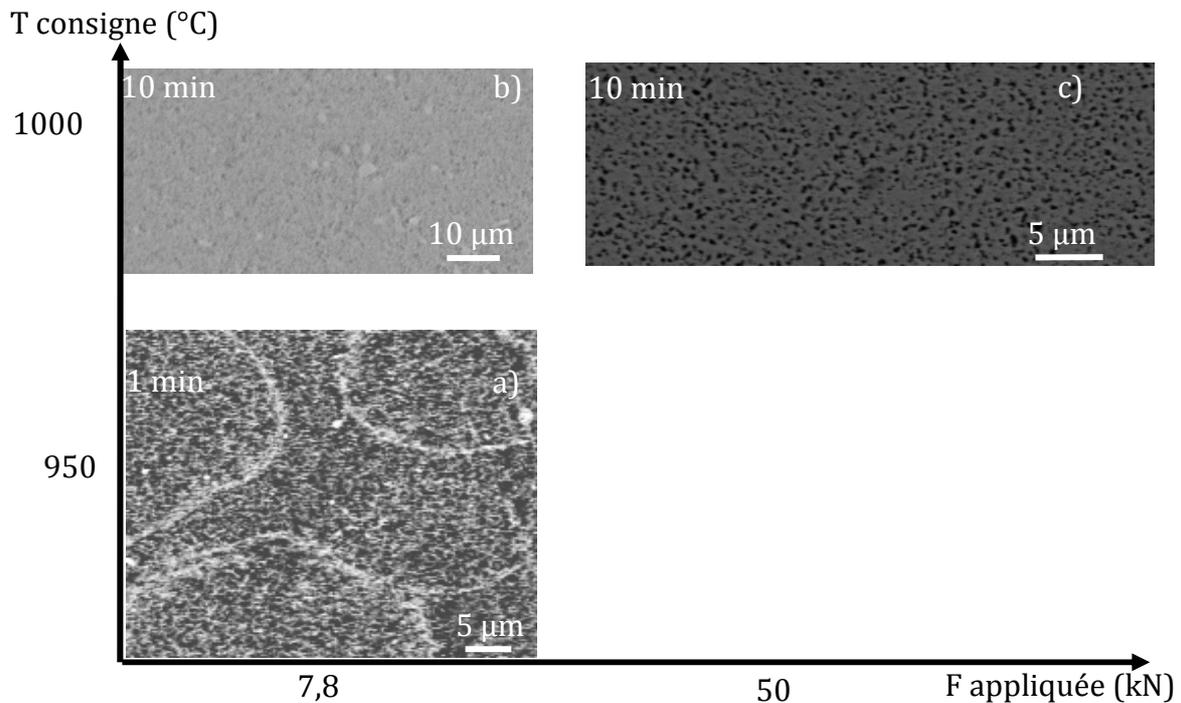


figure VII-1: Evolution de la microstructure de la barrière thermique en fonction des paramètres d'élaboration, images MEB, a) et c) mode BSE b) mode SE

Pour des durées de frittage courtes (1min), à basse température (950°C) et avec une pression faible (16 MPa) des halos sont observables sur la coupe transverse de la céramique, figure VII-1a). Ces traces représentent les agglomérats de la poudre de départ. En effet la caractérisation des poudres Tosoh montre des agglomérats de 10 à 100 µm eux mêmes composés de particules bien plus fines, de l'ordre de 20-30 nm. Le couple pression-température sélectionné n'est donc pas suffisant pour casser ces agglomérats et obtenir une microstructure uniforme. L'augmentation de la pression, ou de la température permet de faire disparaître les traces d'agglomérats de la microstructure après SPS. Ainsi les images b) et c) de la figure VII-1 présentent une microstructure homogène avec une porosité équiaxe à tortuosité 3D. Des analyses d'images, relativement sommaires, montrent que la porosité des barrières thermiques SPS (~25%) est proche de la porosité des barrières thermiques plasma, entre 15 et 20 % [Lavigne '01], et EBPVD entre 8 et 28 % [Jang '05, '06]. Le SPS permet donc d'élaborer des barrières thermiques présentant une porosité proche des barrières thermiques industrielles. Un gradient de porosité radial est observable, ce gradient provient de la différence de température entre le bord et le centre de l'échantillon même si l'écart de température est au maximum de 70°C, avec les barrières d'alumine, dans la simulation

présentée dans le second chapitre. Toutefois, la simulation ne prend pas en compte la barrière thermique. Mécaniquement les barrières thermiques SPS sont adhérentes en sortie de SPS et résistent au tronçonnage pour la préparation des coupes transverses.

La figure VII-2 présente la microstructure de la barrière thermique de l'échantillon élaboré en plusieurs exemplaires, notamment pour l'étude de reproductibilité présentée dans la partie VI de ce chapitre. Cette microstructure est obtenue après un cycle SPS avec un palier chaud de 10 minutes à une température de consigne de 1000°C, suivi de 5h de recuit à 1100°C sous air. La porosité observée en coupe, figure VII-2a), est identique aux observations faites directement après SPS. Les observations faites en surface révèlent une porosité bien plus faible, figure VII-2 b). Cette microstructure rend le système barrière thermique SPS moins sensible aux attaques de sels alumino-silicatés et entraîne un comportement mécanique différent [Boidot '10a] de celui des barrières thermiques EBPVD.

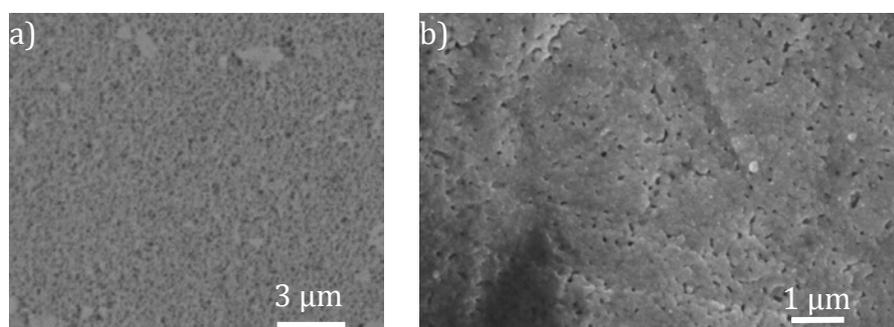


figure VII-2 : Microstructure de la barrière thermique des échantillons après 10 min de palier chaud SPS et 5h de recuit à 1100°C a) en coupe (MEB-mode BSE) b) en surface (MEB-mode SE)

VIII. Le revêtement

A Microstructures obtenues et compositions cibles

L'utilisation du SPS pour réaliser des sous-couches à partir de feuilles de platine et d'aluminium permet d'avoir facilement accès à la totalité des phases du diagramme ternaire Ni-Al-Pt. En effet, il suffit de faire varier les épaisseurs de feuilles, et donc les quantités de matières d'aluminium et de platine, pour obtenir les phases désirées. Il est aussi possible de jouer sur le temps de palier à chaud pour faire plus ou moins interdiffuser les éléments et ainsi obtenir des revêtements d'épaisseurs variables présentant éventuellement différentes phases à partir d'ajouts identiques. Dans cette étude, le temps de palier chaud a été volontairement choisi court, entre 1 et 20 minutes, afin de pouvoir multiplier les expériences, mais aussi afin de rester en accord avec les contraintes d'une possible industrialisation. La figure VIII-1 illustre le panel des phases observées après SPS.

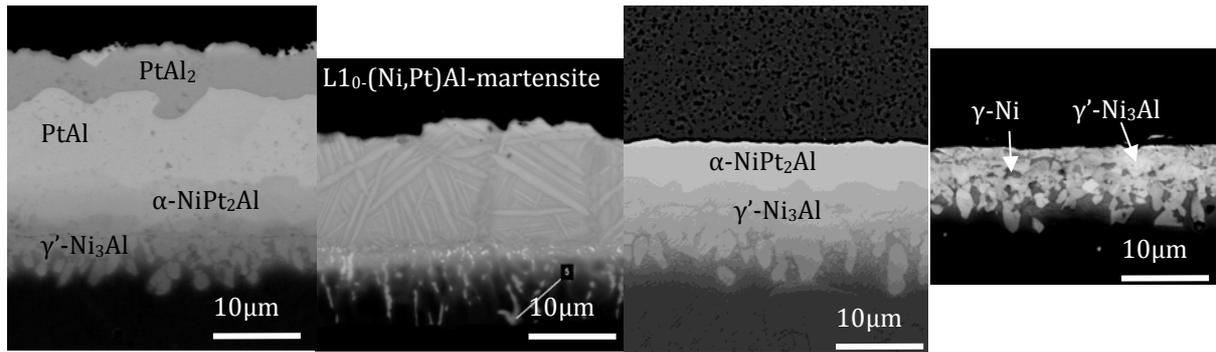


figure VIII-1 : Panel des microstructures observées après SPS sans recuit

À partir de ces élaborations, l'objectif est de déterminer les compositions et l'empilement de feuilles métalliques nécessaire dans le SPS pour obtenir des revêtements γ - γ' riches en platine. Pour assurer à ces revêtements les meilleures durées de vie en cyclage thermique deux voies ont été suivies.

- La première consiste à développer un revêtement initialement entièrement γ' avec le plus de platine possible ce qui permet des ajouts importants d'éléments réactifs sans provoquer de « surdopage » (overdoping) [Izumi '07]. La concentration maximale en platine d'un revêtement γ' est, d'après le ternaire **Ni-Pt-Al, Ni-30Pt-25Al**.
- La deuxième idée est d'élaborer un revêtement γ' avec la concentration la plus haute possible en aluminium puisque le fait de maximiser le réservoir d'aluminium augmente directement la durée de vie en oxydation. Dans ce cas la composition cible, toujours estimée d'après le diagramme de phases Ni-Pt-Al, est **Ni-28Al-17Pt**.

Ces deux compositions sont représentées par des étoiles sur la figure VIII-2 présentant la coupe isotherme à 1100°C du diagramme ternaire Ni-Al-Pt [Hayashi '05a]. Le paramètre important pour obtenir ces compositions est l'épaisseur des feuilles et notamment le ratio Pt/Al qui va induire les phases présentes dans le revêtement. Sur la figure VIII-2, les concentrations mesurées en surface des revêtements élaborés par SPS sont reportées sous forme de cercles. À l'intérieur des cercles, l'empilement de feuilles mis en place dans le SPS est indiqué suivant le format: épaisseur de platine (μm)/ épaisseur d'aluminium (μm). Cette convention d'écriture sera reprise dans la suite du texte. Pour placer les compositions de ces revêtements sur le diagramme ternaire, les approximations suivantes ont été réalisées :

$$[\text{Al}^*] = [\text{Al}] + [\text{Ti}] + [\text{Ta}] + 0,5 \cdot [\text{W}]$$

équation 11

$$[\text{Ni}^*] = [\text{Ni}] + [\text{Cr}] + [\text{Co}] + [\text{Mo}] + 0,5 \cdot [\text{W}]$$

équation 12

Ces calculs se basent sur les coefficients de partage des différents éléments dans l'AM1 [Royer '98] entre la phase γ et la phase γ' . Ces approximations sont donc fausses pour des équilibres différents de γ - γ' . Néanmoins dans le cas des revêtements autres que les γ - γ' , les revêtements sont souvent assez épais pour que la contribution des éléments

différents du nickel, de l'aluminium et du platine soit négligeable. De plus les observations en coupe transverse permettent de vérifier les phases en présence.

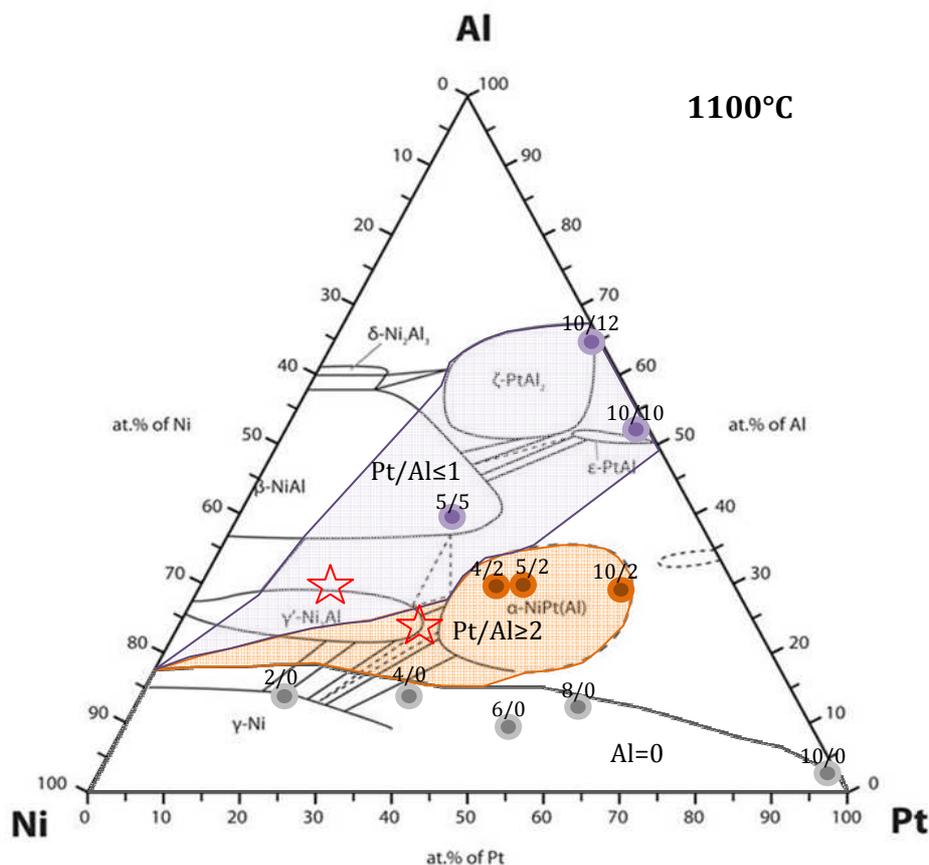


figure VIII-2 : Coupe isotherme à 1100°C du ternaire Ni-Al-Pt avec les compositions cibles (étoiles rouges) et l'influence du ratio Al/Pt sur la composition moyenne des revêtements en sortie de SPS (ronds gris oranges et violets)

Sur la figure VIII-2 trois zones sont mises en évidence.

Les échantillons obtenus uniquement à partir d'ajouts de platine se retrouvent dans la partie basse (**grise**), regroupant les compositions les plus pauvres en aluminium. Pour les épaisseurs faibles, 2/0, 4/0, les échantillons sont directement γ - γ' en sortie de SPS. Les revêtements plus épais présentent une concentration élevée en platine, voire du platine pur en surface pour le 10/0, mais après quelques heures d'oxydation ces échantillons sont γ - γ' avec une concentration maximale en aluminium proche de 20 % at. Ces échantillons présentent un intérêt évident puisqu'ils ne nécessitent qu'un dépôt de platine et sont donc très simple à fabriquer industriellement. Par contre ils ont des concentrations en aluminium relativement faibles, bien que presque le double de celle du superalliage, ce qui peut être dommageable en termes de durée de vie.

La deuxième zone (**orange**) contient les échantillons ayant un ajout de feuilles de platine et d'aluminium dans le rapport $Pt/Al \geq 2$. Ces échantillons présentent la phase α en sortie de SPS. Cette phase est un précurseur de la phase γ' et présente l'avantage que la phase γ' formée en équilibre avec elle contient un taux important de platine. Ces compositions seront donc utilisées pour obtenir des échantillons γ' riches en platine permettant l'incorporation de hautes concentrations d'éléments réactifs en solution

solide. Ainsi la composition cible Ni-30Pt-25Al sera obtenue à partir d'empilement 5/2. En effet, un recuit de diffusion de 10h à 1100°C de cet empilement 5/2 permet d'obtenir la microstructure présentée dans la figure VIII-3. Sur les trois premiers micromètres du revêtement, un équilibre γ - γ' est observé, le cœur du revêtement est entièrement γ' et constitue le réservoir en aluminium et en éléments réactifs. La fin du revêtement est γ - γ' et correspond à la partie du superalliage modifiée par la diffusion du platine.

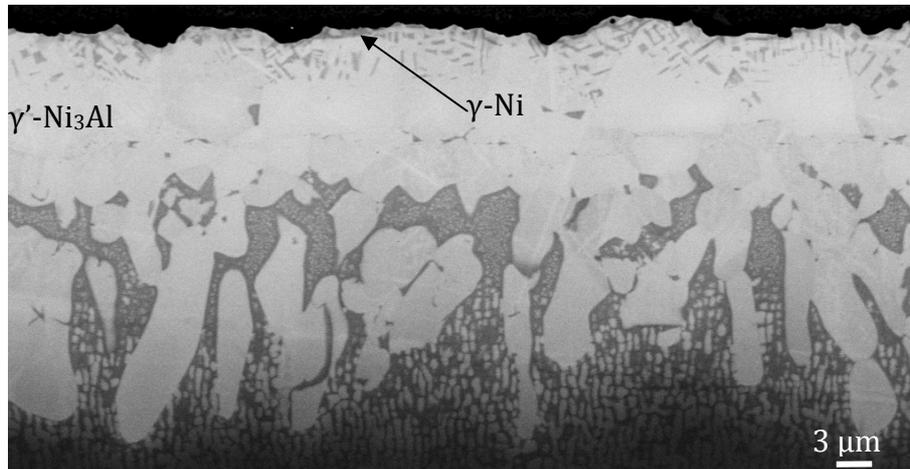


figure VIII-3 : Microstructure d'un échantillon 5/2 après SPS et recuit de 10h à 1100°C

La troisième zone du diagramme ternaire (**violette**) est composée de revêtements riches en aluminium ($Pt/Al \leq 1$). Parmi ces échantillons, ceux élaborés avec une épaisseur importante de platine (au moins 10 μm) présentent les phases $PtAl_2$ ou $PtAl$ en surface, en sortie de SPS. Pour les échantillons les plus fins, le nickel a eu le temps de diffuser jusqu'à la surface pendant le cycle SPS, et les revêtements présentent alors la phase $(Ni,Pt)Al$ martensitique. Ainsi, avec un empilement 5/5, il est possible d'obtenir des revêtements martensitiques qui, suite à un recuit, se transformeront en revêtements γ' riches en aluminium, proches de la seconde composition cible, à savoir Ni-29Al-17Pt. La transformation conduisant de la martensite à la phase γ' est beaucoup plus lente que la transformation d' α en γ' , et le recuit nécessaire est de 25h à 1100°C sous air. La microstructure obtenue est présentée dans la figure VIII-4. Il reste de la phase martensitique en extrême surface du revêtement.

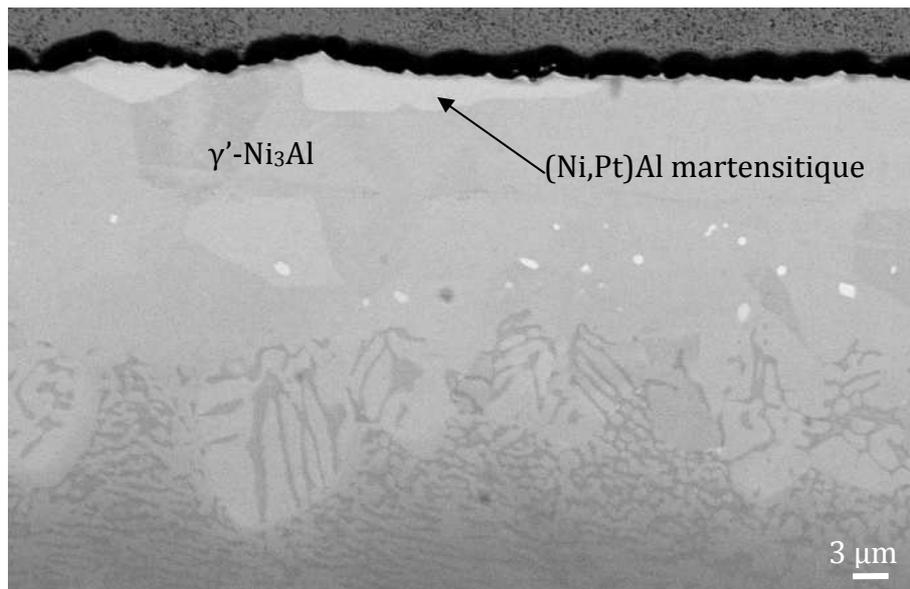


figure VIII-4 : Microstructure d'un échantillon 5/5 après SPS et recuit de 25h à 1100°C (MEB mode BSE)

Après SPS l'ancienne interface est parfois décorée d'un fin liseré de précipités. L'analyse MET de cette interface a permis de conclure sur la nature des précipités qui se révèlent être des grains d'alumine nanométriques. La figure VIII-5 a) présente une image MEB sur laquelle on distingue l'ancienne interface (après SPS) et une caractérisation MET, figure VIII-5 b) de cette zone ou certains des précipités d'alumine sont indiqués par des croix.

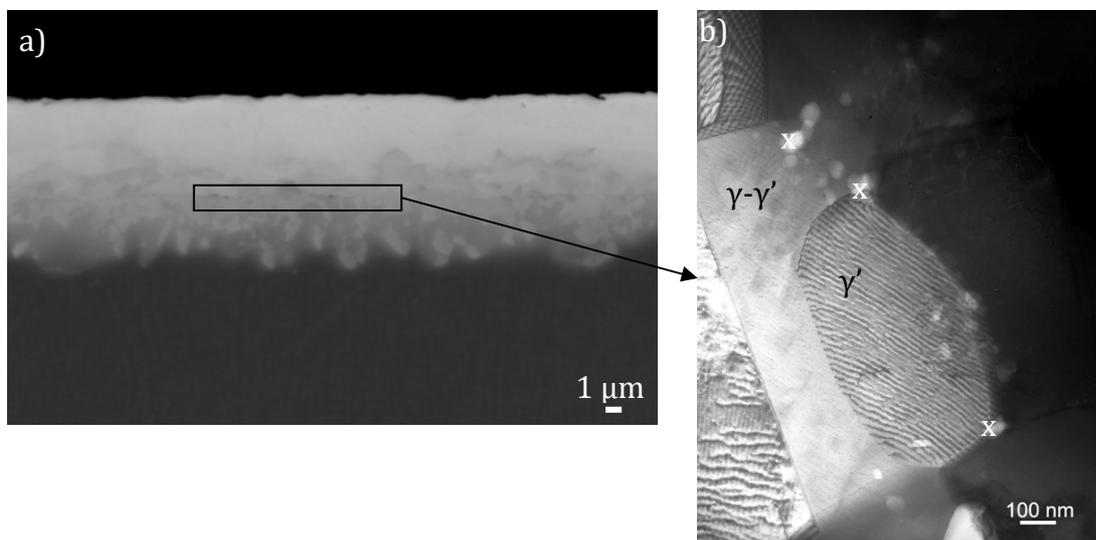


figure VIII-5 : Caractérisation de l'ancienne interface substrat/revêtement a) MEB mode BSE, b) MET

B Prédiction de l'épaisseur des revêtements

L'épaisseur d'un revêtement est une donnée importante car cela conditionne le réservoir d'aluminium disponible. D'un point de vue mécanique, l'épaisseur du revêtement influence aussi le comportement du système TBC. De plus, dans cette étude, l'épaisseur prévisionnelle du revêtement entre en compte dans le calcul de la quantité d'éléments réactifs à incorporer. Des calculs de diffusion ont donc été entrepris pour prévoir l'épaisseur du revêtement en fonction du cycle SPS. Ces calculs sont comparés aux épaisseurs de revêtements d'une série d'échantillons élaborés par SPS à partir de

feuilles de platine uniquement avec des épaisseurs variant de 2 à 10 μm , pour une même température de palier (950°C de consigne) et une même force appliquée de 7,8 kN mais pour des temps de palier différents.

Les épaisseurs de revêtements sont mesurées par observation MEB et analyse EDS de coupes transverses. Le critère utilisé pour définir la « fin de revêtement » est nécessairement arbitraire et a été choisie comme étant la profondeur à laquelle la concentration en platine devient inférieure à 1 % at. La prévision est basée sur un calcul de diffusion se basant sur les hypothèses suivantes :

La première estimation consiste à considérer l'empilement Pt/substrat comme un couple de diffusion constitué d'une partie d'épaisseur finie en platine pur et d'une partie infinie d'alliage Ni-12,5Al.

La résolution du problème de diffusion se fait alors en utilisant la solution analytique de la seconde loi de Fick pour une couche mince superficielle. L'épaisseur du revêtement est alors approximée à la profondeur de diffusion du platine calculée augmentée de l'épaisseur de la feuille de platine initiale.

Le coefficient de diffusion du platine dans l'alliage est obtenu à partir des coefficients présentés dans le chapitre 1 en prenant un coefficient de diffusion effectif dans la zone biphasée :

$D_{\text{Pt } \gamma-\gamma'} = 0,7.D_{\text{Pt } \gamma'} + 0,3.D_{\text{Pt } \gamma}$. Cela permet de tenir compte, assez grossièrement, de la microstructure du superalliage qui possède une fraction volumique de γ' de 0,7. L'écart de température entre la consigne et la température de l'échantillon est supposé de 150°C. Par conséquent, les coefficients de diffusion sont pris à 1100°C, c'est-à-dire $D_{\text{Pt } \gamma} = 8,0.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{\text{Pt } \gamma'} = 4,0.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cela conduit à une valeur de $D_{\text{Pt } \gamma-\gamma'} = 5,0.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Ce coefficient est surestimé puisqu'il a été déterminé à l'aide de couples de diffusion modèles sans les multiples éléments d'alliage de l'AM1. La figure VIII-6 présente le principe de la modélisation.

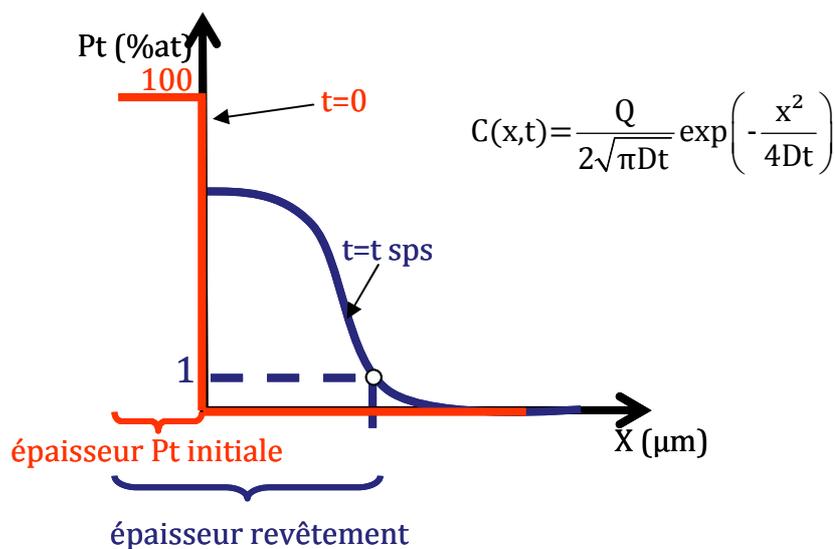


figure VIII-6 : Principe de la modélisation d'épaisseur de revêtement

Dans l'équation de la figure VIII-6, Q est la quantité d'atomes à la surface, D est le coefficient de diffusion du platine dans l'alliage. Les résultats obtenus lors de cette

première simulation ne sont pas satisfaisants. L'ensemble des épaisseurs calculées sont largement inférieures aux mesures d'épaisseur de revêtements faites au MEB. Cette tendance est observable sur la figure VIII-7 présentant la dispersion des épaisseurs calculées par rapport aux épaisseurs mesurées au MEB. L'écart par rapport à la droite $y=x$ représente donc l'écart entre modélisation et expérience.

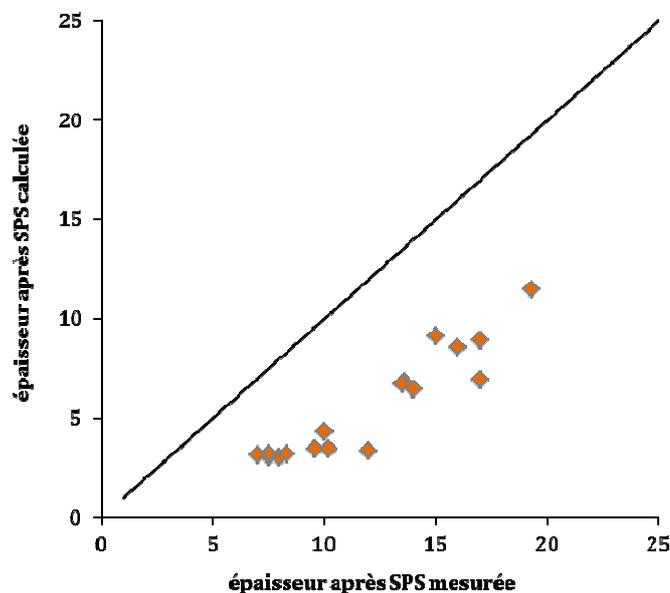


figure VIII-7 : Ecart entre épaisseur calculée et épaisseur mesurée pour un $D_{Pt}= 5.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

La valeur du coefficient de diffusion du platine a été ajustée pour obtenir une somme des moindres carrés entre épaisseurs calculées et épaisseurs mesurées la plus faible possible. De cette manière, la valeur de $5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ est obtenue. Cet écart par rapport à la valeur prise initialement peut s'expliquer puisque dans un superalliage $\gamma-\gamma'$ la phase continue, et donc régissant la diffusion, est la phase γ . En première approximation le coefficient de diffusion calculé prenait en compte la fraction volumique des phases et était donc plus proche du coefficient de diffusion dans γ' . Hors, les données de la littérature montrent que le coefficient de diffusion du platine dans γ est supérieur à celui du platine dans γ' . Par contre cette différence ne donne pas lieu à une augmentation d'un ordre de grandeur du coefficient de diffusion. Une autre explication de l'écart entre calcul et mesure pourrait être l'effet du courant sur la diffusion du platine participant ainsi à l'augmentation d'un ordre de grandeur du coefficient de diffusion. Par exemple des travaux ont montré que ,dans le SPS, le coefficient de diffusion du cuivre dans le V_2O_5 est du même ordre de grandeur que celui du cuivre en phase liquide [Galy '08]. Ces explications permettent de soutenir la possibilité d'avoir effectivement un coefficient de diffusion du platine dans le superalliage plus élevé. Il est important de noter qu'une erreur sur la température réelle au niveau de l'échantillon n'est pas envisageable. En effet, les mesures de différence de température entre l'extérieur et le bord de l'échantillon n'ont jamais dépassé 150°C et la modélisation du chapitre 2 prévoit un écart maximum de 70°C . De plus le coefficient de diffusion utilisé est le coefficient de diffusion du platine à 1100°C alors que la température de consigne est de 950°C . Le gradient de température est donc déjà pris en compte. Pour augmenter encore d'un

ordre de grandeur ce coefficient de diffusion, il faudrait avoir un échantillon à la température de 1250°C (soit un écart de 300°C entre la température de consigne et la température de l'échantillon). À cette température des déformations de la structure du superalliage (remise en solution des γ' notamment), voir des phénomènes de brûlures devraient être observés ce qui n'est pas le cas.

Les épaisseurs calculées avec un coefficient de diffusion du platine de $5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ sont reportées sur la figure VIII-8. Il est intéressant de remarquer que ce modèle simple de diffusion, avec ce coefficient de diffusion, permet de calculer aussi bien l'épaisseur des revêtements élaborés avec du platine seul que les revêtements réalisés avec du platine et de l'aluminium, sur la figure VIII-8.

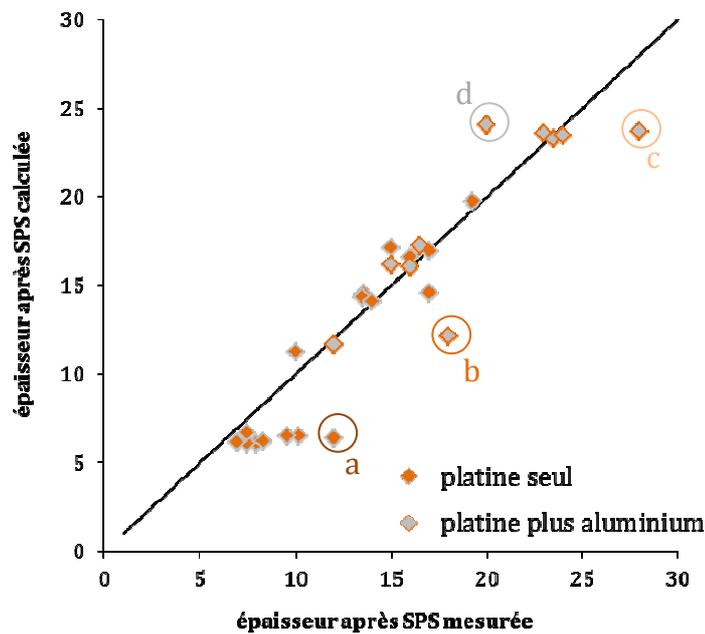


figure VIII-8 : Ecart entre épaisseur calculée et épaisseur mesurée pour un $D_{Pt} = 5.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Cependant, il apparaît que les points présentant une erreur importante ont souvent une épaisseur calculée plus faible que l'épaisseur mesurée (points a, b et c sur la figure VIII-8). Cette variation pourrait venir des films minces d'éléments réactifs ou métalliques rajoutés sur le substrat avant l'étape de SPS. Cette idée est en partie confirmée par la figure VIII-9 qui présente le carré de l'écart entre épaisseur mesurée et épaisseur calculée en fonction de l'épaisseur de films minces déposés sur le substrat avant l'étape de SPS. Les écarts les plus importants sont notés a, b, c et d et sont reportés à la fois sur la figure VIII-8 et la figure VIII-9.

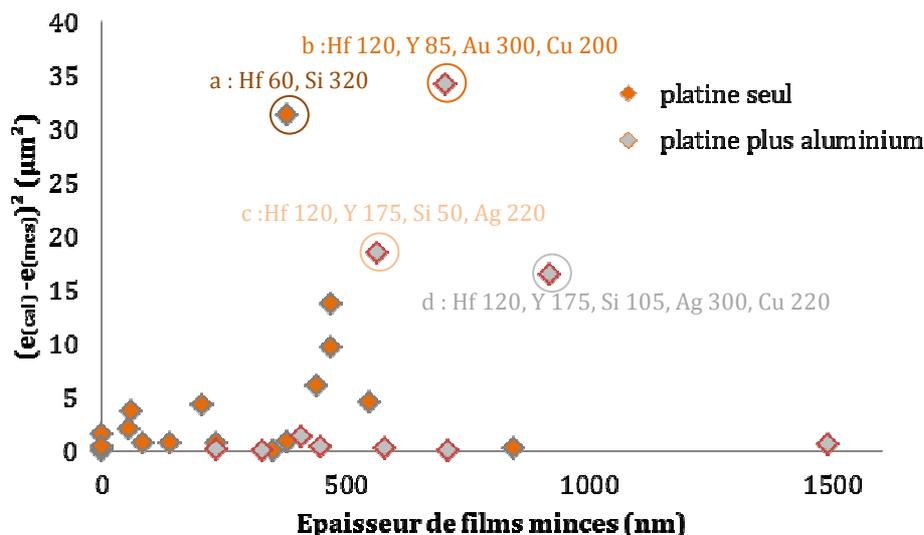


figure VIII-9 : Ecart entre le calcul et la mesure des épaisseurs de revêtement en fonction de l'épaisseur de films minces

Cette figure valide la tendance selon laquelle la fiabilité du calcul d'épaisseur de revêtement est moindre pour d'importants dépôts de films minces d'éléments réactifs. Il existe toutefois des exceptions puisque l'échantillon avec le plus de dépôts avant SPS a une épaisseur calculée pratiquement identique à l'épaisseur mesurée. Pour les quatre échantillons présentant les plus fortes déviations entre le calcul et l'expérience il apparaît que trois de ces quatre échantillons sont élaborés à partir de feuilles de platine et d'aluminium. Le cycle SPS comporte donc un palier à basse température conduisant à la formation d'intermétalliques $PtAl_x$. Lors du palier de diffusion à haute température les phases en présence ne sont pas uniquement du platine pur comme cela est supposé dans le modèle de diffusion. De plus, l'échantillon d a été élaboré avec une feuille d'aluminium en contact avec le substrat contrairement à tous les autres échantillons qui avaient une feuille de platine en contact avec le substrat. De ce fait, lors de l'étape de SPS, l'aluminium en réagissant préférentiellement avec le platine a ralenti la diffusion dans le substrat, et a généré des porosités qui sont observables à l'interface initiale substrat/aluminium, figure VIII-10.

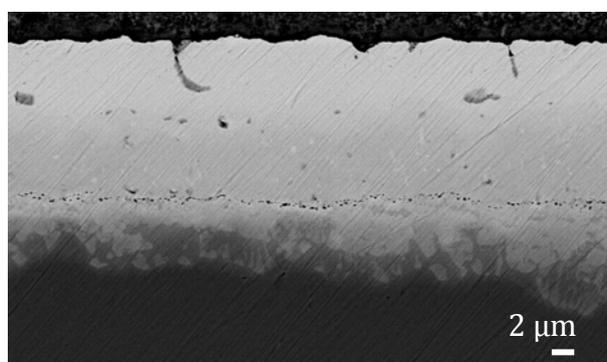


figure VIII-10: Porosité à l'ancienne interface substrat/aluminium après l'étape de SPS

Ceci explique le fait que, pour cet échantillon, l'épaisseur calculée soit supérieure à l'épaisseur mesurée. Il semblerait donc que les films minces puissent dans certaines conditions conduire à une épaisseur de revêtement plus importante que celle prévue par le calcul. Cependant la nature des dépôts, indiquée dans la figure VIII-9, diffère largement entre les quatre échantillons a, b, c et d et aucune corrélation évidente ne peut en être tirée. L'effet des éléments cuivre et argent sur la microstructure du dépôt sera présenté plus précisément dans la partie X.

Afin de mieux prendre en compte les phénomènes de diffusion mis en jeu lors de l'étape de SPS, notamment l'effet thermodynamique du platine sur la diffusion de l'aluminium contenu dans le superalliage, une modélisation de la diffusion par différences finies avec les coefficients croisés a été faite pour deux revêtements différents, sur un substrat identique de Ni-12,5Al. Le premier revêtement est obtenu à partir de la diffusion de 2 μm de platine lors d'un palier chaud de 180s. Le second revêtement est réalisé à partir de 6 μm de platine avec un palier chaud de 1200 s. Le revêtement élaboré avec 2 μm de platine est la version la plus attirante des revêtements γ - γ' car ce type de revêtement, s'il s'avérait avoir une durée de vie comparable aux systèmes industriels actuels (40 μm de β -(NiPt)Al obtenu à partir d'un plus grand nombre d'étapes) pourrait induire des réductions drastiques des coûts de fabrication. Le deuxième revêtement est obtenu à partir de 6 μm de platine, c'est donc le revêtement qui a la quantité de platine la plus proche du système standard β -(Ni,Pt)Al élaboré par SNECMA avec un dépôt électrolytique de platine de 7 μm . Dans le modèle utilisé, la loi de Fick est remplacée par les expressions suivantes pour les flux d'aluminium et de platine dans le ternaire Ni-Pt-Al :

équation 13

$$J_{\text{Al}(i)} = -D_{\text{Al}} \nabla C_{\text{Al}} - D_{\text{AlPt}} \nabla C_{\text{Pt}}$$

équation 14

$$J_{\text{Pt}(i)} = -D_{\text{Pt}} \nabla C_{\text{Pt}} - D_{\text{PtAl}} \nabla C_{\text{Al}}$$

La concentration en nickel est définie comme la concentration complémentaire de celle de l'aluminium et de celle du platine.

équation 15

$$x_{\text{Al}} + x_{\text{Pt}} + x_{\text{Ni}} = 1$$

Les conditions aux limites sont les suivantes:

$J_{\text{Al}} = J_{\text{Pt}} = 0$ en $x=0$, $\forall t$ et un profil de concentration initial correspondant à une feuille de platine pur sur un échantillon de Ni-12,5Al.

La matrice de diffusion est donnée dans le tableau VIII-1.

Dij	Al	Pt
Al	5,9	-1,2
Pt	-1,6	1,7

tableau VIII-1 : Matrice des coefficients de diffusion à 1150°C ($10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [Sundman '09]

Cette matrice, issue de [Sundman '09], a été obtenue à partir des mobilités issues de la base de données de mobilités de DICTRA 2002 et des données thermodynamiques de [Lu '09] pour une température de 1150°C. Les profils de diffusion en aluminium et en platine obtenus par la modélisation sont reportés dans la figure VIII-11.

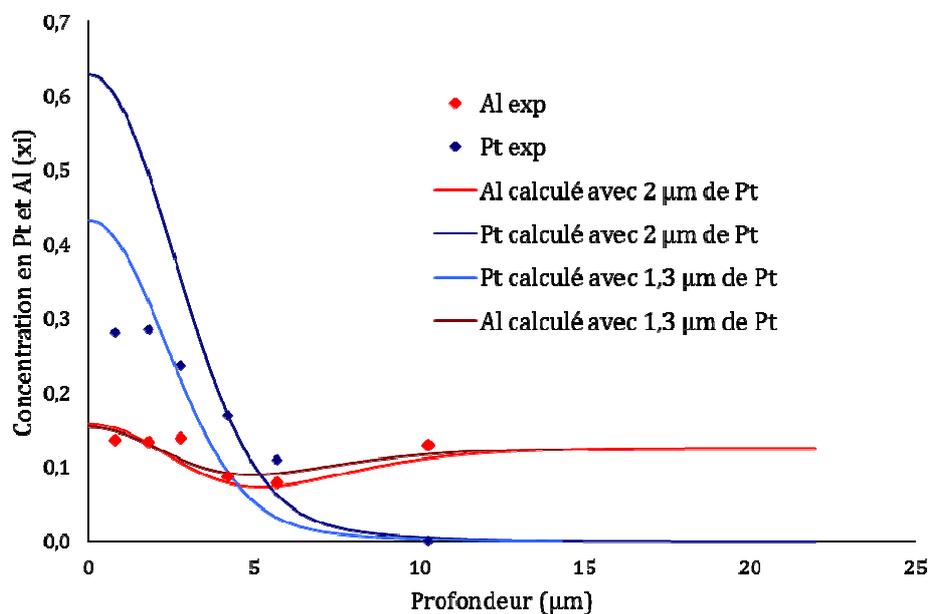


figure VIII-11 : Profils de diffusion (aluminium et platine) dans un revêtement fabriqué par SPS à partir de 2 µm de platine : points expérimentaux et résultats de la modélisation utilisant les données de [Sundman '09]

Concernant le profil de platine les premiers résultats, en bleu foncé, semblent assez éloignés des résultats expérimentaux. Une correction a consisté à intégrer les profils de platine expérimentaux (points bleus) sur plusieurs échantillons pour connaître la quantité réelle de platine introduite dans le système. En effet, les épaisseurs des feuilles de platine sont garanties à plus ou moins 25 %. Toutes les vérifications effectuées ont montré que les feuilles de platine livrées par le fournisseur étaient plus fines qu'annoncé. L'intégration de la quantité de platine de l'échantillon présenté dans la figure VIII-11 à partir de son profil de concentration correspond à une épaisseur de feuille de 1,3 µm. La figure VIII-11 présente donc, en plus des points expérimentaux, les profils de concentration en aluminium et en platine calculés pour 2 et 1,3 µm d'ajout de platine. Cette correction influe très peu le profil de concentration de l'aluminium. Par contre, le profil de concentration du platine est largement abaissé, ce qui le rapproche du profil expérimental. De plus les termes croisés présentent le bon ordre de grandeur puisque la remontée de l'aluminium contre son gradient de concentration est relativement bien modélisée. Comme lors de l'utilisation de la simple loi de Fick, et comme dans la publication de Sundman et al. [Sundman '09], il serait là encore nécessaire d'augmenter le coefficient de diffusion pour avoir un meilleur accord entre les profils calculés et expérimentaux alors que les données utilisées sont établies à 1150°C. La même démarche a été appliquée aux échantillons obtenus à partir de 6 µm de platine. En effet, après vérification, la quantité de platine initiale a été réévaluée à 5,5

μm . La figure VIII-12 reprend les résultats de cette modélisation ainsi que les points expérimentaux obtenus sur deux échantillons.

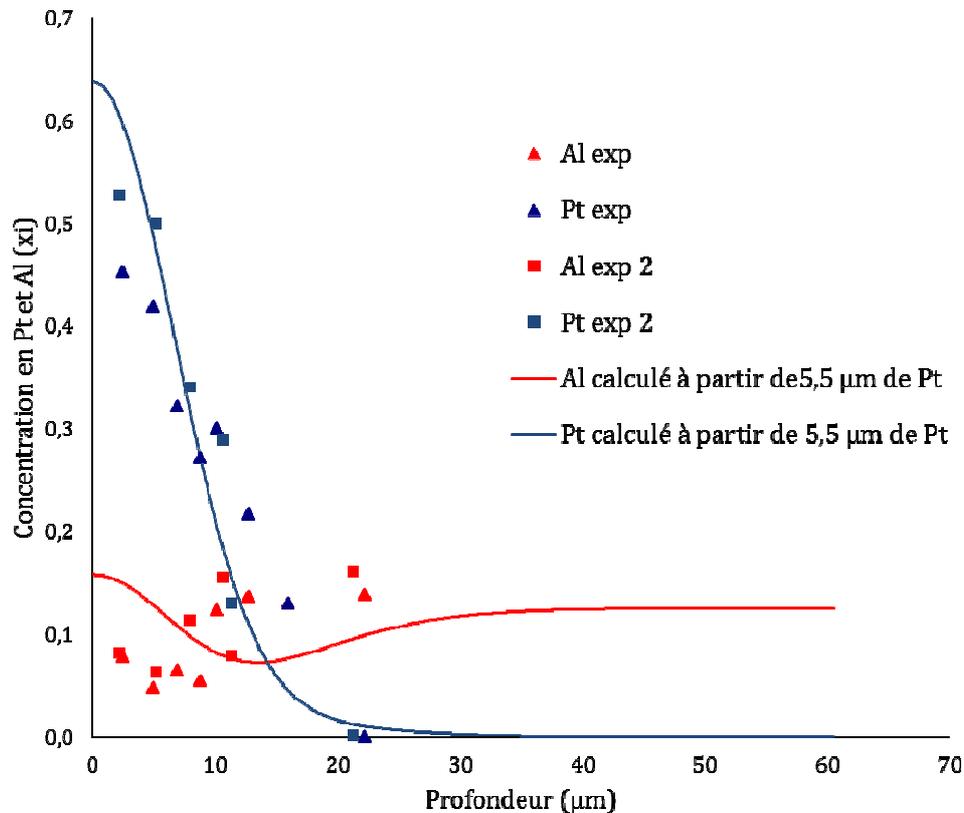


figure VIII-12 : Profils de diffusion (aluminium et platine) dans un revêtement fabriqué par SPS à partir de 6 μm de platine : points expérimentaux et modélisation.

Lors de cette deuxième simulation la modélisation du profil du platine est très proche des résultats expérimentaux. L'écart observé précédemment avec seulement 2 μm de platine peut donc provenir de l'effet des transformations de phases ayant lieu lors des premiers instants de diffusion. Cet aspect transitoire serait donc important pour les paliers chauds très courts (3 minutes pour l'échantillon avec deux micromètres de platine) mais négligeable pour les temps de palier plus importants (20 minutes pour l'échantillon avec 6 micromètres de platine). Les revêtements élaborés avec 6 μm de platine sont obtenus par l'empilement de trois feuilles de 2 μm de platine. Il n'y a donc pas de différence de microstructure du platine entre les échantillons élaborés avec 2 μm de platine par rapport à ceux élaborés avec 6 μm . Concernant le profil de l'aluminium un écart notable est observable entre la modélisation et l'expérience. Cet écart peut s'expliquer en partie par le fait que les mesures expérimentales effectuées dans une zone biphasée γ - γ' sont largement influencées par la fraction de phase et donc peut être répétées. Une autre explication à ces écarts serait la composition chimique de l'AM1 qui contient bien plus d'éléments que simplement du nickel et de l'aluminium. Ces écarts n'empêchent cependant pas la prédiction de l'épaisseur des revêtements.

C Les éléments réactifs

1. Dispersion des éléments réactifs dans le revêtement

Comme cela est précisé dans le chapitre 2 les éléments réactifs sont ajoutés par PVD-RF sur le substrat avant l'étape de SPS. Par la suite, le substrat est recouvert de feuilles métalliques de platine et d'aluminium et l'ensemble est soumis à un cycle SPS pour obtenir une sous couche de diffusion dopée avec les différents éléments réactifs. Afin de prévoir la concentration d'un élément réactif dans la sous couche, un calcul est fait en supposant que l'élément est réparti, après SPS, de manière homogène dans un revêtement γ - γ' à 70% volumique de γ' . L'épaisseur du revêtement est obtenue grâce au calcul de diffusion présenté dans la partie VIII.B. Ainsi en connaissant l'épaisseur des feuilles métalliques et le cycle SPS utilisé, on peut déterminer la quantité d'élément réactif à incorporer pour obtenir le dosage souhaité. C'est cette quantité d'élément réactif que l'on va déposer sur le substrat d'AM1 par PVD-RF. Suite aux analyses ESCA présentées dans le second chapitre, le film mince d'élément réactif peut être considéré comme entièrement cristallisé et l'épaisseur oxydée est négligeable devant l'épaisseur du film. Suivant ces hypothèses, l'épaisseur du film est reliée à la concentration dans le revêtement. La figure VIII-13 présente les microstructures de trois échantillons 5/2 dopés avec différents éléments réactifs : a) le hafnium, b) l'yttrium et c) le zirconium.

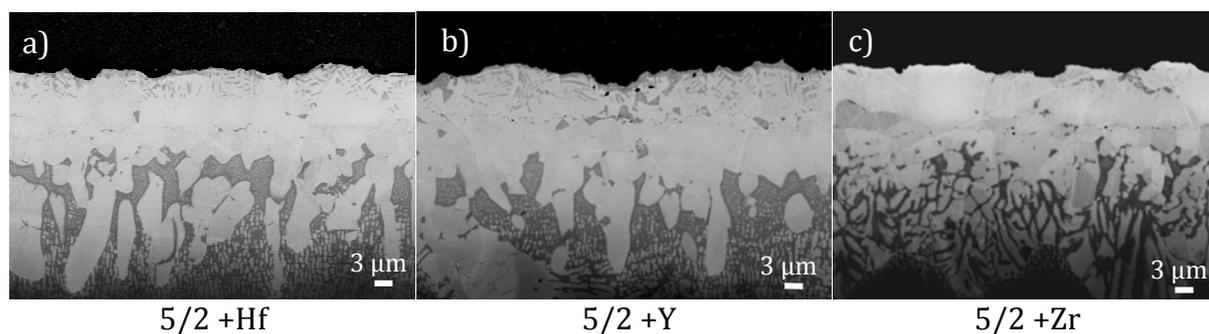


figure VIII-13 : Microstructures de revêtements 5/2 dopés avec 100 nm de a) hafnium, b) yttrium et c) zirconium (MEB mode BSE)

Dans les trois cas le film mince d'élément réactif a une épaisseur de 100 nm. À partir de ces épaisseurs les concentrations attendues en éléments réactifs hafnium, yttrium, zirconium sont respectivement : 0,17, 0,12 et 0,17 % at pour une épaisseur de revêtement de 17,5 μm . Des analyses à la microsonde ont été conduites sur ces échantillons pour vérifier la dispersion et la concentration de ces éléments réactifs au sein du revêtement. Une interaction entre la raie $M\alpha$ du platine et la raie $L\alpha$ du zirconium ne permet pas un dosage précis de cet élément. La figure VIII-14 ne présente donc que les profils de composition du hafnium et de l'yttrium.

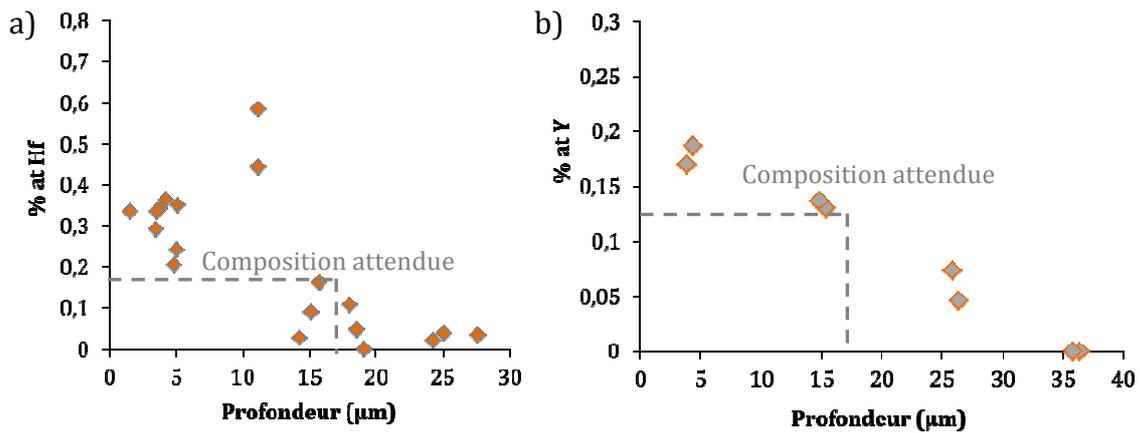


figure VIII-14 : Profils de concentration des éléments a) hafnium et b) yttrium (microsonde)

À partir de ces profils la concentration moyenne dans le revêtement est de 0,3 % at pour le hafnium et 0,15 % at pour l'yttrium. Ces concentrations sont supérieures aux concentrations prévues. Cette différence provient de l'hypothèse d'une dispersion homogène dans le revêtement qui n'est pas vérifiée puisque l'analyse à la microsonde a révélé que la concentration en éléments réactifs dans la phase γ est sous la limite de détection. Les pointés présentés dans les figures précédentes ont en effet été réalisés dans la phase γ' ou dans un biphasé γ - γ' en extrême surface. Les éléments réactifs sont donc répartis dans un volume moindre que celui du calcul ce qui entraîne une concentration supérieure dans la phase γ' du revêtement. Néanmoins la concentration est assez homogène dans la phase γ' . Malgré les efforts entrepris pour ajouter les éléments réactifs sous forme métallique un liseré d'oxydes est parfois observé à l'interface initiale. Ce liseré est composé d'alumine, comme dans la figure VIII-5, mais aussi d'une partie des éléments réactifs oxydés.

2. Etat chimique des éléments réactifs

Afin de mieux caractériser l'état chimique des éléments réactifs dans le revêtement, une analyse à la sonde atomique tomographique (SAT) a été menée sur l'échantillon dopé au hafnium du paragraphe précédent. La figure VIII-15 présente la localisation de la zone d'analyse. Cette dernière est située à quelques micromètres (~ 3) du TGO dans une zone entièrement γ' . Cette zone a permis de faire une dizaine de pointes à une profondeur de revêtement identique. Ceci a son importance car la pointe peut casser pendant l'analyse. Il est donc nécessaire de multiplier le nombre d'échantillons pour s'assurer d'avoir une analyse complète, c'est-à-dire d'avoir analysé assez d'atomes pour obtenir un volume représentatif.

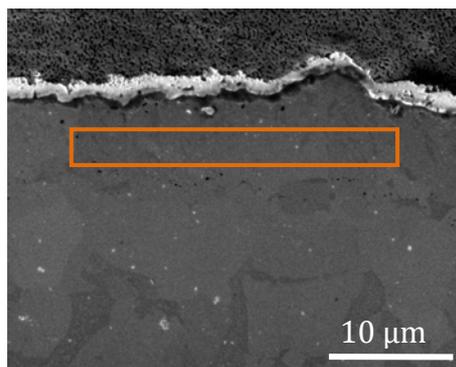


figure VIII-15 : Analyse SAT de la dispersion du hafnium.

La cartographie 3D de l'élément hafnium obtenu est présentée dans la figure VIII-16, avec une concentration de seuillage de 0,29 %at.

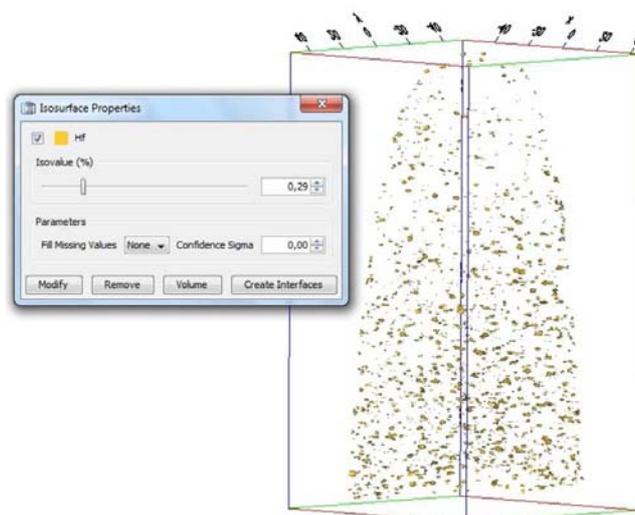


figure VIII-16: Dispersion du hafnium dans la pointe de SAT

les clusters qui apparaissent sur cette figure sont à une concentration (0,29 % at) tout à fait identique à celle mesurée à la microsonde (0.3 % at) de moyenne. Ainsi la dispersion de l'élément réactif dans la pointe est relativement homogène. à cette concentration le hafnium est supposé en solution dans la phase γ' , des travaux supplémentaires sont donc en cours pour vérifier s'il existe des corrélations entre le hafnium et les autres éléments.

Les concentrations de pollutions mesurées à la sonde atomique sont en accord relatif avec l'analyse SDL faite sur un échantillon avec barrière thermique SPS, tableau VIII-2. Ces deux échantillons ont des sous couches différentes mais la même barrière thermique. Cet accord entre les deux techniques renforce le caractère barrière antipollution de la barrière thermique SPS, au moins pour ces éléments.

élément	SDL (ppm at)	SAT (ppm at)
B	50	20
C	160	870
N	30	270

tableau VIII-2 : Comparatif des niveaux de pollutions mesurés par SDL et SAT sur deux échantillons avec une barrière thermique SPS

IX.LE TGO

Lors de l'élaboration par SPS l'environnement est très réducteur. En effet la chambre est sous un vide dynamique inférieur à 10 Pa et les matériaux de la colonne de compression sont en graphite. À haute température, l'oxygène résiduel dans la chambre va donc réagir avec le carbone pour former du CO et la pression partielle d'oxygène sera donc extrêmement faible. Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de cette pression partielle, il est possible de suivre l'évolution de la pression totale dans la chambre au cours de l'expérience de SPS. Ainsi la pression est enregistrée en continu lors du frittage d'une pastille de chromine. Un pic de dégazage est observé au moment où la température de consigne de 1000°C est atteinte. Ce pic est l'indicateur d'un phénomène de réduction partielle. Le relevé, reporté en figure IX-1, permet donc de savoir qu'il y a réduction partielle de la chromine lors de l'étape de frittage à 1000°C.

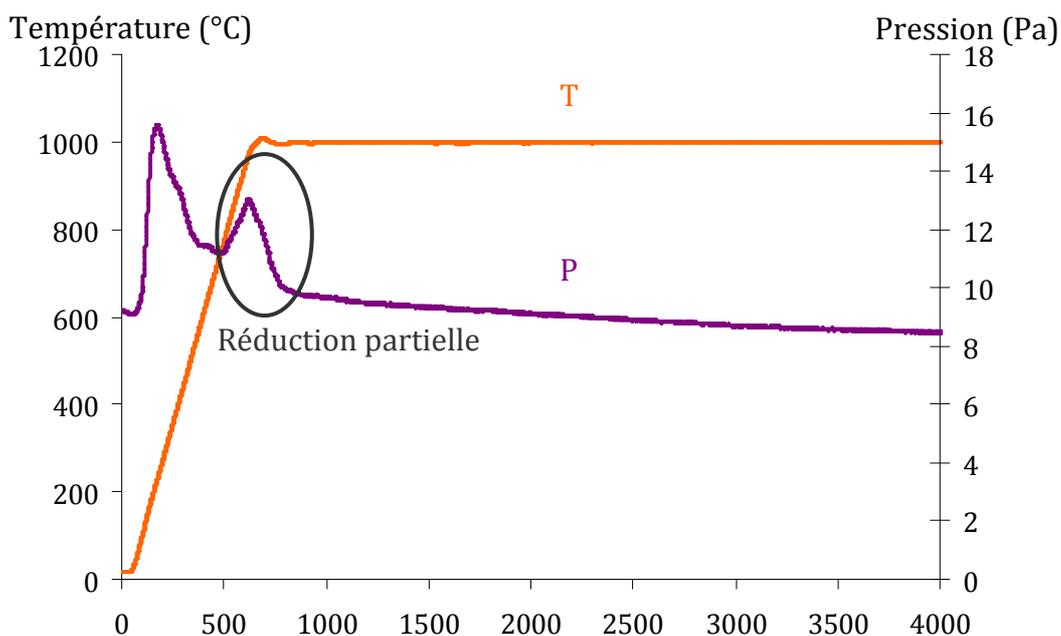


figure IX-1 : Mesures de la pression au cours d'une expérience de frittage de chromine

Lors de manipulations avec de l'alumine à la place de la chromine, ce pic de dégazage n'apparaît pas. Cette manipulation permet donc d'avoir un encadrement de la pression partielle d'oxygène au cœur de la matrice lors de l'étape de SPS. Le diagramme d'Ellingham d'équilibre de certains couples M/MO_x, présenté en figure IX-2, permet de conclure que la pression partielle d'oxygène est comprise entre 10⁻¹⁹ et 10⁻²⁸ atm.

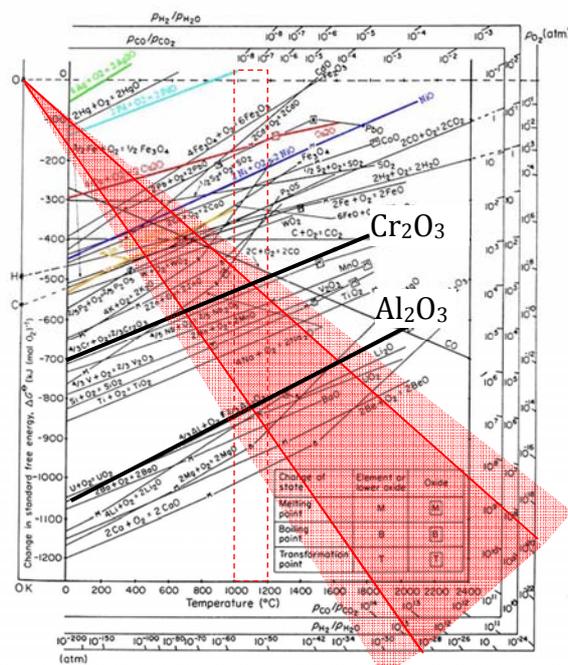


figure IX-2 : Diagramme d'Ellingham de différents oxydes

Trois échantillons ont été fabriqués pour caractériser l'oxyde développé à la surface d'un revêtement lors de l'étape de SPS, c'est à dire sous une pression partielle d'oxygène inférieure à 10⁻¹⁹ atm, et pour des durées de traitement thermique courtes. Le tableau IX-1 présente les conditions d'élaboration SPS des échantillons qui seront ensuite caractérisés en microscopie électronique à transmission. Ces trois échantillons ont été réalisés sur des substrats d'AM1 selon des cycles de température et de pression identiques.

	échantillon A	échantillon B	échantillon C
atmosphère	vide d'air	vide d'air	vide d'argon
barrière thermique	oui	non (BN)	non (BN)
revêtement	2 µm de Pt	2 µm de Pt	2 µm de Pt
cycle de T	10 min à 1000°C	10 min à 1000°C	10 min à 1000°C
F (consigne SPS, kN)	7,8	7,8	7,8

tableau IX-1: Conditions d'élaboration des échantillons analysés au MET en sortie de SPS

Cette matrice d'essais permet de caractériser la surface du revêtement en sortie de SPS, mais aussi d'étudier l'influence de la présence de la barrière thermique, à comparer au contact avec le nitrure de bore, et l'influence de l'atmosphère (vide d'argon plutôt qu'un

vide d'air). La figure IX-3 rassemble les images MET des interfaces revêtement/TGO des échantillons A, B et C.

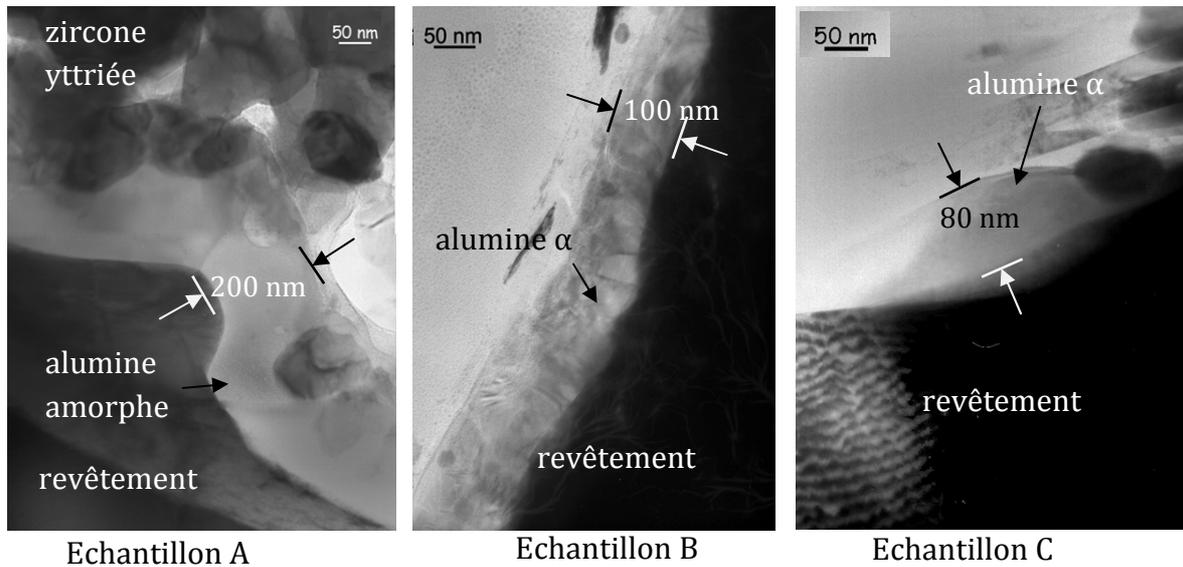


figure IX-3 : TGO des échantillons A, B et C après SPS

Dans les trois cas une couche d'alumine a pu se développer à la surface du revêtement au cours du cycle SPS. La présence d'une barrière thermique semble avoir une influence puisque l'échantillon A présente une alumine amorphe plus épaisse que les échantillons B et C dont les clichés de diffraction sont indexables à partir de la maille de l'alumine α . Cette observation est cohérente avec le fait que l'alumine amorphe a une cinétique de croissance supérieure à celle de l'alumine α . De plus des grains de zircone yttrée sont localisés dans le TGO de l'échantillon A. Il est donc aussi possible que dans les conditions du SPS, la zircone yttrée soit partiellement réduite et libère de l'oxygène pour la formation d'alumine. Ceci expliquerait que l'épaisseur d'alumine soit supérieure en présence de zircone yttrée. De plus la formation d'alumine α dès les premiers instants d'oxydation lors de l'utilisation de BN peut être favorisée par la relation d'épitaxie qui existe entre le BN et l'alumine α , $(001)_{\text{BN}} // (001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, $[001]_{\text{BN}} // [001]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$. Cette relation d'épitaxie pourrait favoriser la formation d'alumine- α [Boidot '10b].

X. À propos de l'effet des éléments cuivre et argent

Pour maximiser la durée de vie d'un revêtement alumino-formeur présentant les phases γ - γ' riches en platine, il est important d'obtenir une phase γ' contenant le plus d'aluminium possible. Ajouté au binaire Ni-Al, le cuivre est un élément permettant de déplacer l'équilibre β - γ' et d'obtenir ainsi une phase γ' plus riche en aluminium sans présenter de phase β . En effet, la figure X-1, issue de [Jia '94], montre que l'ajout de 3 % pds de cuivre dans γ' (~4% at) permet d'augmenter la teneur en aluminium de cette phase de 1% pds (~2% at).

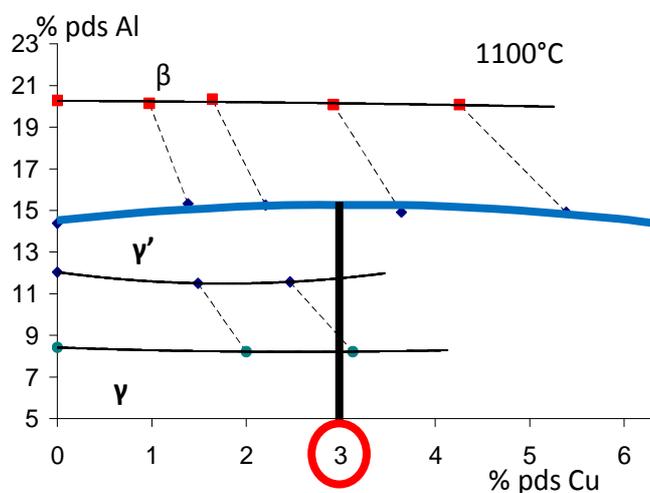


figure X-1: Evolution de l'équilibre γ - γ' - β en fonction de l'ajout de cuivre [Jia '94]

L'argent, qui possède une structure électronique proche, est susceptible de présenter un comportement similaire, toujours suivant [Jia '94]. Cet effet supposé des éléments cuivre et argent a conduit à leur ajouts dans les sous couches γ - γ' riches en platine élaborées par SPS au CIRIMAT. Les caractérisations suivantes cherchent à vérifier si l'addition de cuivre ou d'argent entraîne effectivement un enrichissement de la phase γ' en aluminium. L'effet d'un enrichissement en aluminium de 2 % at pourrait engendrer au maximum une augmentation de la durée de vie allant jusqu'à 50 % de la durée de vie en oxydation à 1100°C. Ce résultat est obtenu en calculant le nombre d'atomes consommés pour que la concentration en aluminium d'un revêtement γ diminue de 2 % at. Ce nombre d'atomes est ensuite converti en durée d'oxydation, en plus de la durée de vie, à partir de la constante parabolique de $1.10^{-7} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ représentative de la formation d'alumine α . Au vue de la dispersion des résultats d'oxydation cyclique observables dans la littérature, cet effet positif sera difficilement discernable. Par contre l'effet sur la composition en aluminium d'un revêtement avant cyclage peut être mesuré par des analyses minutieuses à la microsonde.

Le premier point abordé dans la suite de ce chapitre concerne l'analyse MEB des micrographies en coupes transverses de revêtements élaborés par SPS afin d'y localiser le cuivre et l'argent. Le deuxième point vérifie si l'ajout de cuivre ou d'argent induit

effectivement une augmentation de la teneur maximale en aluminium dans γ' grâce à des mesures à la microsonde. Le troisième et dernier point présente une particularité observée lors d'élaborations de sous couches avec du cuivre ou de l'argent. En effet ces éléments semblent modifier les phénomènes de diffusion lors de l'étape de SPS.

A Répartition des éléments cuivre et argent dans une sous couche γ - γ' riche en platine

Avant l'étape de SPS, le cuivre est déposé par PVD-RF à l'ICMCB (Bordeaux) sur le substrat d'AM1. Lors du frittage flash, le cuivre est donc localisé entre le superalliage et la première feuille de platine ajoutée. La figure X-2 présente les diagrammes binaires [Binary alloy phases diagram] entre le cuivre et les éléments majoritaires de la sous couche, à savoir le nickel le platine et l'aluminium, afin de prévoir le comportement du cuivre lors de l'étape de SPS. Il apparaît que le cuivre est entièrement soluble dans le platine et le nickel et peut donc être en solution solide dans le revêtement dès les premiers instants de l'étape de SPS.

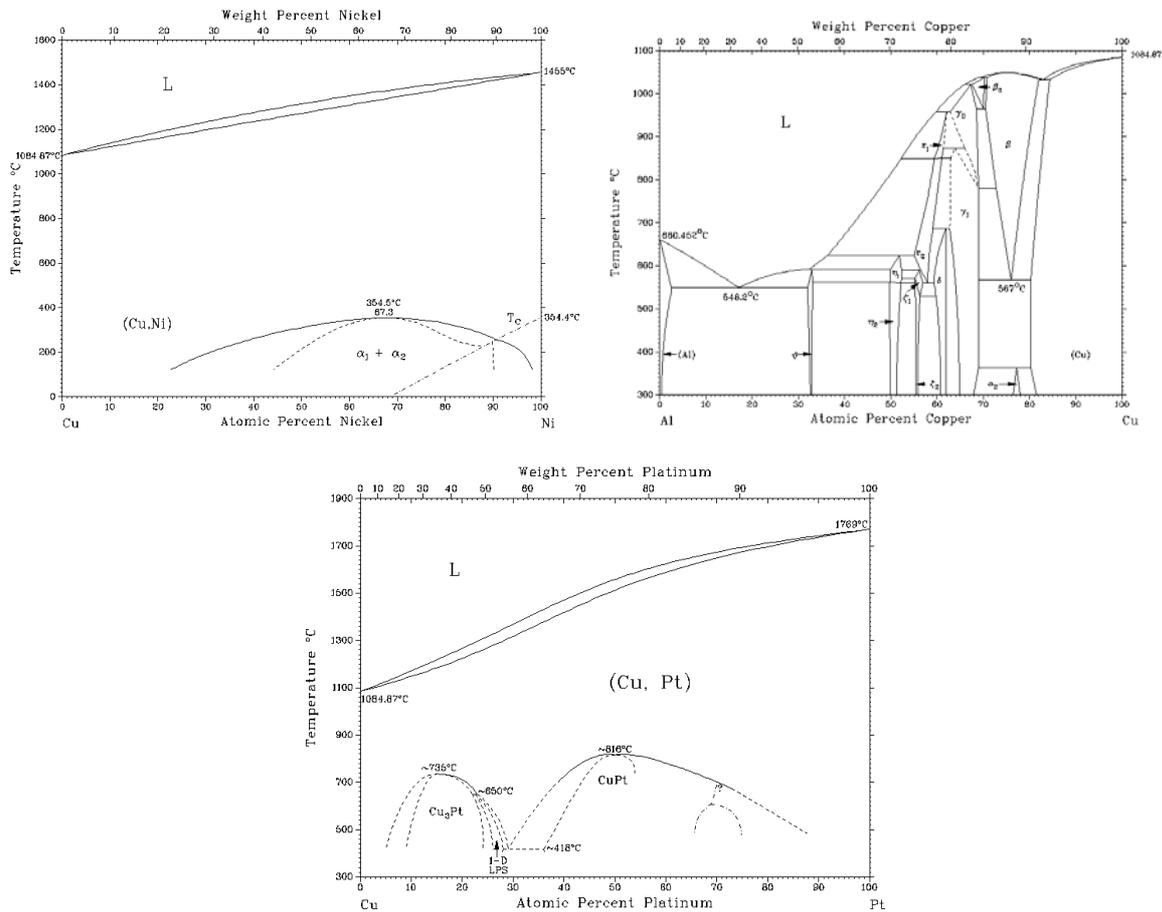


figure X-2 : Diagrammes binaires Cu-X avec X=Ni, Al ou Pt

L'argent lui, n'est pas soluble dans le nickel et sa solubilité dans le platine est limitée à un maximum de 20,1 % at à 1186°C (figure X-3). Comme les ajouts ont été effectués en concentrations faibles, l'argent peut être en solution dans le platine pendant l'étape de SPS qui se déroule à 1100°C. Cependant lors de l'apparition des phases contenant du nickel la solubilité de l'argent risque de chuter entraînant une hétérogénéité du dopage par rejet de l'argent.

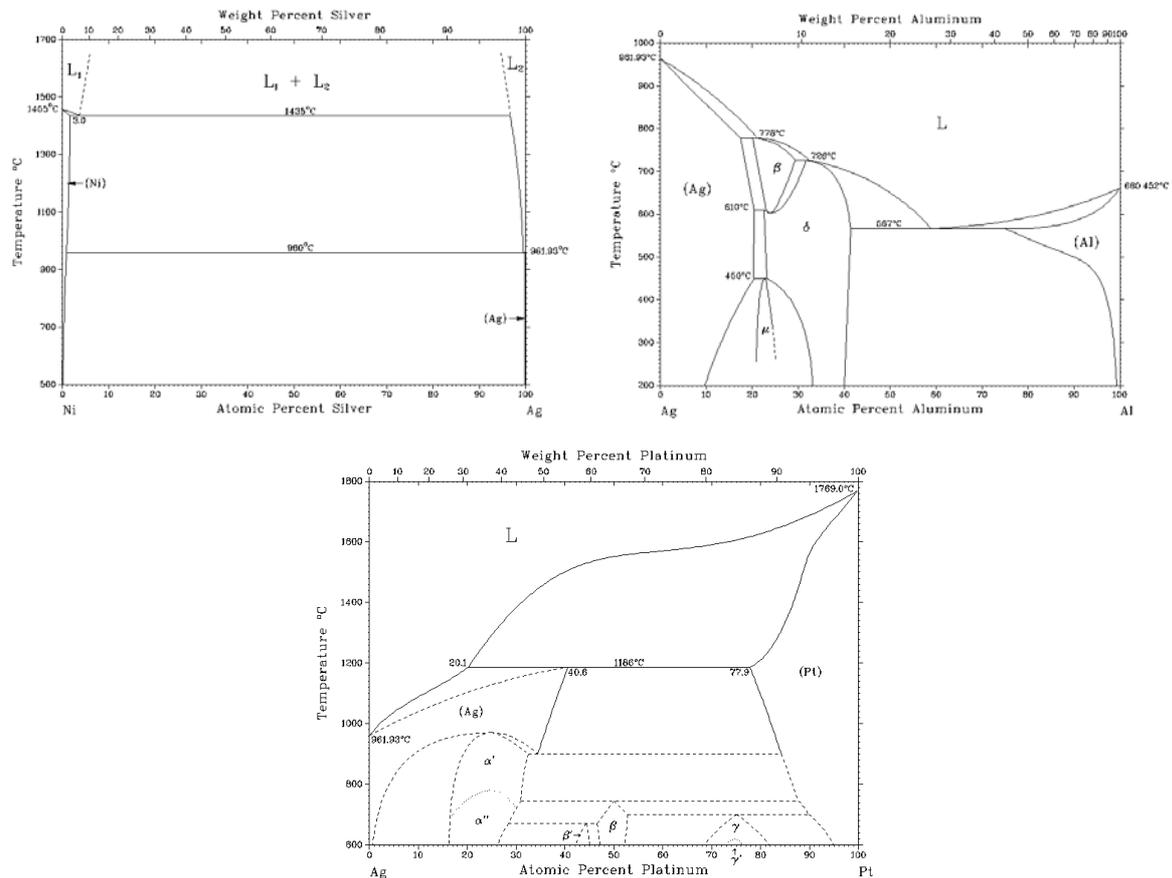


figure X-3 : Diagrammes binaires Ag-X avec X=Ni, Al ou Pt [Binary alloy phases diagram]

Les hypothèses faites suite à l'observation des diagrammes binaires semblent confirmées par les caractérisations faites sur les échantillons. En effet, suite à l'étape de SPS, ces deux éléments présentent des comportements bien différents. L'argent est insoluble dans les phases observées du ternaire Ni-Al-Pt. Les différentes macrographies proposées dans la figure X-4 montrent que l'argent est insoluble dans α -NiPt(Al) (figure X-4 a) dans β -(Ni,Pt)Al (figure X-4 b) et après cyclage, dans γ -Ni (figure X-4 c). De plus, sur certains échantillons, l'argent se retrouve en partie dans la zirconone, figure X-4 a). Ceci laisse penser que pendant le palier chaud du cycle SPS une partie de l'argent a diffusé à travers la feuille de platine et a ségrégré à l'interface avec la céramique avant de fondre ($T_{\text{fusion Ag}}=962^{\circ}\text{C}$) et de se propager dans la zirconone. La nature des précipités riches en argent a fait l'objet d'une étude à la microsonde, ce qui a permis de conclure à la présence d'argent pur et non-oxydé. À proximité de ces précipités, les pointés de microsonde ne révèlent pas d'argent. La solubilité de ce dernier est donc inférieure à la limite de détection de la microsonde, à savoir 0,07 % at. Cependant le volume de la poire d'analyse de la microsonde est relativement important par rapport à la taille des précipités.

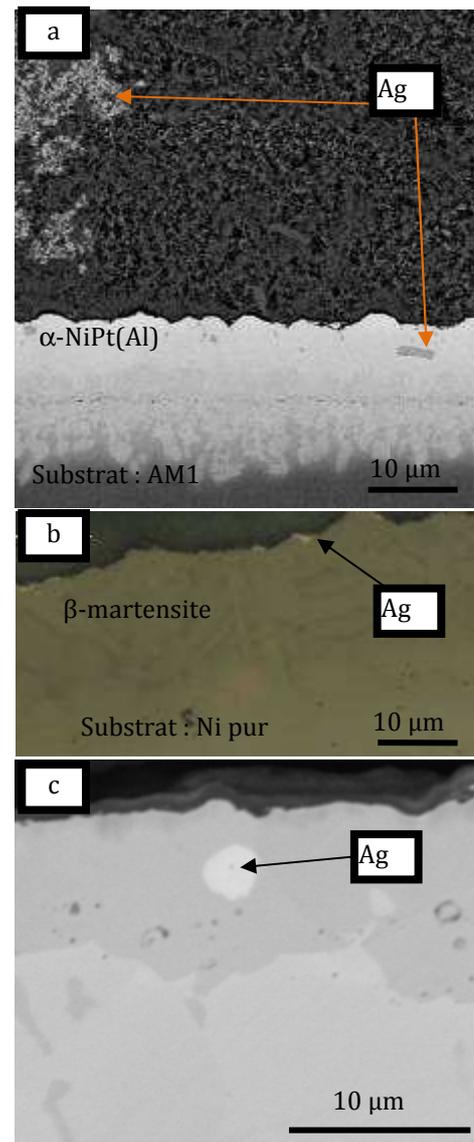


figure X-4 : Localisation de l'argent dans la sous couche

Au contraire, sur l'ensemble des échantillons dopés au cuivre, aucun précipité riche en cuivre n'a été observé. Ceci laisse penser que le cuivre s'est entièrement dissout dans les phases intermétalliques du ternaire Ni-Al-Pt. Cependant les taux de dopages en cuivre étant sous la limite de détection du système EDS utilisé en complément du MEB, l'homogénéité du cuivre dans la sous couche n'a pas pu être vérifiée de manière systématique. Pour remédier à cela, un échantillon a été analysé après SPS à la microsonde. L'empilement réalisé dans la matrice SPS pour obtenir cet échantillon est présenté dans la figure X-5.

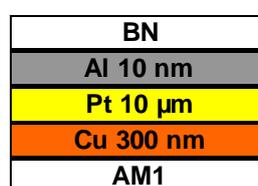


figure X-5 : Architecture réalisée dans le SPS

La figure X-6 présente un profil de composition, obtenu à partir d'une grille de 6 par 5 pointés de microsonde, des éléments nickel, platine, aluminium et cuivre dans un revêtement α -NiPt₂Al dopé.

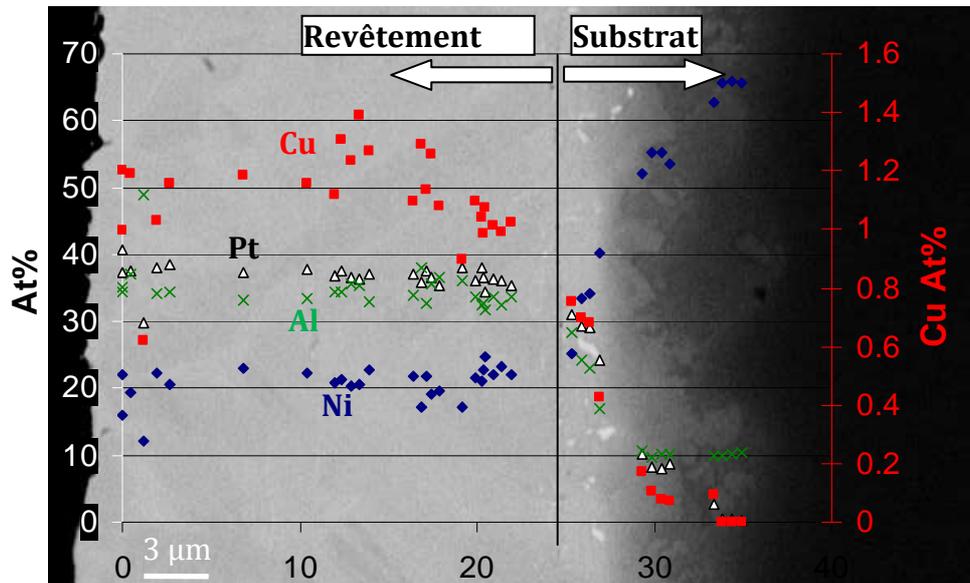


figure X-6 : Profils de concentrations dans un revêtement dopé au cuivre

Cette analyse montre une répartition homogène du cuivre en solution dans le revêtement avec une teneur proche de 1,2 % at. Aucune zone d'enrichissement préférentiel en cuivre n'a été observée. L'argent et le cuivre ont donc des comportements différents et la capacité de l'argent à augmenter la teneur en aluminium dans la phase γ' est d'ores et déjà remise en cause puisque ce dernier n'est pas en solution dans cette phase. Dans le cas du cuivre, il est important de noter que selon Jia et al. [Jia '94] les concentrations pour lesquelles un effet sur la concentration en aluminium est observé sont de l'ordre de 2 % at. Pour vérifier l'effet du cuivre, une série de revêtements supplémentaires a été réalisée sur des pions de nickel pur avec des taux de cuivre élevés, jusqu'à 3 % pds. Ces essais ont été réalisés avec du nickel pur pour s'affranchir des éventuels effets des éléments d'alliage du superalliage, autres que le nickel et l'aluminium. Afin de vérifier cet effet bénéfique du cuivre, il faut tout d'abord obtenir un revêtement β - γ' à l'équilibre thermodynamique. Cette condition assure une composition des phases γ' et β égales à celles des extrémités de la conode reliant les deux phases, et donc le taux maximal d'aluminium dans la phase γ' . Pour cela, un revêtement β est réalisé par SPS. Ce revêtement est ensuite recuit pour obtenir un équilibre β - γ' . Une conode schématisant une phase γ' avec le maximum d'aluminium est représentée sur le diagramme ternaire Ni-Al-Pt de Hayashi et al. [Hayashi '05a], en figure X-7. Ceci permet de déterminer la composition cible de la phase β à obtenir en sortie de SPS.

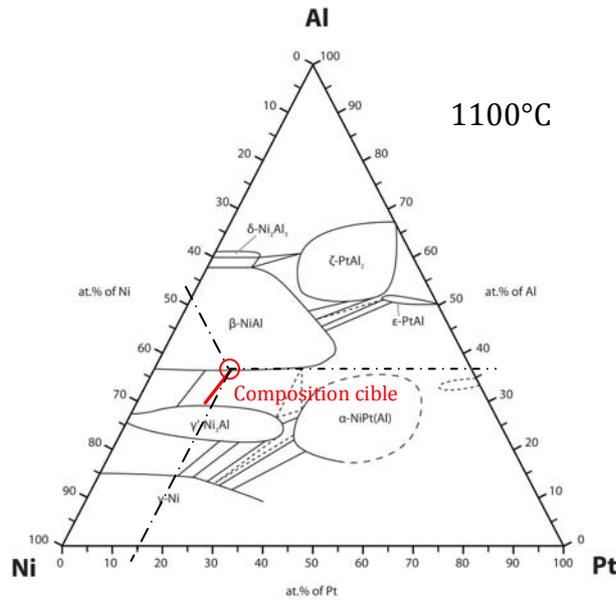


figure X-7 : Composition cible d'un revêtement γ - γ' riche en aluminium placée dans le diagramme ternaire Ni-Al-Pt à 1100°C [Hayashi '05a]

Un traitement thermique est ensuite adapté afin d'obtenir l'équilibre β - γ' illustré dans la figure X-8. Les mesures de concentration en aluminium se font dans les zones proches de l'interface β - γ' . De telles mesures ont été réalisées à la microsonde sur des échantillons avec et sans cuivre pour comparaison.

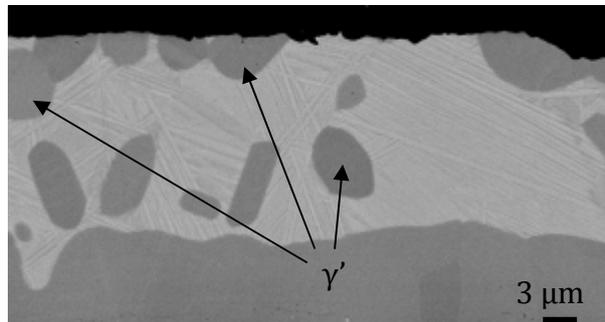


figure X-8 : Echantillon dopé en cuivre à l'équilibre β - γ'

1. Résultats obtenus quant à l'effet du cuivre sur des sous couches réalisées sur un substrat d'AM1 :

La figure X-9 présente des pointés réalisés dans les phases β martensite (●) et dans la phase γ' (○) à l'équilibre dans des sous couches réalisées par SPS sur des substrats d'AM1.

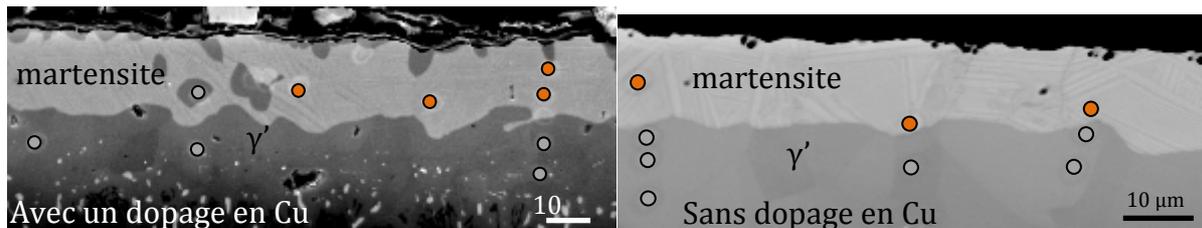


figure X-9 : Vues en coupe transverse des sous couches présentant l'équilibre β (martensite)- γ' et localisation des pointés d'analyse par microsonde

La figure X-10 rassemble les taux d'aluminium mesurés dans les phases γ' et β à l'équilibre pour les deux échantillons présentés dans la figure X-9, à savoir l'un dopé en cuivre à hauteur de 0,5 % at et l'autre sans cuivre.

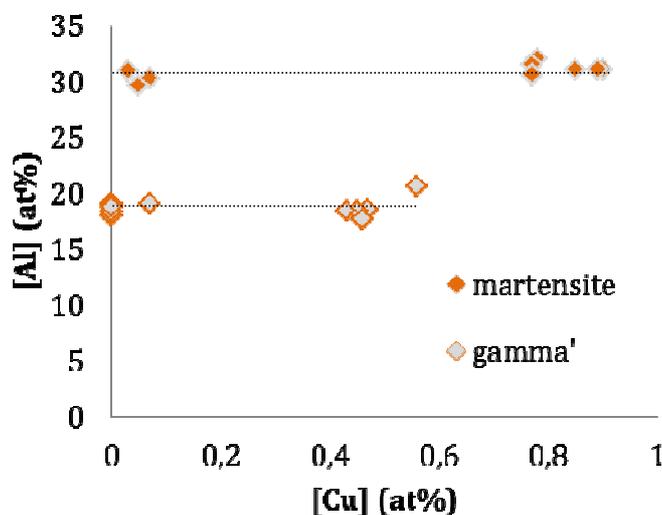


figure X-10: Concentration en aluminium et cuivre dans les phases γ' et β à l'équilibre sans et avec ajout de Cu (%at)

Les mesures sur l'échantillon sans cuivre révèlent parfois une concentration en cuivre non nulle mais cela reste toujours sous la limite de détection de l'appareil, à savoir 0,07 % at. La concentration en aluminium de la phase γ' est assez faible par rapport à la composition maximale en aluminium prévue par le diagramme ternaire Ni-Al-Pt qui est de 28 % at. Ceci est dû aux éléments d'alliage de l'AM1 qui modifient le domaine d'existence des phases intermétalliques du diagramme ternaire Ni-Al-Pt. Notamment le chrome et le cobalt qui atteignent des concentrations relativement élevées dans le revêtement et qui peuvent donc limiter la concentration d'aluminium dans le revêtement. La présence d'éléments d'alliage modifie d'ailleurs le coefficient de partage du cuivre entre γ' et β : $k_{Cu \gamma'/\beta}$. En effet, d'après le diagramme de Jia et al. $k_{Cu \gamma'/\beta} > 1$ alors que d'après les valeurs mesurées sur l'échantillon dopé au cuivre $k_{Cu \gamma'/\beta} \sim 0.57$. Au final, avec et sans cuivre, sur les deux échantillons les taux d'aluminium mesurés sont semblables pour chaque phase. L'ajout de cuivre ne semble donc pas permettre un enrichissement notable en aluminium de la phase γ' . Néanmoins, en plus des modifications entraînées par les éléments d'alliage, l'échantillon étudié présente une concentration en cuivre relativement faible ce qui ne permet pas un effet optimum du dopant.

2. Résultats obtenus quant à l'effet du cuivre sur des sous couches réalisées sur un substrat de nickel pur

Pour s'affranchir de l'influence des éléments d'alliage, des revêtements ont été réalisés sur des pions de nickel pur avec différents taux de cuivre. Les taux de dopage en cuivre de ces échantillons sont reportés sous forme d'ellipse sur la figure X-11.

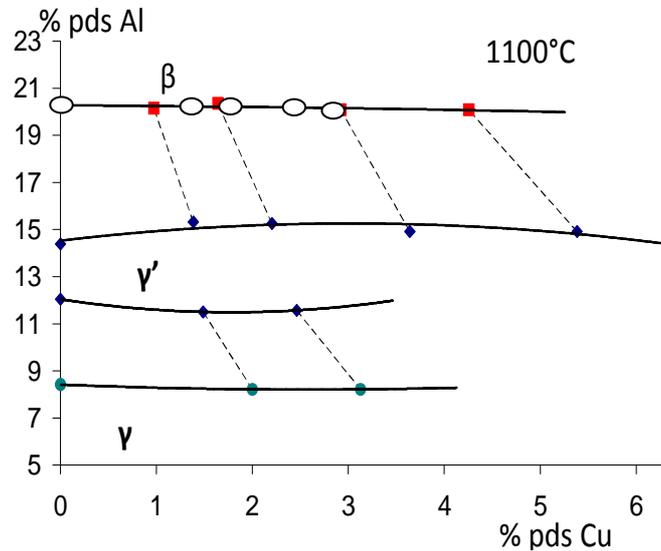


figure X-11 : Influence du cuivre sur l'équilibre des phases γ - γ' - β et compositions cibles [Jia '94]

De la même manière, ces revêtements ont subi un traitement thermique afin d'être dans les conditions d'équilibre β - γ' . Puis les compositions des phases ont été mesurées à la microsonde. Les pointés réalisés dans les deux phases pour différents taux de dopages en cuivre sont reportés dans le diagramme ternaire de la figure X-12.

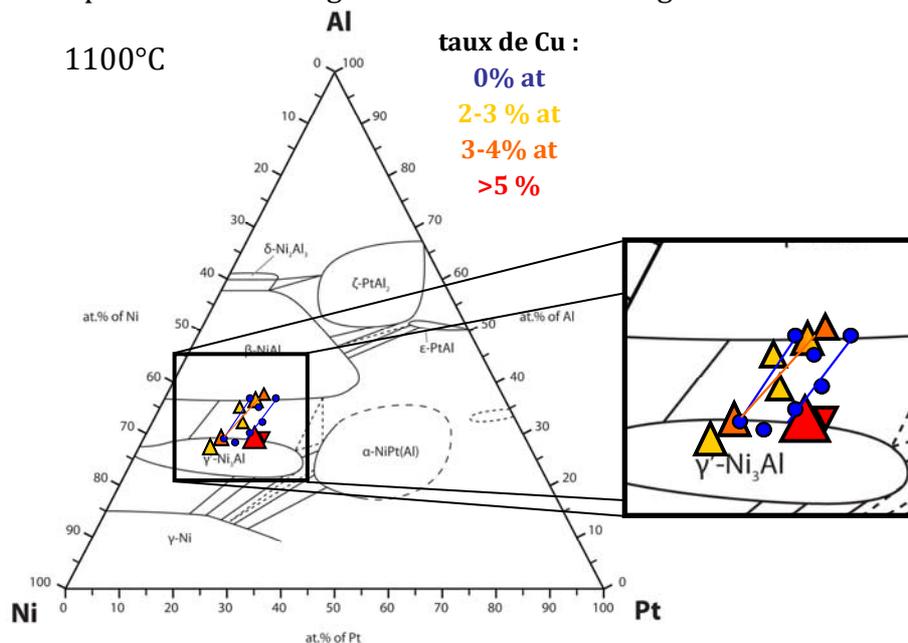


figure X-12 : Diagramme ternaire avec les compositions mesurées dans γ' et β pour différents taux de cuivre

Les pointés réalisés aux limites des espaces monophasiques redessinent bien les contours du diagramme théorique et ce, indépendamment du taux de cuivre. Des

mesures dans des zones biphasées permettent de dessiner des conodes et il semblerait que le cuivre modifie très légèrement l'équilibre β - γ' . Cependant cela n'a pratiquement pas d'influence sur le taux maximal d'aluminium dans la phase γ' .

En conclusion, les éléments apportés dans cette partie montrent que les ajouts de cuivre et d'argent réalisés ne permettent pas d'augmenter de manière significative le taux d'aluminium dans la phase γ' riche en platine des sous couches élaborées. En effet la solubilité de l'argent dans les différentes phases présentes dans la sous couche est quasiment nulle, son influence sur la composition de la phase γ' est donc inexistante. Le cuivre, lui, est en solution de façon homogène dans le revêtement mais néanmoins son effet sur le taux d'aluminium n'a pas été observé. Une étude réalisée sur des pions de nickel pur confirme ce résultat. Il semblerait que l'ajout de platine masque ou limite l'effet du cuivre empêchant de retrouver les résultats de Jia et al [Jia '94]. L'effet bénéfique de l'ajout de cuivre et d'argent sur la composition en aluminium de la phase γ' riche en platine est donc infirmé. Cependant, un effet du cuivre et de l'argent sur la microstructure des revêtements par SPS a été observé et est détaillé dans le paragraphe suivant.

B Effet du cuivre et de l'argent sur la diffusion dans le SPS

L'ajout d'un dépôt de cuivre ou d'argent sur le substrat, avant l'étape de SPS, a un effet notable sur la sous-couche obtenue en sortie de SPS. En effet les revêtements dopés présentent une sous couche plus épaisse et contiennent plus de nickel. Ceci peut venir de l'influence du dépôt sur la diffusion des éléments majoritaires de la sous couche, à savoir le nickel, le platine et l'aluminium. Plus précisément, le cuivre et l'argent favorisent l'interdiffusion entre le platine et le nickel dans le revêtement. Sur la figure X-13 l'échantillon dopé au cuivre présente une sous couche uniforme de α -NiPt₂Al tandis que l'échantillon non dopé présente encore une partie extérieure de PtAl et PtAl₂ impliquant que le nickel du superalliage n'est pas encore remonté à la surface. En termes d'épaisseur, l'échantillon dopé au cuivre mesure 32 μ m tandis que l'échantillon non dopé ne fait que 24 μ m.

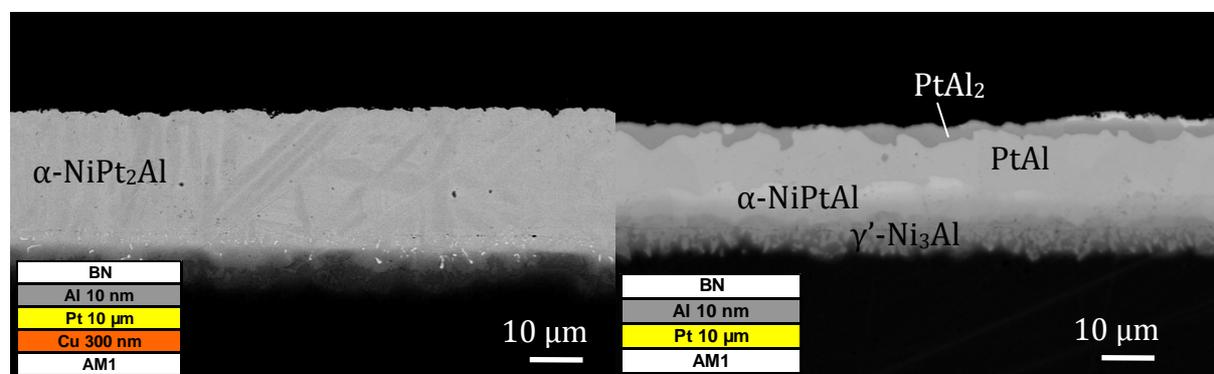


figure X-13 : Deux échantillons présentant a) un fort dopage en cuivre b) pas de cuivre sur substrat d'AM1

Ce résultat a été confirmé par les analyses faites sur les échantillons de nickel pur. En effet, la figure X-14 présente des micrographies en section transversale, de trois

échantillons 5/10 élaborés sur des pions de nickel: un échantillon non dopé, figure X-14 a), un dopé à l'argent (510 nm), figure X-14 b), et un échantillon dopé au cuivre (900 nm), figure X-14 c). Les sous couches dopées présentent une sous couche β martensitique tandis que la sous couche non dopée présente les phases α -NiPtAl, PtAl et PtAl₂.

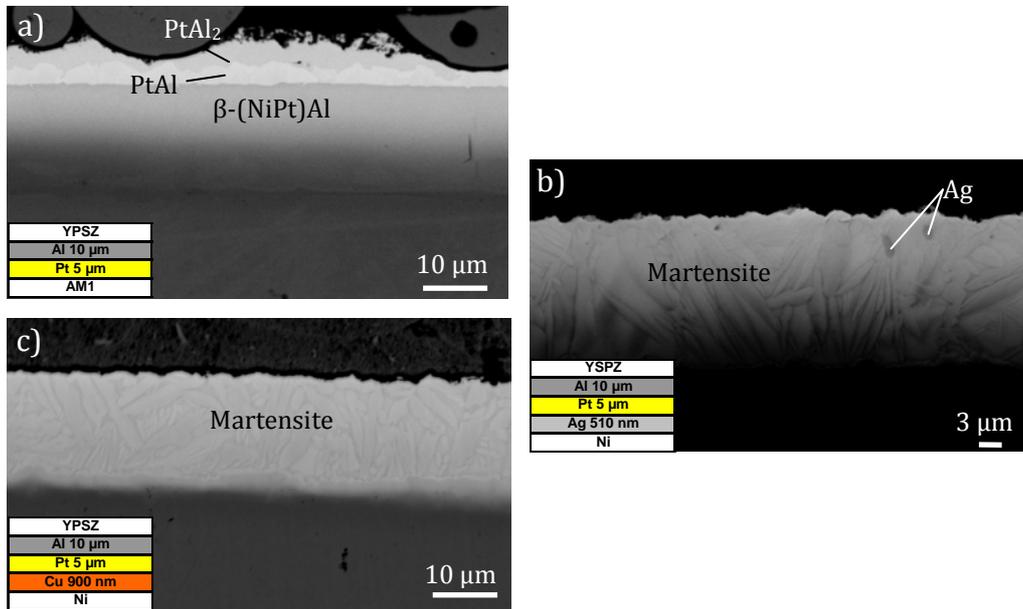


figure X-14 : Sous couches élaborées a) sans dopant b) avec de l'argent c) avec du cuivre sur substrat de nickel pur

Le mécanisme par lequel les couches minces influent sur la diffusion n'est pas expliqué. Il est possible que la température de fusion relativement basse du cuivre et de l'argent favorisent la diffusion, mais des mécanismes plus complexes sont également possibles. Néanmoins cela représente une méthode avantageuse d'obtenir un revêtement β homogène qui pourra ensuite subir un traitement thermique pour obtenir un revêtement γ' riche en platine et en aluminium. Un autre avantage de l'ajout de cuivre ou d'argent est d'empêcher la formation de la phase PtAl₂ ou d'accélérer sa transformation en β -(Ni,Pt)Al.

XI.Reproductibilité des revêtements SPS et comparaison avec d'autres moyens d'élaboration

Comme cela a été précédemment expliqué dans ce chapitre, l'élaboration de revêtements γ - γ' riches en platine s'est concentrée autour de deux compositions cibles : Ni-30Pt-25Al (à partir d'un empilement 5/2) et Ni-28Al-17Pt (obtenu à partir d'un échantillon 5/5). Pour maximiser la durée de vie des systèmes associés, ces compositions ont été combinées avec deux dopages différents : ajout uniquement de 100 nm de hafnium ou ajouts de 100 nm de hafnium et 200 nm de cuivre. Le tableau XI-1 récapitule les échantillons élaborés en précisant la nature de la barrière thermique déposée. Les dépôts par EBPVD ont été réalisés au CCC sur des sous couches nues élaborées par SPS après un recuit de diffusion et un sablage.

Composition cible	Dopage en RE et cuivre	barrière thermique	nombre d'échantillons identiques
Ni-30Pt-25Al « 5/2 »	Hf 100 Cu 200	EBPVD	10
« 5/2 »	Hf 100	EBPVD	3
« 5/2 »	Hf 100 Cu 200	SPS	2
« 5/2 »	Hf 100	SPS	2
Ni-28Al-17Pt « 5/5 »	Hf 100 Cu 200	EBPVD	3
« 5/5 »	Hf 100	EBPVD	3
« 5/5 »	Hf 100 Cu 200	SPS	2
« 5/5 »	Hf 100	SPS	2

tableau XI-1 : Elaborations des compositions cibles

L'étude bibliographique a montré l'importance du platine sur les performances en oxydation des systèmes γ - γ' modifié platine. Ainsi la composition la plus riche en platine, Ni-30Pt-25Al, a été privilégiée. Dix échantillons identiques ont été élaborés pour vérifier la reproductibilité des élaborations SPS. Après le SPS, l'ensemble des échantillons destinés à recevoir une barrière thermique EBPVD, ont subi un recuit à 1100°C de 10h à 1100°C et de 80h à 1000°C (suite à une erreur de manipulation) pour obtenir les phases γ - γ' en surface. La présence des phases souhaitées a été contrôlée par diffraction des rayons X, avec une incidence faible de 4°. Ces analyses sont réalisées après le recuit de diffusion et préalablement au dépôt de la barrière thermique. L'ensemble des diffractogrammes est présenté dans la figure XI-1 pour les échantillons 5/5 et dans la figure XI-3 pour les échantillons 5/2.

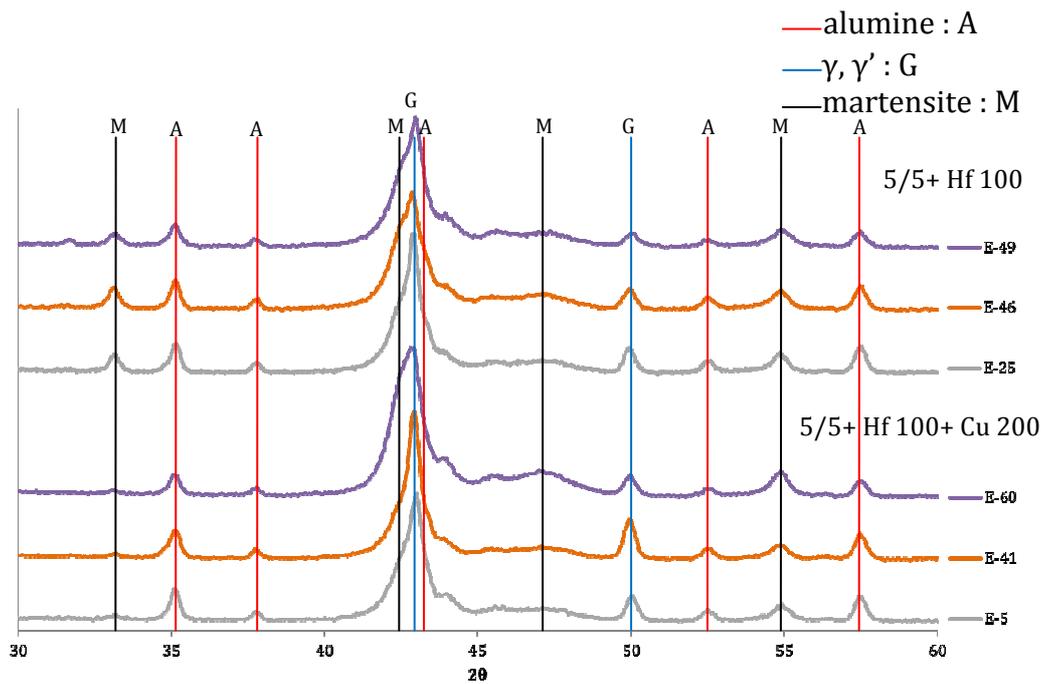


figure XI-1 : Diffractogrammes des échantillons 5/5 après SPS et 10h à 1100°C et 80h à 1000°C

Tous les diffractogrammes de la figure XI-1 sont semblables et indiquent que le recuit a sans doute été trop long pour observer un effet bénéfique du film mince de cuivre. Une optimisation du recuit reste donc à faire pour obtenir, pour les échantillons dopés au cuivre, la même microstructure que les échantillons non dopés mais pour une durée de recuit inférieure. Par contre le recuit a permis de transformer la martensite pratiquement totalement. En effet après le recuit, les pics de la martensite ont quasiment disparus. Ces pics se retrouvent pour $2\theta=33^\circ$ et pour $2\theta=55^\circ$. Néanmoins la fraction de phase martensitique est très faible.

Les systèmes TBC entièrement élaborés par SPS ont été recuit 25h à 1100°C et sur les coupes transverses présentées dans la figure XI-2 la phase martensitique, identifiable à sa microstructure présentant des lattes, est effectivement en très faibles quantités et les images en champ large montrent une quantité plus faible de martensite pour les échantillons dopés avec du cuivre.

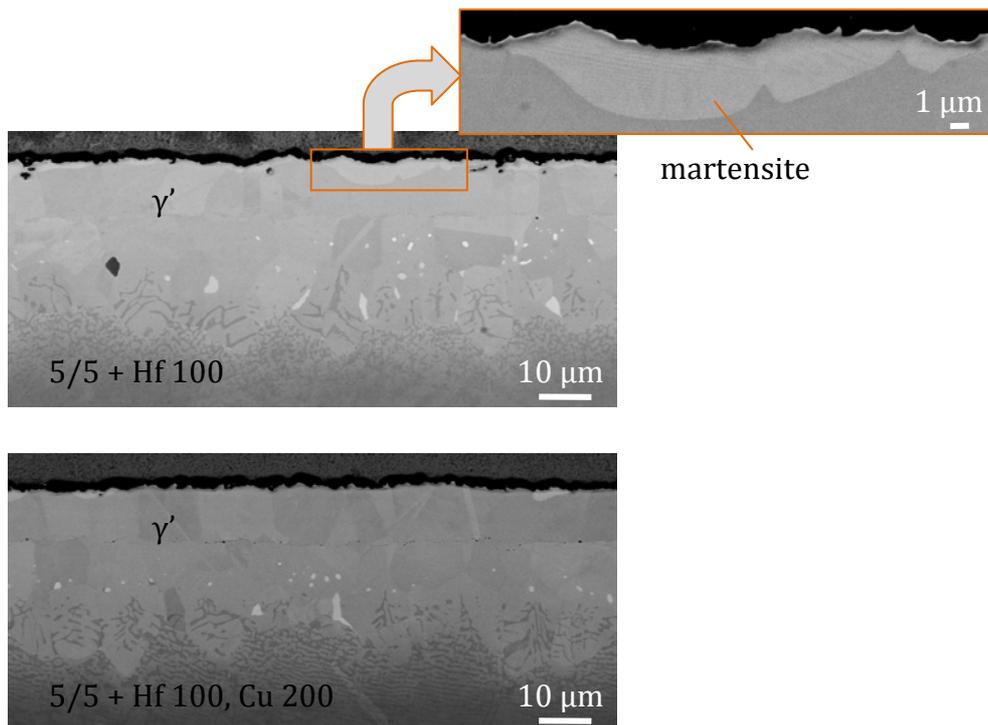


figure XI-2 : Microstructure d' échantillons 5/5 dopés a) avec 100 nm de hafnium b) avec 100 nm de hafnium et 200 nm de cuivre

Les diffractogrammes des sous couches obtenues à partir d'un empilement 5/2 avant le dépôt de barrière thermique EBPVD sont présentés sur la figure XI-3.

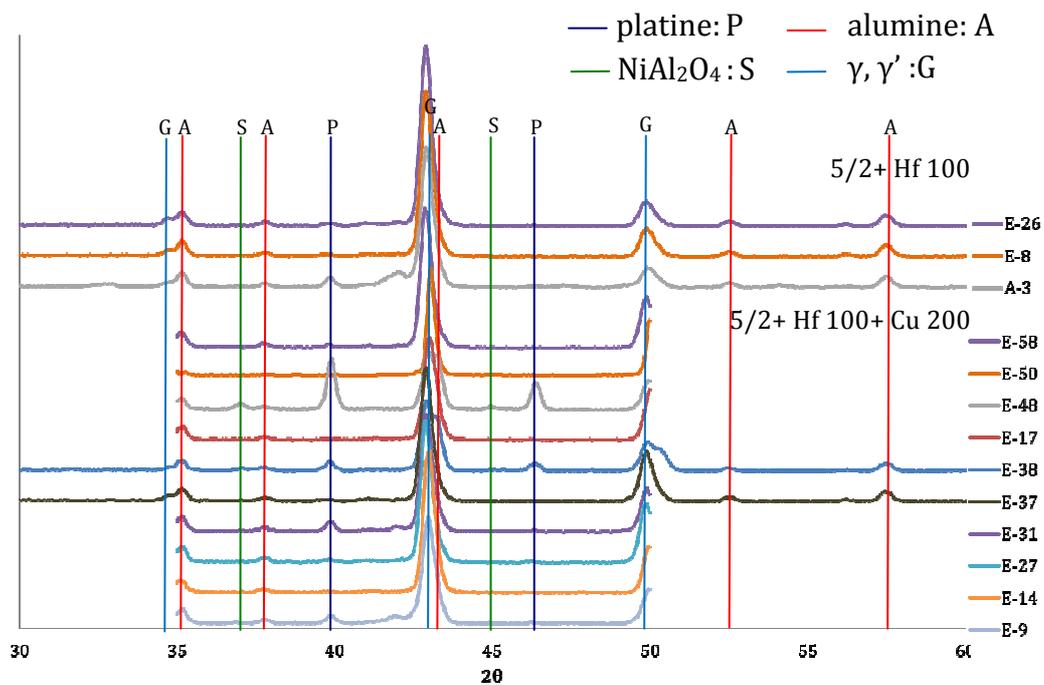


figure XI-3 : Diffractogrammes des échantillons 5/2 après SPS et après 10h à 1100°C, 80h à 1000°C

Là encore l'ensemble des diffractogrammes sont similaires, ce qui indique une bonne reproductibilité du procédé de fabrication des revêtements. Les échantillons présentent bien les phases γ - γ' . Par contre sur certains échantillons du platine pur est observé, notamment E-48. Ceci peut venir d'un problème d'élaboration, un morceau de feuille microscopique qui se décroche et est incorporé à l'alumine. Ce problème reste marginal et très localisé et cela ne risque pas d'influer sur la tenue du système.

Le recuit a été le même pour tous les échantillons, 5/5 et 5/2, alors que les échantillons 5/2 sont plus rapidement γ' que les 5/5. En effet, un recuit de 5h à 1100°C est suffisant pour obtenir un revêtement γ' comme le montre la figure XI-4 qui présente une coupe transverse d'un système TBC recuit dans ces conditions. Les systèmes TBC entièrement SPS avec une sous couche 5/2 ont donc été recuit pendant 5h.

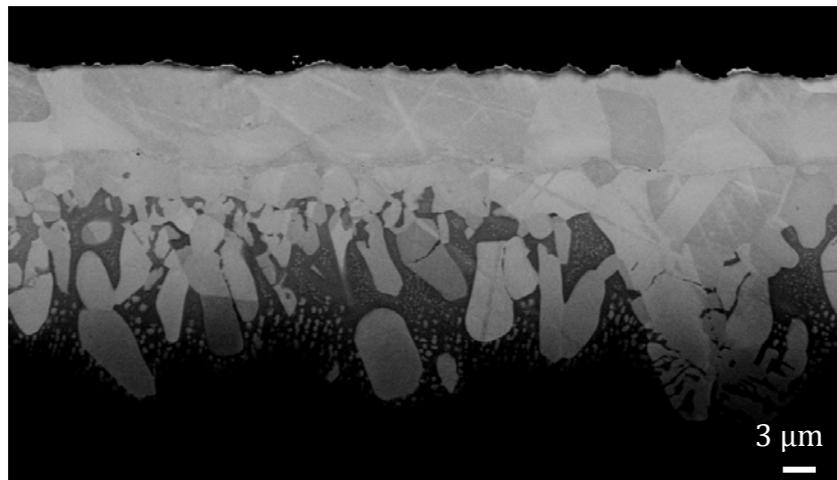


figure XI-4 : Echantillon 5/2 après SPS et recuit de 5h à 1100°C

En termes de microstructure, la figure XI-5 reprend les micrographies de γ - γ' disponibles dans la littérature. La figure XI-5a) est un revêtement élaboré par Gleeson selon un procédé de cémentation en caisse breveté [Gleeson '06]. Ce revêtement a été caractérisé au CIRIMAT [Boidot '08]. La figure XI-5b) présente un revêtement γ - γ' obtenu à partir de l'électrodéposition d'une couche de platine de 7 µm sur un substrat René 142 suivie d'un traitement de diffusion [Zhang '05]. Ces microstructures sont à comparer à celles élaborées par SPS dans cette étude : l'échantillon 5/5 de la figure XI-2 et l'échantillon 5/2 présenté en figure XI-4. Les échantillons SPS sont plus homogènes puisqu'ils présentent uniquement la phase γ' . L'échantillon de Gleeson est encore largement martensitique et l'échantillon de Zhang n'a qu'une couche très faible de γ' , autrement dit un faible réservoir d'aluminium. Un autre avantage des échantillons SPS est le très faible marquage de l'ancienne interface. Les autres techniques de dépôt se font après sablage du superalliage ce qui entraîne une incorporation d'alumine dans le revêtement. La cémentation en caisse peut aussi conduire à l'incorporation de ciment et en particulier d'alumine. En termes d'épaisseur les échantillons sont similaires, à savoir entre 15 et 25 µm.

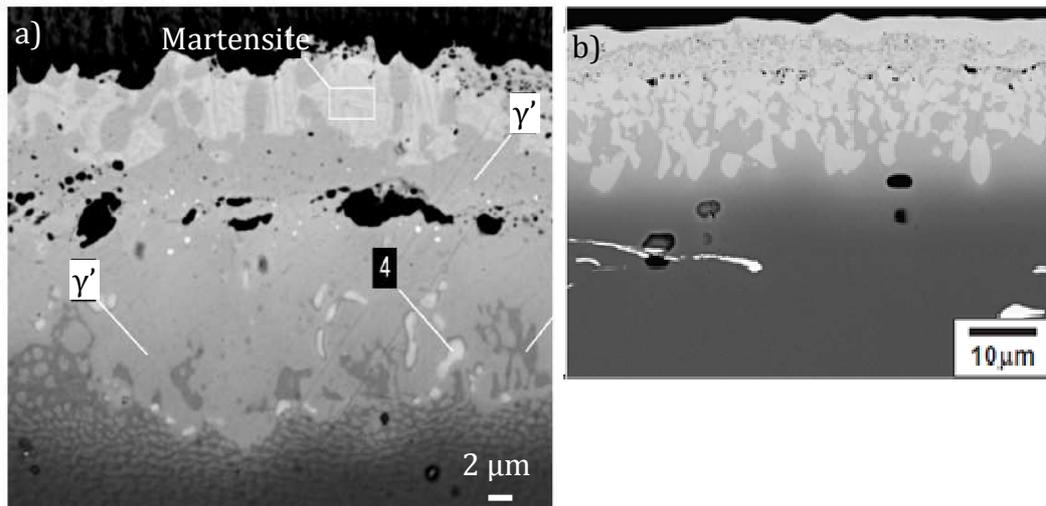


figure XI-5 : Microstructures des revêtements γ - γ' disponibles dans la littérature a) [Gleeson '06] et b) [Zhang '05]

Ainsi le SPS permet d'obtenir facilement, par des ajouts de matières contrôlés, des revêtements pour des compositions ciblées. Les analyses par diffraction des rayons X ont montrées que la reproductibilité du procédé était assurée puisque les diffractogrammes des séries d'échantillons 5/2 et 5/5, destinés à être revêtus d'une barrière thermique SPS, sont très similaires. L'incorporation dans ces séries d'un film mince de cuivre n'a pas eu d'influence notable cependant les recuits de diffusion suite à l'étape de SPS furent trop longs.

Liste des figures du chapitre 3

<i>figure II-1: Evolution de la microstructure de la barrière thermique en fonction des paramètres d'élaboration, images MEB, a) et c) mode BSE b) mode SE.....</i>	<i>98</i>
<i>figure II-2 : Microstructure de la barrière thermique des échantillons après 10 min de palier chaud SPS et 5h de recuit à 1100°C a) en coupe (MEB-mode BSE) b) en surface (MEB-mode SE).....</i>	<i>99</i>
<i>figure III-1 : Panel des microstructures observées après SPS sans recuit.....</i>	<i>100</i>
<i>figure III-2 : Coupe isotherme à 1100°C du ternaire Ni-Al-Pt avec les compositions cibles (étoiles rouges) et l'influence du ratio Al/Pt sur la composition moyenne des revêtements en sortie de SPS (ronds gris oranges et violets).....</i>	<i>101</i>
<i>figure III-3 : Microstructure d'un échantillon 5/2 après SPS et recuit de 10h à 1100°C.....</i>	<i>102</i>
<i>figure III-4 : Microstructure d'un échantillon 5/5 après SPS et recuit de 25h à 1100°C (MEB mode BSE).....</i>	<i>103</i>
<i>figure III-5 : Caractérisation de l'ancienne interface substrat/revêtement a) MEB mode BSE, b) MET.....</i>	<i>103</i>
<i>figure III-6 : Principe de la modélisation d'épaisseur de revêtement.....</i>	<i>104</i>
<i>figure III-7 : Ecart entre épaisseur calculée et épaisseur mesurée pour un $D_{Pt}= 5.10^{-16} m^2.s^{-1}$.....</i>	<i>105</i>
<i>figure III-8 : Ecart entre épaisseur calculée et épaisseur mesurée pour un $D_{Pt}= 5.10^{-15} m^2.s^{-1}$.....</i>	<i>106</i>
<i>figure III-9 : Ecart entre le calcul et la mesure des épaisseurs de revêtement en fonction de l'épaisseur de films minces.....</i>	<i>107</i>
<i>figure III-10: Porosité à l'ancienne interface substrat/aluminium après l'étape de SPS.....</i>	<i>107</i>
<i>figure III-11 : Profils de diffusion (aluminium et platine) dans un revêtement fabriqué par SPS à partir de 2 μm de platine : points expérimentaux et résultats de la modélisation utilisant les données de [Sundman '09].....</i>	<i>109</i>
<i>figure III-12 : Profils de diffusion (aluminium et platine) dans un revêtement fabriqué par SPS à partir de 6 μm de platine : points expérimentaux et modélisation.....</i>	<i>110</i>
<i>figure III-13 : Microstructures de revêtements 5/2 dopés avec 100 nm de a) hafnium, b) yttrium et c) zirconium (MEB mode BSE).....</i>	<i>111</i>
<i>figure III-14 : Profils de concentration des éléments a) hafnium et b) yttrium (microsonde).....</i>	<i>112</i>
<i>figure III-15 : Analyse SAT de la dispersion du hafnium.....</i>	<i>113</i>
<i>figure III-16: Dispersion du hafnium dans la pointe de SAT.....</i>	<i>113</i>
<i>figure IV-1 : Mesures de la pression au cours d'une expérience de frittage de chromine.....</i>	<i>114</i>
<i>figure IV-2 : Diagramme d'Ellingham de différents oxydes.....</i>	<i>115</i>
<i>figure IV-3 : TGO des échantillons A, B et C après SPS.....</i>	<i>116</i>
<i>figure V-1: Evolution de l'équilibre γ-γ'-β en fonction de l'ajout de cuivre [Jia '94].....</i>	<i>117</i>
<i>figure V-2 : Diagrammes binaires Cu-X avec X=Ni, Al ou Pt.....</i>	<i>118</i>
<i>figure V-3 : Diagrammes binaires Ag-X avec X=Ni, Al ou Pt.....</i>	<i>119</i>
<i>figure V-4 : Localisation de l'argent dans la sous couche.....</i>	<i>120</i>
<i>figure V-5 : Architecture réalisée dans le SPS.....</i>	<i>120</i>
<i>figure V-6 : Profils de concentrations dans un revêtement dopé au cuivre.....</i>	<i>121</i>
<i>figure V-7 : Composition cible d'un revêtement γ-γ' riche en aluminium placée dans le diagramme ternaire Ni-Al-Pt à 1100°C [Hayashi '05].....</i>	<i>122</i>
<i>figure V-8 : Echantillon dopé en cuivre à l'équilibre β-γ'.....</i>	<i>122</i>
<i>figure V-9 : Vues en coupe transverse des sous couches présentant l'équilibre β (martensite)-γ' et localisation des pointés d'analyse par microsonde.....</i>	<i>122</i>
<i>figure V-10: Concentration en aluminium et cuivre dans les phases γ' et β à l'équilibre sans et avec ajout de Cu (%at).....</i>	<i>123</i>
<i>figure V-11 : Influence du cuivre sur l'équilibre des phases γ-γ'-β et compositions cibles [Jia '94].....</i>	<i>124</i>
<i>figure V-12 : Diagramme ternaire avec les compositions mesurées dans γ' et β pour différents taux de cuivre.....</i>	<i>124</i>
<i>figure V-13 : Deux échantillons présentant a) un fort dopage en cuivre b) pas de cuivre sur substrat d'AM1125</i>	
<i>figure V-14 : Sous couches élaborées a) sans dopant b) avec de l'argent c) avec du cuivre sur substrat de nickel pur.....</i>	<i>126</i>

<i>figure VI-1 : Diffractogrammes des échantillons 5/5 après SPS et 10h à 1100°C et 80h à 1000°C.....</i>	<i>128</i>
<i>figure VI-2 : Microstructure d' échantillons 5/5 dopés a) avec 100 nm d'hafnium b) avec 100 nm d'hafnium et 200 nm de cuivre.....</i>	<i>129</i>
<i>figure VI-3 : Diffractogrammes des échantillons 5/2 après SPS et après 10h à 1100°C, 80h à 1000°C.....</i>	<i>129</i>
<i>figure VI-4 : Echantillon 5/2 après SPS et recuit de 5h à 1100°C.....</i>	<i>130</i>
<i>figure VI-5 : Microstructures des revêtements γ-γ' disponibles dans la littérature a) [Gleeson '06] et b) [Zhang '05].....</i>	<i>131</i>

Liste des tableaux du chapitre 3

<i>tableau I-1 : épaisseurs limites des feuilles métalliques et des dépôts.....</i>	<i>97</i>
<i>tableau III-1 : Matrice des coefficients de diffusion à 1150°C ($10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [Sundman '09].....</i>	<i>108</i>
<i>tableau IV-1: Conditions d'élaboration des échantillons analysés au MET en sortie de SPS.....</i>	<i>115</i>
<i>tableau VI-1 : Elaborations des compositions cibles.....</i>	<i>127</i>

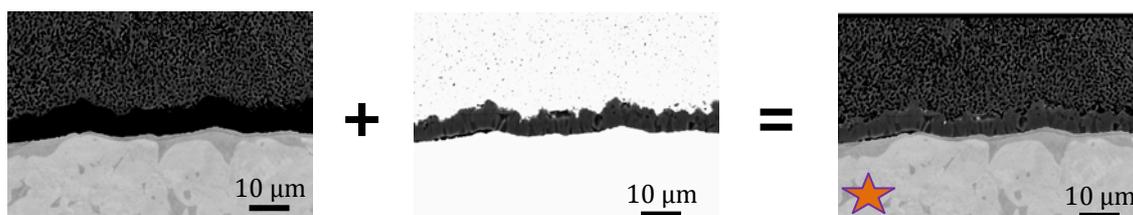
SYNTHESE DU COMPORTEMENT DES REVETEMENTS γ - γ' EN OXYDATION CYCLIQUE

L'introduction de ce chapitre présente les critères retenus pour juger des performances des revêtements en cyclage. La cinétique de croissance de l'oxyde étant un critère prépondérant, une comparaison entre les différentes façons de la mesurer est faite. Une partie est ensuite dédiée au mode de dégradation de la barrière thermique SPS, très différente de la céramique déposée par EBPVD. Les caractérisations de sous couches après cyclage thermique sont finalement présentées pour appréhender les compositions de sous couches les plus performantes. Ceci permet de tirer des conclusions sur les ajouts de platine et d'aluminium optimal. L'effet des éléments réactifs dans les systèmes TBC élaborés par SPS est évalué notamment grâce à l'élaboration d'une série d'échantillons avec des sous couches identiques et des dopages en éléments réactifs différents. L'importance du substrat, mis en avant dans la littérature, est vérifiée à travers des caractérisations en microscopie électronique en transmission.

En conclusion de ce chapitre, les premiers résultats d'oxydation sur les compositions cibles définies dans le troisième chapitre sont exposés.

I.	<i>Introduction</i>	137
II.	<i>Précision sur le calcul des constantes cinétiques de croissance</i>	138
III.	<i>Vieillessement de la barrière thermique SPS en cyclage thermique</i>	141
IV.	<i>Résistance au cyclage thermique</i>	143
	A Systèmes TBC élaborés par SPS	143
	B Systèmes TBC avec sous couche SPS et barrière thermique EBPVD	148
V.	<i>Effet des éléments métalliques (Cu, Ag, Au), du silicium et des éléments réactifs (Hf, Y, Zr)</i> 155	
VI.	<i>Influence du substrat</i>	164
	A Le titane	164
	B Le soufre, les pollutions	165
	C Revêtement 5/2 sur un substrat de N5	166
VII.	<i>Vers un dopage optimisé</i>	168
VIII.	<i>Résultats d'oxydation des compositions cibles</i>	170
	A Essais LASAT :	171
	B Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles, avec barrière thermique SPS 176	
	C Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles, avec barrière thermique EBPVD	178

Note : Afin de ne pas surcharger certains passages des photo-montages ont été réalisés à partir d'images MEB en mode BSE pour obtenir sur la même image un bon contraste pour le TGO et la sous couche. De ce fait, la correspondance avec le numéro atomique n'est plus possible. Ces images sont signalées par une étoile dans la suite du manuscrit.



XII. Introduction

Les premiers essais de cyclage thermique des systèmes TBC élaborés par SPS ont conduit à la création d'une grille d'évaluation. Cette évaluation repose sur plusieurs critères présentés maintenant :

La nature de l'oxyde (TGO) est prépondérante, et seuls les échantillons aluminiformeurs ont été considérés. Dans ces systèmes, il n'y a pas de protection possible sans formation d'une couche continue d'alumine. La cinétique de croissance du TGO a été calculée à partir de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour évaluer l'effet bénéfique des éléments réactifs. De plus, la composition chimique en dessous du TGO a été mesurée à différentes étapes du cyclage thermique. Notamment pour connaître le taux d'aluminium et de platine encore disponible, ce qui donne une évaluation de la durée de vie restante.

D'un point de vue mécanique, la rugosité de l'interface métal/oxyde a été mesurée à partir du calcul du paramètre de rugosité arithmétique R_a sur un profil de 1500 μm . L'écaillage durant le cyclage thermique a été mesuré (% de surface écaillée).

Un autre point d'importance est la formation de cavités de type Kirkendall lors de l'oxydation et l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage. Ces cavités, induites par un flux de lacunes compensant les flux croisés de matières entre le revêtement et le substrat, peuvent être particulièrement visibles sur les revêtements $\gamma\text{-}\gamma'$. La figure XII-1 a) et b) met en valeur cet effet en comparant un revêtement $\gamma\text{-}\gamma'$ et un revêtement β déposés sur des substrats de N5Y après 1000 cycles d'oxydation à 1150°C [Haynes '09]. Les revêtements $\gamma\text{-}\gamma'$ élaborés par SPS présentent parfois des porosités après cyclage thermique comme le montre la figure XII-1 c). Cependant l'impact de cette porosité sur la tenue mécanique n'a pas été montré dans la littérature et la grande majorité des échantillons cyclés à 1000 cycles ne présentent pas ou peu de pores de type Kirkendall. Cette porosité a donc été évaluée, mais faiblement pondérée pour l'évaluation des revêtements.

Ces critères, bien que non exhaustifs, sont assez discriminants pour permettre d'isoler les revêtements les plus performants et ont permis de déterminer les deux compositions cibles présentées dans le troisième chapitre. Certaines propriétés mécaniques, comme la température de transition ductile fragile ou la tenue au fluage restent à déterminer pour conclure sur la qualité de ces revêtements.

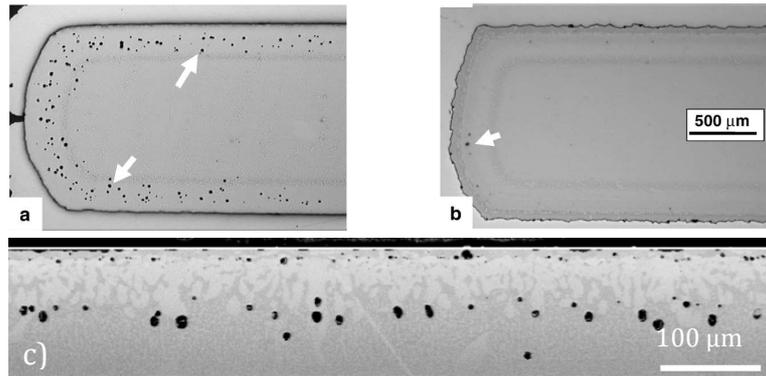


figure XII-1 : Coupes transverses d'échantillons après cyclage thermique (1000 cycles à 1150°C) a) γ - γ' et b) β en microscopie optique [Haynes '09] c) échantillon γ - γ' SPS (1000 cycles à 1100°C) MEB-mode BSE

Dans ce chapitre, les concentrations équivalentes en éléments réactifs ne sont pas systématiquement précisées. En effet, cette information a de l'importance dans une partie élaboration, par exemple pour un lecteur souhaitant travailler sur ces compositions en utilisant d'autres moyens d'élaboration. Par contre, pour la comparaison d'échantillons revêtus lors d'un test de cyclage thermique, la donnée essentielle est bien la quantité d'éléments réactifs incorporée et non la concentration puisque les éléments réactifs diffusent très vite vers la surface. La précision de l'épaisseur du film mince d'élément réactif, liée directement à la quantité de matière, est donc suffisante et évite des confusions lors de comparaison d'échantillons avec des revêtements d'épaisseurs différentes.

XIII. Précisions sur le calcul des constantes cinétiques de croissance

Dans ce travail, les échantillons ne sont revêtus que sur une face, car l'élaboration d'échantillons revêtus sur toutes les faces est pour l'instant délicate et relativement longue. De ce fait, l'analyse par thermogravimétrie est impossible car la réponse de la zone revêtue serait indissociable de la réponse de l'AM1 nu des autres faces. Afin de déterminer la constante parabolique k_p , qui caractérise la cinétique d'oxydation, il est nécessaire de préparer des coupes transverses afin de mesurer l'épaisseur du TGO. L'élaboration de coupes transverses fragilisant la zircone et entraînant parfois des décohésions à l'interface zircone/TGO, le calcul de la constante k_p ne se fait qu'à partir de quelques points de mesures, parfois un seul. Il est évident que cette méthode est sujette à caution et ne permet pas, par exemple, de vérifier que la cinétique d'oxydation est parabolique. Il est toutefois possible de faire cette hypothèse au vu de la richesse de la littérature sur le sujet. Un point plus problématique de cette méthode d'évaluation du k_p est l'impossibilité de faire la différence entre le régime transitoire et le régime permanent correspondant à la croissance de l'alumine α . Ceci pourrait expliquer le fait qu'une grande majorité des constantes cinétiques d'oxydation calculées dans ce manuscrit sont légèrement supérieures à la valeur stationnaire de la littérature, obtenue

pour une alumine α croissant sur un échantillon de NiAl pur [Brumm '92]. Pour confirmer cette importance du régime transitoire, un échantillon rectangulaire d'AM1 a été entièrement revêtu d'une feuille de platine de 5 μm (échantillon 5/0¹). L'étape de diffusion a été faite par SPS. Les deux grandes faces de l'échantillon après SPS sont présentées dans la figure XIII-1. Certains recouvrements sont observables sur une des faces, dans ces zones l'épaisseur de platine est donc double.

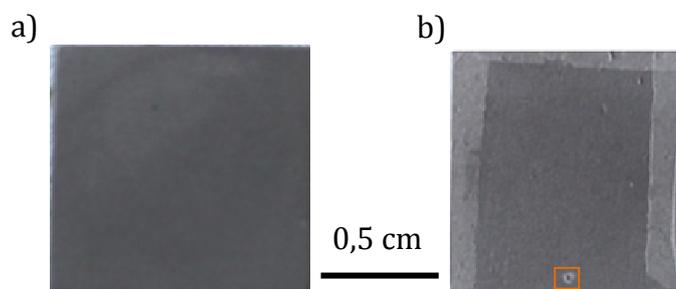


figure XIII-1 : Grandes faces d'un échantillon recouvert de 5 μm de platine sur toutes ces faces, élaboré par SPS

Cet échantillon a ensuite été analysé en thermogravimétrie (ATG) à 1100°C sous flux d'air synthétique pendant 100h. La figure XIII-2 reprend les images des grandes faces de l'échantillon après cette étape d'ATG. Sur l'ensemble de l'échantillon, la couche d'oxyde a la couleur grise de l'alumine. Cependant quelques défauts existent et une déchirure de la feuille de platine illustrée sur la figure XIII-1 b) est retrouvée après ATG sur la figure XIII-2 b). Ces défauts augmentent le gain de masse car une partie du substrat est sans protection, figure XIII-2c), et un oxyde se développe à la fois sur la feuille et sous la feuille.



figure XIII-2 : Echantillon 3D après ATG à 1100°C sous air synthétique pendant 100h

La courbe de prise de masse de l'échantillon est représentée en figure XIII-3 avec celle d'un échantillon d'AM1 bas soufre poli 600 [Fedorova '10]. La comparaison des deux courbes met en évidence l'importance du régime transitoire pour l'échantillon γ - γ' . En effet, après les dix premières heures d'oxydation la prise de masse de l'échantillon γ - γ' s'élève à 0,193 mg/cm^2 tandis que celle de l'AM1 nu est de 0,15 mg/cm^2 .

¹ La notation utilisée ici, présentée dans le troisième chapitre, suit le format : épaisseur de platine (μm)/ épaisseur d'aluminium (μm)

Pour s'affranchir du régime transitoire, le k_p est calculé entre 30 et 100h en appliquant la loi parabolique complète (cf chapitre 1 partie VI.A-1):

équation 16

$$A+B.\frac{\Delta m}{S} + \frac{1}{k_p}.\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = t$$

En procédant de cette manière la valeur de la constante d'oxydation k_p mesurée pour le revêtement 5/0 est de $4,9.10^{-8} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$, et donc meilleure que la valeur de constante parabolique de l'alumine α de la littérature [Brumm '92] de $1.10^{-7} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$, qui a été calculée avec la même méthode. De plus, une fois les paramètres A, B et k_p calculés à l'aide de la courbe de prise de masse, ils peuvent être utilisés pour extrapoler la courbe de gain de masse. Une telle simulation de la prise de la prise de masse jusqu'à 250 h à 1100°C, figure XIII-3, fait apparaître que le gain de masse de l'AM1 a rattrapé celui de l'échantillon 5/0.

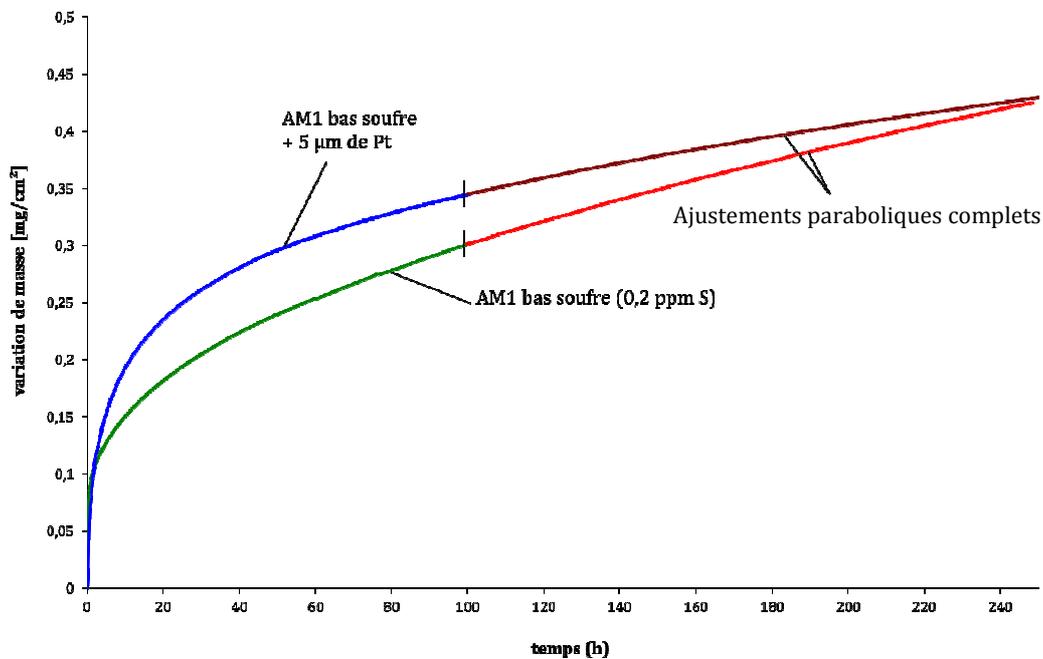


figure XIII-3 : Courbes de prise de masse (100h sous flux d'air synthétique) de l'échantillon 5/0 recouvert sur toutes les faces et d'un pion d'AM1 nu, et extrapolation des cinétiques d'oxydation entre 100 et 250h

Ainsi, sans ajout d'élément réactif, la cinétique de croissance de l'alumine du revêtement 5/0 est plus faible que la valeur référence de l'alumine α . Le caractère protecteur des revêtements γ - γ' et l'importance du régime transitoire sont donc mis en évidence par cet essai. Un parallèle est possible avec les résultats obtenus par Cadoret et al. en comparant un β -Ni-50Al et β -Ni-40Al-10Pt où le régime transitoire est plus important lors de l'ajout de platine [Cadoret '05]. Pour comparaison, le k_p obtenu après le régime transitoire sur le β -Ni-40Al-10Pt est égal à $3.10^{-8} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$. Par la suite les k_p sont uniquement estimés à partir de la loi parabolique simple :

équation 17

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p.t$$

Un tel traitement appliqué à cet échantillon conduit à une valeur de k_p bien plus élevée, de $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, les valeurs indiquées dans la suite du manuscrit sont largement surestimées car il n'y a pas de correction du régime transitoire. Plus l'expérience est courte et plus l'erreur induite par le régime transitoire est grande. Dans certains cas l'échantillon est observé en coupe pour différents temps de recuit ou d'oxydation. Dans ce cas, le calcul du k_p se fait alors en utilisant la formule suivante [Monceau '98]:

équation 18

$$\Delta m^2 - \Delta m_i^2 = k_p (t - t_i)$$

Ce qui permet d'éviter la réponse du régime transitoire et donc de retrouver une constante parabolique d'oxydation comparable avec les données de thermobalance de la littérature. Ceci est illustré par la figure XIII-4 où le k_p d'un échantillon 2/0 diminue lorsque le temps de recuit augmente.

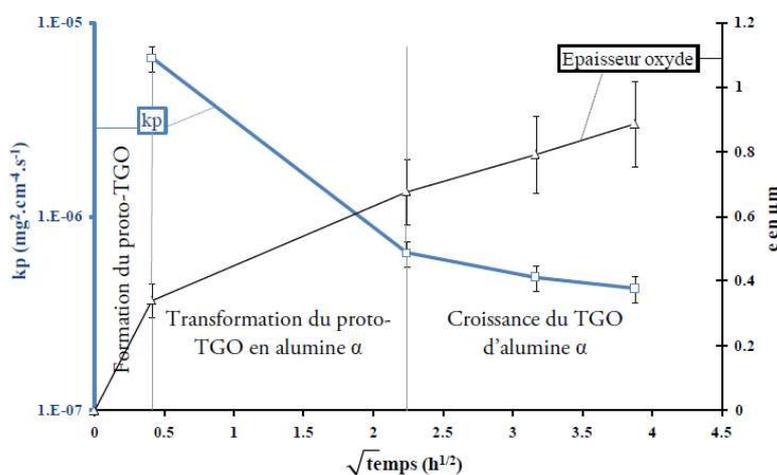


figure XIII-4 : Evolution du k_p calculé à partir de l'épaisseur pour différents temps d'oxydation [Boidot '10b]

Ce traitement demande de nombreuses coupes et n'est donc pas systématiquement possible, mais les valeurs calculées à l'aide de l'équation 17 permettent quand même de comparer les échantillons entre eux. En effet, les valeurs calculées suivant cette équation sont liées aux épaisseurs de TGO qui sont déterminantes dans le niveau de contraintes d'origine thermique du système. Ces épaisseurs sont cruciales pour la durée de vie d'un système TBC et la comparaison des k_p sera donc bien un moyen de comparer les performances des différents systèmes entre eux.

XIV. Vieillessement de la barrière thermique SPS en cyclage thermique

Lors des essais de cyclage thermique, l'évolution de la barrière thermique SPS est très différente d'une barrière thermique EBPVD. Tandis qu'une céramique EBPVD va subir soit un cloquage soit un premier écaillage souvent massif, voir intégral, la céramique SPS va connaître un écaillage très progressif, initié à partir des bords de l'échantillon. Ainsi au cours du cyclage thermique entre 1100°C et 25°C , d'un système TBC élaboré par SPS,

une régression homothétique de la céramique survient, comme l'illustre la frise présentée en figure XIV-1. Sur cette figure, le substrat est un pion de René N5 avec une sous couche 5/2 sans ajout d'élément réactif et une barrière thermique élaborée par SPS à partir d'une poudre de zircone TZ8Y de composition $(ZrO_2)_{0,96}(Y_2O_3)_{0,04}$.



figure XIV-1 : Suivi de l'écaillage d'une barrière thermique SPS (René N5/Pt 5 μ m/Al 2 μ m/TZ8Y) lors d'un essai de cyclage thermique à 1100°C (1 h à 1100°C, 15 min de refroidissement à 25°C -cf chapitre 2)

Le fait que l'écaillage se propage à partir des bords de l'échantillon peut, peut-être, s'expliquer par une différence de porosité de la céramique entre le bord et le centre de l'échantillon due à un gradient de température lors de l'étape de SPS. De plus un calcul en élasticité [Boidot '10a] a montré que lors d'un refroidissement de 1100°C à la température ambiante, les contraintes provenant des différences de coefficient de dilatation thermique sont plus importantes au niveau du chanfrein de l'échantillon où le système est sollicité en traction perpendiculairement à l'interface métal/oxyde, ce qui peut expliquer la décohésion. Le procédé d'élaboration joue aussi un rôle, puisque des défauts d'élaboration, comme par exemple le passage de zircone entre la feuille de platine ou d'aluminium et le substrat, sont plus susceptibles d'apparaître en bord d'échantillon. Ces considérations montrent que l'écaillage observé est plus à même d'avoir été provoqué par la géométrie de l'échantillon plutôt que par un phénomène d'oxydation. On peut penser que si ce revêtement avait été fait sur une aube de turbine, dont les angles vifs ne sont pas recouverts de barrière thermique, le début de l'écaillage aurait été retardé.

La figure XIV-2 révèle la progression de l'écaillage au cours du cyclage. Cette progression se fait de manière incrémentale et chaque écaillage laisse une strie visible sur la couche d'alumine. Cette observation confirme que la progression de l'écaillage est due à un phénomène mécanique car l'oxydation d'un revêtement homogène en surface, et toujours alumino-formeur après écaillage, ne peut pas expliquer ce type d'écaillage.

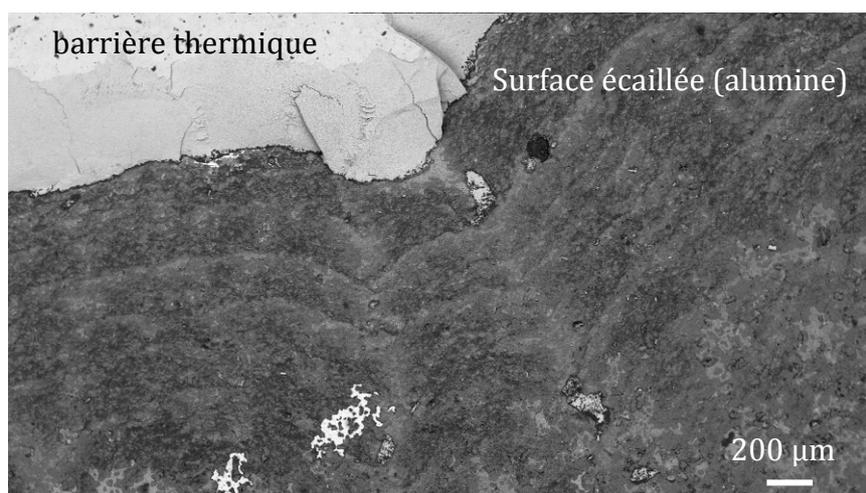


figure XIV-2 : Détail de la progression de l'écaillage (MEB mode BSE en vide partiel)

XV. Résistance au cyclage thermique

A Systèmes TBC élaborés par SPS

Afin de cerner les ajouts d'éléments réactifs les plus performants pour limiter la cinétique d'oxydation, ainsi que pour étudier l'évolution des compositions chimiques en fonction des empilements de feuilles métalliques, un panel d'échantillons (46 compositions différentes) [Boidot '09a] ont été cyclés pendant 300 cycles d'1 h à 1100°C. Comme cela est expliqué dans le troisième chapitre, les ajouts de cuivre, d'argent ou d'or ont été réalisés dans l'espoir d'augmenter la teneur en aluminium de la phase γ' . L'yttrium et le hafnium sont les deux premiers éléments réactifs testés. Les feuilles de platine les plus épaisses font 10 μm et les ajouts les plus importants d'aluminium sont obtenus pour des épaisseurs de 4 μm . Les caractérisations en coupes transverses ont permis d'établir un classement des performances des différentes sous couches élaborées. Les critères d'évaluation pour établir ce classement sont : la nature de l'oxyde formé, la rugosité de l'interface métal/TGO, la présence de cavités de type Kirkendall, la présence d'oxydation interne et, dans une moindre mesure, l'adhérence de la barrière thermique. A partir de ce classement les compositions les plus prometteuses ont été cyclées jusqu'à 1000 cycles. Seules celles-ci sont reportées dans le tableau XV-1.

échantillon	Hf (nm)	Y (nm)	Si (nm)	Cu (nm)	Au (nm)	Ag (nm)
2/0	60					
4/0	60	45				275
6/0-A	30		20		200	300
6/0-B	30		20			300
4/2	120	85		200	300	
6/2-A		40	20			350
6/2-B		30				300
8/4	40	40			200	300
10/2-A	120	175	50			220
10/2-B		30	20	100	100	200
10/4	120	175	105	220		300

tableau XV-1 : Compositions des systèmes TBC SPS cyclés 1000*1 h à 1100°C

La poursuite de l'essai de cyclage a permis de mettre en valeur l'importance de l'ajout d'aluminium. En effet les échantillons élaborés uniquement à partir d'une feuille de platine présentaient après 300 cycles d'excellents résultats [Boidot '09a]. Après 1000 cycles, trois des quatre échantillons sont complètement écaillés rendant impossible la caractérisation du TGO. Ainsi un seul échantillon avec uniquement du platine est dans la figure XV-1 qui présente les cinétiques d'oxydation calculées entre 0 et 300 h selon l'approximation d'une loi parabolique simple, équation 17. Tandis qu'entre 300 et 1000 h l'équation 18 est utilisée pour s'affranchir du régime transitoire :

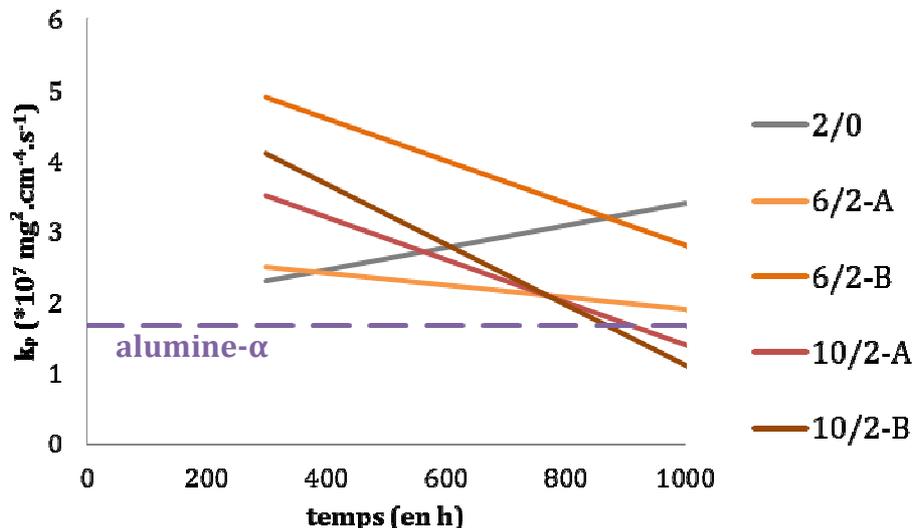


figure XV-1 : Constantes paraboliques d'oxydation pour les systèmes TBC complets élaborés par SPS peu écaillés après 1000 cycles (alumine α = [Brumm '92])

Pour comparaison, la droite pointillée rappelle la constante parabolique stationnaire mesurée pour la croissance de l'alumine α sur du β -NiAl pur [Brumm '92]. Comme expliqué plus haut, le calcul du k_p entre 0 et 300 h intègre le régime transitoire de l'oxydation tandis qu'entre 300 et 1000 h le k_p ne devrait prendre en compte que la

croissance de l'alumine α . Le k_p devrait donc diminuer avec le temps. C'est ce qui est observé sur les échantillons obtenus à partir de feuilles de platine et d'aluminium, indépendamment des ajouts d'éléments réactifs. Par contre, la constante parabolique augmente légèrement pour l'échantillon obtenu à partir de platine seul. La figure XV-2 présente l'évolution du TGO de cet échantillon 2/0 dopé avec 60 nm de hafnium ($\sim 0,23$ %at) après a) 120, b) 300 et c) 1000 cycles.

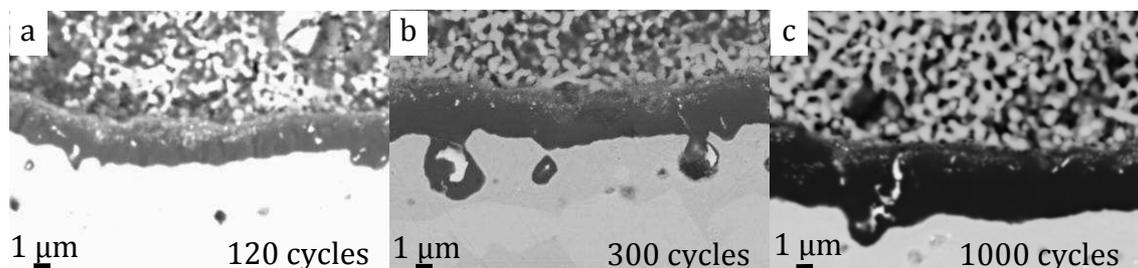


figure XV-2 : Evolution du TGO pendant le cyclage d'un échantillon 2/0 dopé avec 60 nm de hafnium

La figure XV-2 montre bien que l'échantillon reste alumino-formeur jusqu'à 1000 cycles. L'augmentation du k_p ne provient donc pas d'un changement de nature de l'oxyde protecteur formé. De plus il apparaît de nombreux « pegs » d'oxyde de hafnium après 300 cycles. Ces « pegs » garantissent la présence d'oxyde de hafnium aux joints de grains de l'alumine réduisant ainsi la cinétique d'oxydation (bien qu'ils augmenteraient la cinétique d'oxydation mesurée par le gain de masse à cause de leur croissance plus rapide que l'alumine). Ces « pegs » sont entièrement intégrés dans la couche d'alumine après 1000 cycles, ce qui indique un épuisement du hafnium dans l'échantillon. Les pegs ne seraient donc pas responsables de l'augmentation de k_p à long terme. Cette augmentation de la cinétique d'oxydation est donc, dans ce cas peut être, un signe avant-coureur de fin de vie. Mais cette information est à nuancer car l'ensemble des échantillons présentés sont des très bons échantillons présentant des k_p faibles.

En résumé, le dopage au hafnium du revêtement 2/0 a permis de limiter la croissance de l'oxyde d'alumine au début du cyclage puisque le k_p de cet échantillon est le plus faible après 300 cycles. De plus, l'échantillon a subi 1000 cycles d'oxydation sans écaillage dramatique, mais l'augmentation du k_p risque d'impacter la durée de vie restante de cet échantillon. De plus, comme la totalité des autres échantillons réalisés avec seulement du platine (noté X/0) n'ont pas tenu 1000 cycles sans écaillage complet, cela montre que l'ajout d'aluminium, ainsi que le dopage en hafnium, améliorent de manière notable la durée de vie. L'observation des coupes transverses d'échantillons écaillés nous permet d'avoir un aperçu de la fin de vie des revêtements avec uniquement du platine. Les figures IV-3 a) et c) présentent les coupes transverses d'un échantillon 4/0. Après 300 cycles, l'oxyde formé est de l'alumine, quelques points brillants indiquent la présence d'oxydes d'éléments réactifs et un liseré d'oxydes mixtes de type spinelle est observable au contact avec la zircone, indiquant un transitoire relativement important puisque ce liseré, apparu dès le recuit post SPS, n'évolue pas dans le temps. Après 1000 h, la zircone est entièrement écaillée et le TGO est composé majoritairement de spinelles sur une fine couche d'alumine. Ce revêtement ne possède donc plus assez d'aluminium pour former une alumine protectrice. De plus, dans la partie supérieure du revêtement, des nitrures

de titane se sont formés. Cette observation indique que l'oxyde externe n'est plus assez protecteur pour empêcher la diffusion d'azote, de l'air ambiant, dans le revêtement.

La figure XV-3 b) et la figure XV-3 d) présente l'évolution du TGO formé par un 6/0. Après 300 cycles le TGO présente une couche de spinelle très importante, néanmoins l'échantillon est bien alumino-formeur suite à cette étape transitoire. Après 1000 cycles, là encore, la barrière thermique est écaillée et l'oxyde présente plusieurs couches : une couche externe de spinelles, et une couche interne d'alumine. Au sein de cette couche d'alumine, un enrichissement en titane, tantale et chrome est observable. Cette zone d'enrichissement semble fragiliser l'alumine puisqu'on remarque qu'une fissure se développe à ce niveau.

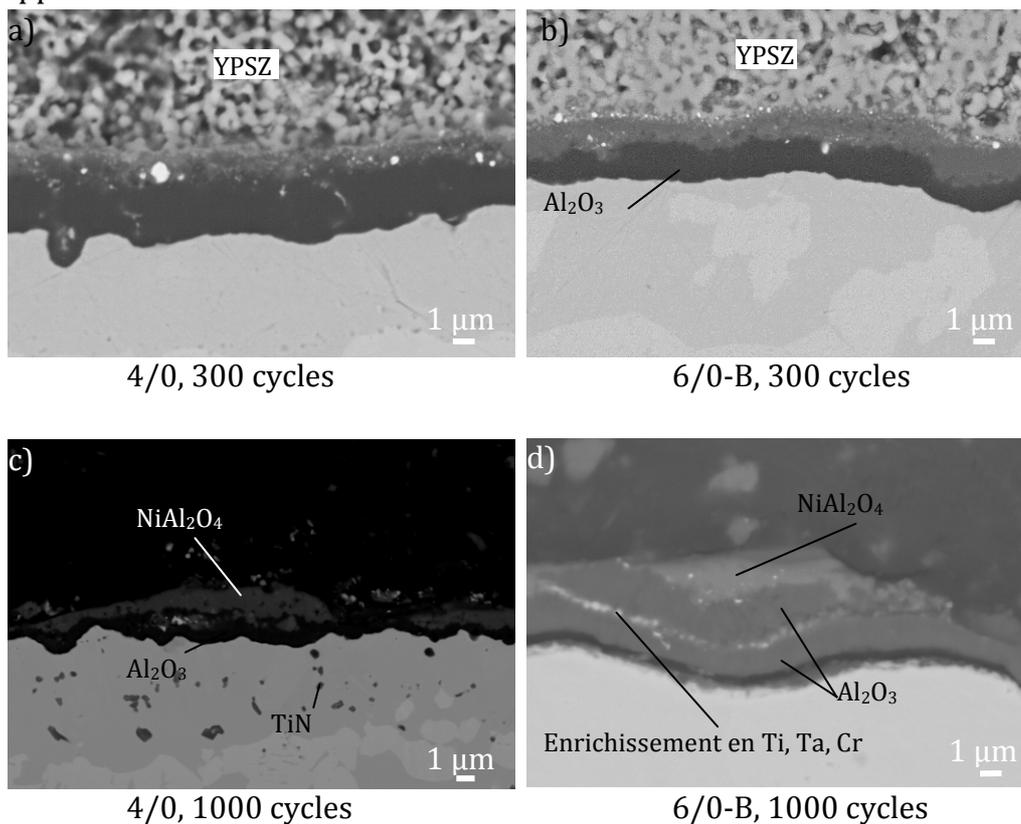


figure XV-3 : a) et c) Images en coupe transverse d'un échantillon 4/0 , b) et d) d'un échantillon 6/0 après 300 et 1000 cycles d'1 h à 1100°C (MEB mode BSE)

Ces résultats montrent bien que les échantillons élaborés uniquement à partir de platine sont en fin de vie après 1000 cycles d'1 h à 1100°C sous air. Au contraire, les échantillons élaborés avec de l'aluminium et du platine présente un TGO composé exclusivement d'alumine. Dans ce cas, le régime transitoire est faible voire inexistant, comme l'illustre la figure XV-4, représentant une coupe transverse d'un échantillon 6/2-A après 1000 cycles d'une heure à 1100°C. En effet, aucun spinelle n'est observable dans le TGO, exclusivement composé d'alumine. De plus lors du cyclage thermique la montée à 1100°C est très rapide limitant grandement la formation d'alumines de transition. Les éléments réactifs incorporés dans cet échantillon sont 20 nm d'yttrium (~0,05 % at), 40 nm de silicium (~ 0,1 % at) et 350 nm d'argent (~1,53 % at). Les taux d'yttrium et de silicium sont très faibles et le taux d'argent important n'a sûrement que peu

d'importance puisque l'argent est localisé sous forme de précipités à l'interface métal/oxyde sans que cela influence la croissance du TGO de manière notable.

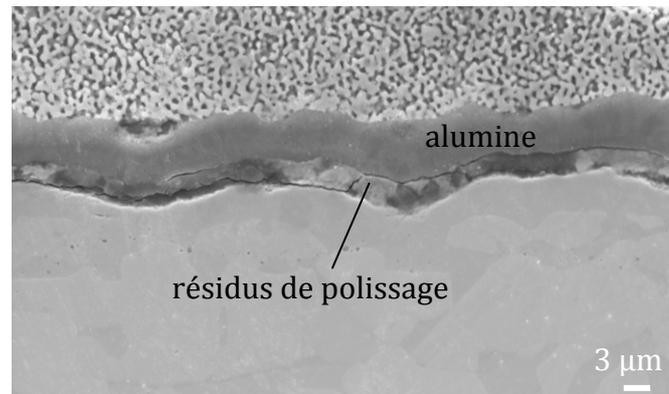


figure XV-4 : TGO d'un échantillon 6/2-A après 1000 cycles d'une heure à 1100°C (MEB mode SE)

Ces résultats de cyclage sont très prometteurs puisque de nombreuses compositions ont gardé la majorité de leur barrière thermique pendant l'ensemble des 1000 cycles du test d'oxydation, ce qui est supérieur aux 650 cycles de durée de vie moyenne de l'échantillon industriel avec une sous couche β -(Ni,Pt)Al sur un substrat d'AM1. Cependant, les échantillons présentés jusqu'à présent sont des systèmes TBC entièrement élaborés par SPS. La céramique n'a donc pas la même microstructure ni le même comportement mécanique. De plus, la rugosité initiale est différente, puisque l'échantillon industriel est sablé ($R_a \sim 0,6 \mu\text{m}$) tandis que par SPS la surface initiale a une rugosité d'environ $0,3 \mu\text{m}$ proche de l'état poli 600 de préparation du substrat ($R_a \sim 0,2 \mu\text{m}$). Pour pouvoir réellement établir une comparaison entre les sous couches γ - γ' riches en platine et la sous couche standard β -(Ni,Pt)Al, des sous couches nues ont été réalisées sur des substrats d'AM1 avant d'être recouverts d'une couche de céramique yttriée par EBPVD au centre CCC de Châtelleraut. Les résultats d'oxydation cyclique obtenus sur ces échantillons sont présentés maintenant.

B Systèmes TBC avec sous couche SPS et barrière thermique EBPVD

Cette partie présente les résultats de cyclage thermique des échantillons dont les compositions de sous couches sont reportées dans le tableau XV-2.

	Pt	Al	Zr	Hf	Y	Si	Ag	recuit
	μm	μm	%at (nm)	%at (nm)	%at (nm)	%at (nm)	%at (nm)	h at 1100°C
A-1	10	4	0.04 (30)		0.04 (40)			26
A-2	10	2		0.13 (90)	0.15 (150)	0.22 (50)	0.83 (220)	10
A-3	2	0		0.14 (50)		2.85 (320)		10
A-4	6	0		0.04 (20)				10
A-5	10	4		0.04 (30)	0.04 (40)			26
A-6	10	4	0.11 (80)					26
A-7	4	0		0.11 (50)	0.07 (45)		1.62 (275)	10
A-8	2	0		0.15 (50)				10

tableau XV-2 : Compositions des échantillons élaborés avec une sous couche SPS et une barrière thermique EBPVD

Ces échantillons seront comparés à deux échantillons standards référencés B-1 et B-2. Afin de mesurer l'écaillage de la barrière thermique, des photographies sont prises à intervalles réguliers lors de l'essai de cyclage. La figure XV-5 présente la cinétique d'écaillage au cours de l'essai de cyclage pour les différents échantillons. Arbitrairement, la fin de vie d'un échantillon est considérée comme atteinte lorsque sa surface écaillée représente plus de 25% de la surface totale du pion. Cette estimation se fait de manière assez grossière puisque la zircone peut être décollée d'une partie du revêtement sans pour autant être arrachée.

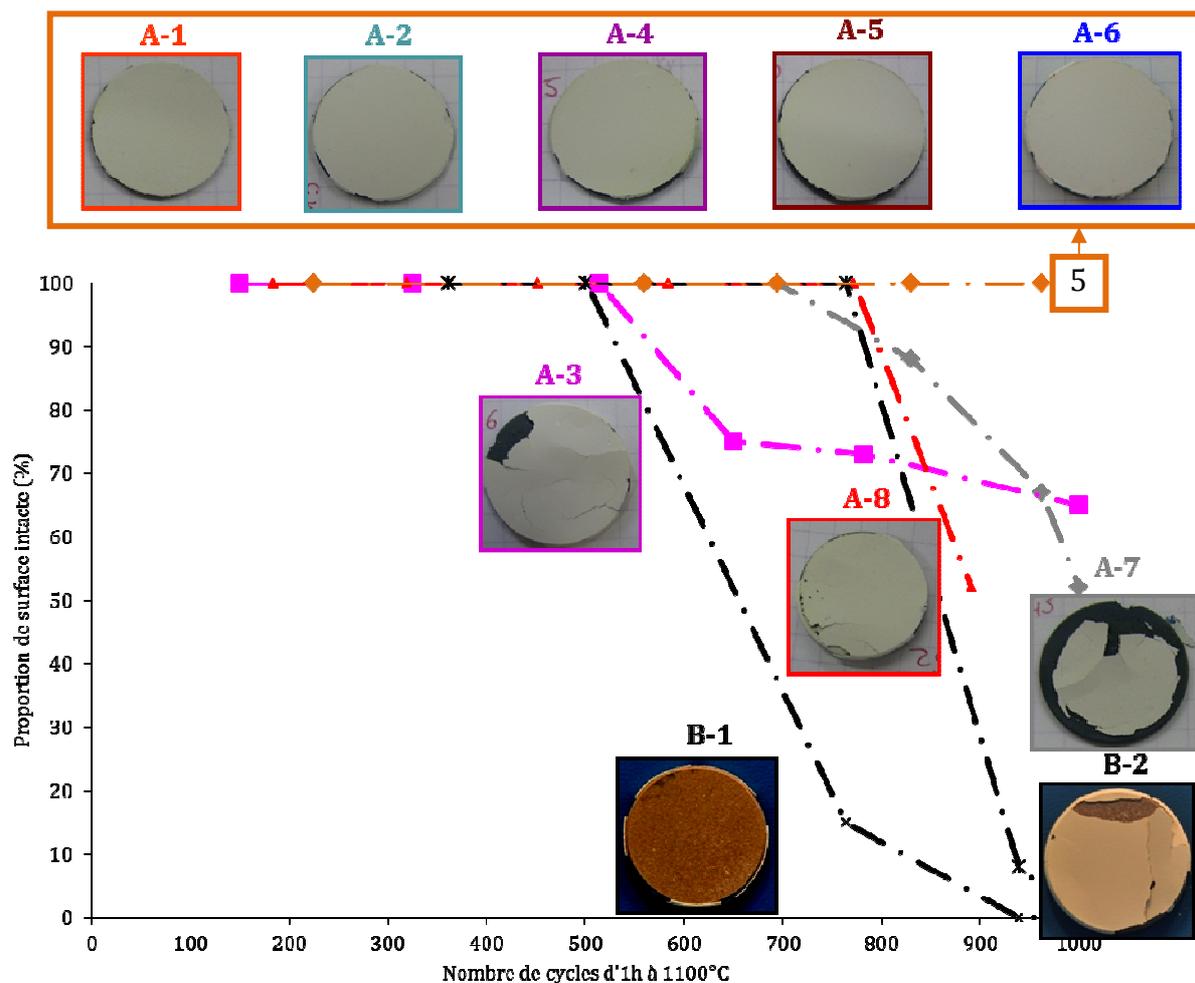


figure XV-5 : Suivi de l'adhérence des barrières thermiques pendant l'essai de cyclage à 1100°C, les échantillons A-i ont des sous couches $\gamma\text{-}\gamma'$, les B-i ont des sous couches β

Parmi les 8 échantillons $\gamma\text{-}\gamma'$, 5 ont conservé l'intégralité de leur barrière thermique après 1000 cycles d'une heure et les trois échantillons ayant subi un écaillage significatif sont les échantillons avec des ajouts de platine seul. Ces résultats corroborent donc l'étude faite sur les systèmes TBC entièrement réalisés par SPS. L'ajout d'aluminium est donc primordial pour la durée de vie du système, même si deux micromètres d'aluminium pur peuvent paraître dérisoires à côté de l'aluminium contenu dans les deux millimètres à 12,5 % at du substrat d'AM1. Derrière cette conclusion se trouve une différence fondamentale entre les sous couches $\gamma\text{-}\gamma'$ et les sous couches $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$. En effet, si la composition chimique est le point prépondérant pour la durée de vie, c'est que ces échantillons atteignent une fin de vie induite par un phénomène chimique (« Chemically induced failure ») contrairement aux échantillons $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ qui connaissent une fin de vie induite par un phénomène mécanique (« Mechanically induced failure »). En effet, dans cette étude, les systèmes standards sont écaillés à plus de 90 % entre 550 et 950 cycles suite à une ondulation de surface importante alors que leur réservoir en aluminium est encore largement suffisant pour former de l'alumine. Ce constat, habituel sur les $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$, est à nouveau vérifié dans cette étude comme l'illustre la figure XV-6 présentant un échantillon standard, complètement écaillé. La transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ est en cours dans la partie supérieure du revêtement mais la

teneur en aluminium est encore largement supérieure à celle des sous couches γ - γ' avant l'essai de cyclage.

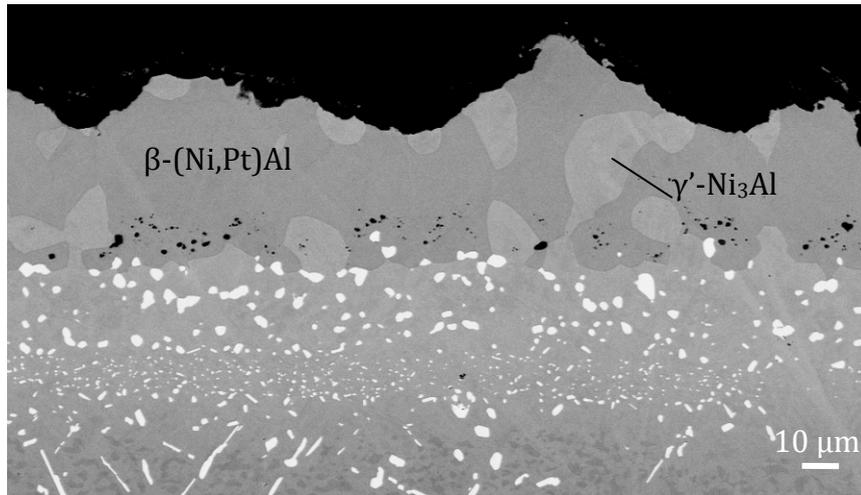


figure XV-6 : Microstructure de la sous couche β -(Ni,Pt)Al après 1000 cycles d'une heure à 1100°C

Les mesures de rugosité de l'interface métal/oxyde (cf paragraphe II-C du second chapitre pour la méthode de mesure) reportées dans la figure XV-7 confirment une évolution du Ra plus importante pour l'échantillon β que pour les revêtements γ - γ' . Ceci rejoint les observations de la littérature sur la comparaison γ - γ' / β comme l'illustre les figures I-1 a) et b) issues de [Haynes '09] où la comparaison en microscopie optique révèle une rugosité bien plus importante de l'échantillon β . De même, l'évolution de rugosité du revêtement NiCoCrAlYTa en cyclage est moindre que celle d'un échantillon β -(Ni,Pt)Al [Vande Put '08].

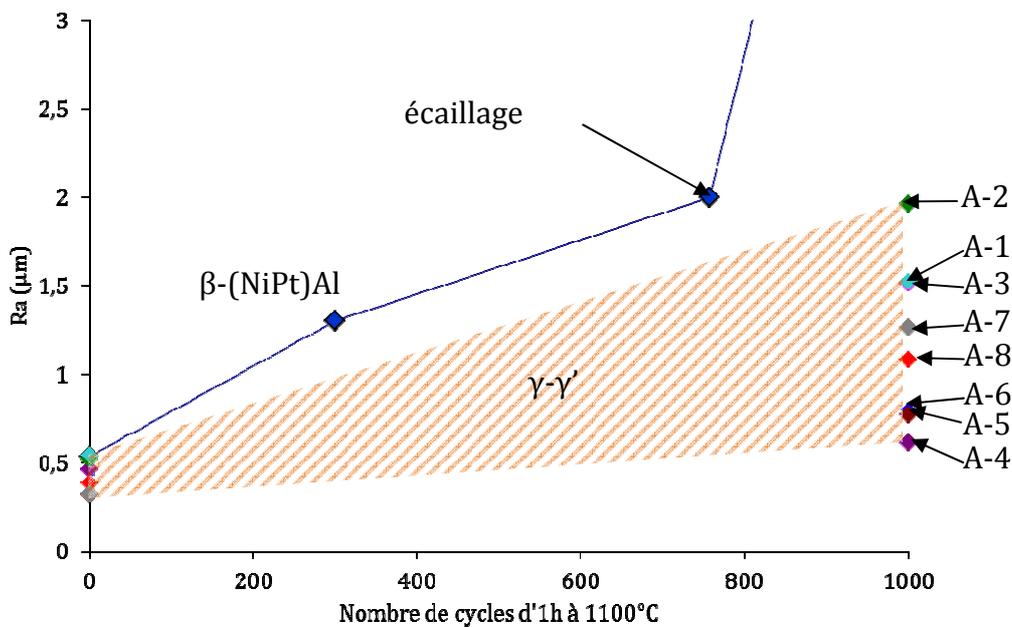


figure XV-7 : Evolution du Ra pendant le cyclage thermique de différentes sous-couches γ - γ' et β sur le même superalliage AM1

De plus, les revêtements γ - γ' voient leur rugosité augmenter le plus souvent suite à la formation de « pegs² » dus à l'oxydation des éléments réactifs, plutôt que par une ondulation de la surface. Par exemple, sur l'image en coupe transverse de l'échantillon γ - γ' présentant le Ra le plus grand après 1000 cycles (A-2), figure XV-8, apparaissent de nombreux « pegs » interférant dans la mesure de la rugosité à l'interface métal/oxyde.

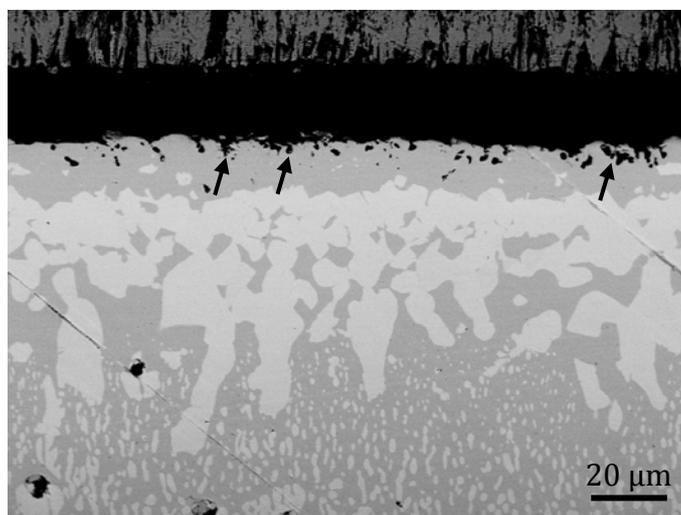


figure XV-8 : Image en coupe transverse de l'échantillon A-2 après 1000 cycles, les flèches pointent certains « pegs » (MEB mode BSE)

Comme cela vient d'être montré, la durée de vie des systèmes γ - γ' est directement liée à la composition chimique de la sous couche, et non à l'évolution d'une rugosité de surface comme pour les β -(Ni,Pt)Al. Pour comparer les différents échantillons entre eux il est donc possible de faire une carte de performance à partir de la composition chimique du revêtement directement en contact avec le TGO. Pour ce faire, les concentrations en aluminium et en platine sont mesurées à la surface de la sous couche. Une telle carte a été dressée, figure XV-9, pour les échantillons présentés dans le tableau XV-2.

² Le « pegging » est un phénomène d'oxydation d'un élément réactif à l'interface TGO/sous-couche avec une pénétration dans la sous-couche.

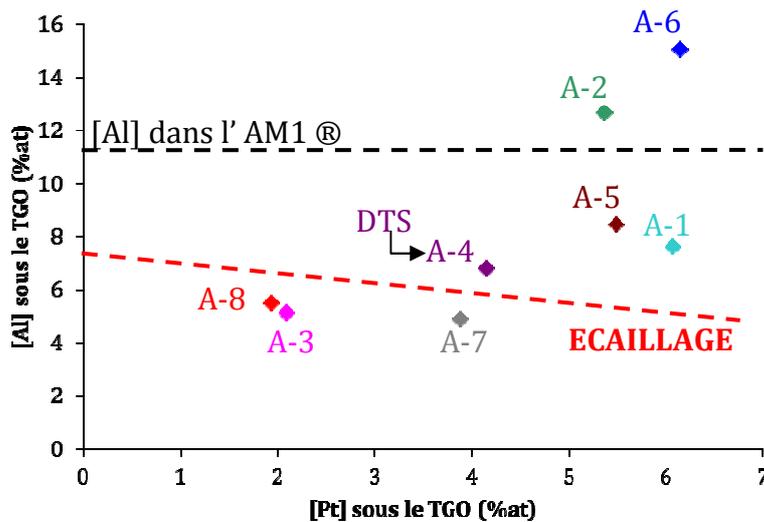


figure XV-9 : Carte de performance des systèmes barrière thermique avec sous-couche γ - γ' . Les systèmes présentant le moins de platine et d'aluminium résiduels sous le TGO sont sujets à l'écaillage de la barrière thermique. « DTS = DeskTop Spalling ».

Dans cette figure une droite en pointillés rouge représente une estimation des concentrations en platine et aluminium nécessaires pour continuer à développer un TGO à croissance suffisamment lente pour garantir l'adhérence de la barrière thermique. En dessous de cette droite se trouvent les échantillons ayant subi un écaillage supérieur à 25% avant 1000 cycles. Dans cette zone se trouve trois échantillons élaborés uniquement avec du platine, le quatrième échantillon à avoir été élaboré uniquement avec du platine est l'échantillon A-4. Cet échantillon a subi un « écaillage de bureau » (DeskTop Spalling) entre le moment où il a été sorti intact du four de cyclage et l'élaboration de la coupe transverse. Cet écaillage, dû à une diminution de l'énergie d'adhérence du TGO par la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant, révèle que l'échantillon était proche de sa fin de vie [Déneux '10]. Au-dessus de la ligne rouge se trouvent donc les échantillons avec les compositions les plus prometteuses, puisque ils ont subi 1000 cycles sans le moindre écaillage. La droite rouge est volontairement inclinée pour indiquer qu'une augmentation de la concentration de platine permet de continuer à former de l'alumine α pour des taux d'aluminium plus faibles. Ceci n'est pas démontré directement ici, mais provient indirectement de la bibliographie et de nos résultats qui montrent que le platine permet la remontée de l'aluminium contre son gradient de concentration, et également de la bibliographie qui montre que le platine améliore l'adhérence du TGO. Dans la littérature, [Gleeson '04], la concentration minimale nécessaire en platine pour permettre la remontée de l'aluminium est bien plus haute que les concentrations résiduelles mesurées dans la figure XV-9. Cependant, deux échantillons (A-2 et A-6) ont un taux d'aluminium supérieur à celui du substrat. La remontée d'aluminium doit donc toujours être effective pour permettre d'obtenir de telles concentrations d'aluminium en surface. Une vérification possible est de reporter sur le même graphique, figure XV-10, la concentration en aluminium résiduelle, après cyclage thermique, en fonction de l'épaisseur de platine initiale dans l'empilement SPS.

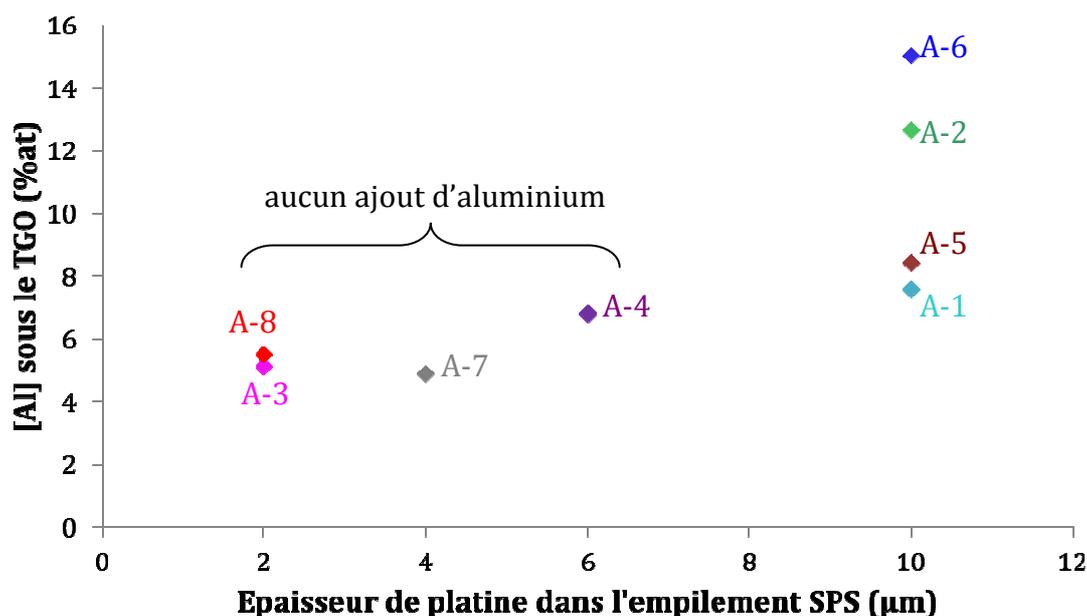


figure XV-10 : Concentration résiduelle en aluminium en fonction de l'épaisseur de platine de l'empilement SPS

Un biais de cette figure est que tous les échantillons ne sont pas à ajouts d'aluminium égaux. Néanmoins pour les faibles épaisseurs de platine (2-6 μm) il n'y a pas d'ajout d'aluminium. En comparant ces échantillons, il apparaît que l'échantillon A-4, élaboré avec 6 μm de platine, a une concentration résiduelle en aluminium plus importante que les échantillons A-2, A-7 et A-8, élaborés avec moins de platine. Concernant les échantillons élaborés avec dix micromètres de platine, les concentrations en aluminium sont bien plus hautes. Cette observation pourrait venir étayer l'hypothèse d'un effet du platine sur la remontée d'aluminium, même à faibles concentrations. Cependant les ajouts d'aluminium influence eux aussi la concentration résiduelle en aluminium et l'effet du platine ne peut être la cause unique de l'augmentation de cette concentration résiduelle. Une autre limitation est la différence de dopages en éléments réactifs entre ces échantillons. Une concentration importante pourrait être le signe d'un dopage efficace. Ce point sera étudié plus en détail dans la partie XVI.

Les concentrations mesurées sur les échantillons écaillés ou ayant souffert d'un « écaillage de bureau » (DeskTop Spalling), permettent donc de fixer la concentration limite en aluminium entre 6 et 8 % at, la présence de platine pouvant éventuellement réduire légèrement cette valeur. Si c'est la concentration en aluminium qui apparaît comme essentielle, la concentration en platine a un effet bénéfique indirect en permettant de conserver plus longtemps une concentration élevée en aluminium sous la couche d'oxyde. Pour comparaison, le critère de Wagner, pour calculer la concentration en aluminium nécessaire pour soutenir la croissance d'une couche d'alumine, a été calculé (cf premier chapitre, partie VI.A-3, équation 5), la concentration limite obtenue, en utilisant les données à 1100°C reportées dans le tableau XV-3, s'élève à 5 % at. Ce résultat est obtenu en faisant l'hypothèse d'un échantillon présentant la phase γ -Ni avec un taux d'aluminium initialement nul en surface et sans ajout de platine.

k_p	$1,00.10^{-05}$	$g^2.m^{-4}.s^{-1}$
D (Al dans γ)	$1,05.10^{-14}$	$m^2.s^{-1}$
V (γ -Ni)	$1,52.10^{-1}$	mol/cm^3
V(Al_2O_3)	$3,86.10^{-2}$	mol/cm^3
$N_{Al, surf}$	0	g/m^3

tableau XV-3 : Paramètres utilisés pour le calcul de la concentration minimum en aluminium permettant la croissance de la couche d'alumine α à 1100°C dans gamma.

Le fait que le calcul soit très proche des résultats expérimentaux indique que le platine, en concentration relativement faible (sous les 10% at) et avec un gradient de concentration faible, n'a peut-être plus d'influence sur la diffusion de l'aluminium. Ceci mettrait en doute le fait que la droite rouge de la figure XV-9 ne soit pas une droite horizontale malgré les éléments présentés précédemment.

Le tableau XV-4 récapitule les grandeurs mesurées sur les échantillons présentés dans cette partie.

à 1000 cycles	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	B-2
$10^7 \cdot k_p$ ($mg^2.cm^{-4}.g^{-1}$)	3,89	4,20	2,41	3,55	4,24	4,07	3,27	1,79	4,24
Ra (μm)	1,52	1,96	1,52	0,62	0,77	0,80	1,27	1,09	6,6
[Al] (%at)	7,6	12,5	5,1	6,8	8,4	15,0	4,9	5,5	γ' 18/ β 30
[Pt] (%at)	6,1	5,4	2,1	4,2	5,5	6,2	3,9	1,9	γ' 3/ β 5

tableau XV-4 : Récapitulatif des grandeurs mesurées sur les échantillons de la partie XV.B. k_p mesuré à partir de l'épaisseur finale du TGO. Ra mesuré à partir de coupe observée au MEB (cf chapitre 2)

Ces résultats ont permis de valider que les compositions avec seulement du platine ne permettaient pas de très longues durées de vie et que les compositions les plus efficaces seraient donc les compositions « cibles » initialement γ' présentées dans le chapitre 3 et obtenues à partir de platine et d'aluminium. Pour ces compositions cibles, l'ajout de platine a été fixé à 5 μm . Ce choix a été fait pour évaluer les performances de revêtements fins avec moins de platine que le système standard β -(Ni,Pt)Al qui contient 7 μm de platine. Néanmoins les résultats obtenus dans cette partie montrent qu'une épaisseur de platine importante améliore la tenue en oxydation cyclique. En effet l'étude sur les systèmes TBC entièrement réalisés par SPS a montré que les cinétiques d'oxydation à 1000 cycles les plus faibles sont obtenues pour des échantillons élaborés avec 10 μm de platine. En parallèle, quatre des cinq échantillons avec une barrière thermique EBPVD ayant résistés au cyclage thermique ont été élaborés avec 10 μm de platine.

XVI. Effet des éléments métalliques (Cu, Ag, Au), du silicium et des éléments réactifs (Hf, Y, Zr)

L'étude des coupes transverses des échantillons présentés précédemment amènent quelques conclusions à propos de l'influence de certains éléments ajoutés dans la sous couche. Ainsi l'argent ne semble pas intervenir d'une quelconque manière dans le processus d'oxydation. Les précipités d'argent pur, observés après l'étape de SPS, sont à nouveau localisés après 1000 cycles comme le montre les macrographies des échantillons 4/2 et 6/0-B de la partie XV.A présentées respectivement en figure XVI-1a) et figure XVI-1b).

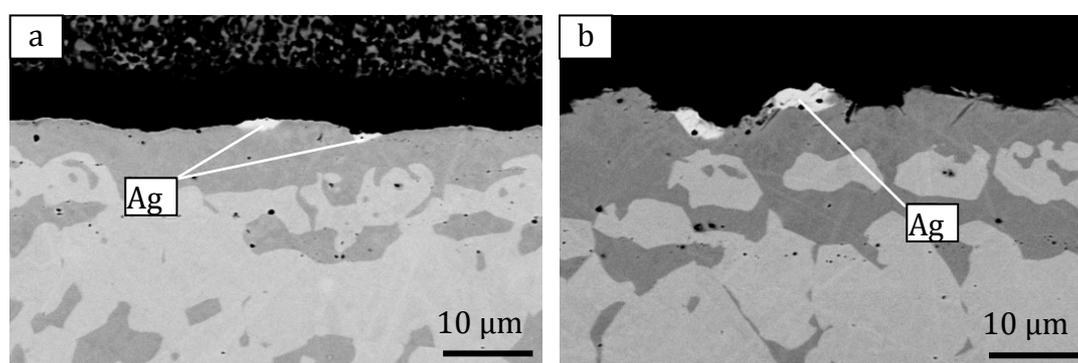


figure XVI-1 : Localisation de l'argent dans les échantillons a) 4/2 et b) 6/0-B

À haute température une interrogation demeure, puisque ces précipités doivent être sous forme liquide ($T_{\text{fusion Ag}}=962^{\circ}\text{C}$). Cependant aucune évidence de coulure ou d'infiltration de la porosité de la barrière thermique ou du TGO n'a été détectée. Lors de certains essais, un dopage au silicium avait été réalisé. Les caractérisations après SPS ont permis de localiser le silicium uniquement dans la phase γ' des revêtements. Malgré les nombreuses études sur l'effet silicium, à la connaissance de l'auteur, aucun coefficient de partage n'est disponible dans la littérature pour les alliages à base de nickel. Lors des tests d'oxydation, le silicium n'a pas eu d'influence observable sur la nature de l'oxyde formé ni sur sa cinétique de croissance. Par contre, il a été montré que pour des concentrations supérieures, entre 2 et 5 % pds [Li '06, Gleeson '08], le silicium améliorerait grandement le comportement en oxydation cyclique et en corrosion à chaud d'alliages à base de nickel et de revêtements γ - γ' modifiés platine. Cette étude a donc permis de valider que le SPS était un moyen d'élaborer des échantillons avec un niveau de silicium contrôlé et que ce dernier n'avait pas d'effet négatif lors de l'oxydation cyclique à 1100°C . Trop peu d'échantillons ont été réalisés avec de l'or pour pouvoir tirer des conclusions sur son effet sur l'oxydation. Toutefois l'ajout d'or n'a entraîné aucune observation d'effet néfaste.

Concernant les éléments réactifs, il apparaît que le hafnium semble être le plus intéressant pour limiter la cinétique d'oxydation des sous couches γ - γ' . En effet, dans la partie XV.A, un seul échantillon élaboré seulement à partir de platine a résisté aux 1000 cycles d'oxydation à 1100°C sans écaillage total. Cet échantillon était dopé avec 60 nm de hafnium. La série d'échantillons revêtus d'une barrière thermique EBPVD a révélé deux autres dopages efficaces, à savoir :

- 90 nm de hafnium, 150 nm d'yttrium, 50 nm de silicium et 220nm d'argent
- 80 nm de hafnium

Ces deux échantillons ont des taux de hafnium proches de l'échantillon avec platine seul. En admettant que les dopages en silicium et en argent ont peu d'effet sur la tenue en oxydation, la seule différence entre deux échantillons est un dopage important en yttrium pour l'un d'eux. Pour dissocier les possible interactions ou synergies entre les différents éléments, des échantillons supplémentaires ont été réalisés avec une sous couche commune 5/2 et des dopages en éléments réactifs différents, récapitulés dans le tableau XVI-1. Les résultats de cette partie ont conduit à préciser le rôle du hafnium et de l'yttrium. De plus, les bons résultats de prise de masse obtenus sur des échantillons β -NiAl(Zr) [Hamadi '09, Hong '10] ont motivé l'incorporation de zirconium dans les revêtements γ - γ' . Le hafnium et l'yttrium formant respectivement des carbures et des sulfures très stables, la possibilité d'une synergie entraînée par un dopage combiné de hafnium et d'yttrium est aussi étudiée.

Echantillon	Hf (nm)	Y (nm)	Zr (nm)
Hf 20	20		
Hf 40	40		
Hf 100	100		
Y 20		20	
Y 40		40	
Y 100		100	
Hf 20, Y 40	20	40	
Hf 20, Y 40	20	40	
Hf 20, Y 40	20	40	
Zr 20			20
Zr 40			40
Zr 100			100

tableau XVI-1 : Echantillons 5/2 dopés avec du hafnium, de l'yttrium ou du zirconium

Ainsi trois niveaux de concentrations d'éléments réactifs ont pu être testés pour trois éléments réactifs différents, le hafnium l'yttrium et le zirconium. Pour étudier le couplage possible entre hafnium, et yttrium, trois échantillons ont été élaborés avec les deux éléments réactifs. Pour obtenir les phases γ - γ' un recuit de 10h sous air est réalisé suite à l'étape de SPS.

Les distributions des éléments réactifs dans les échantillons Hf-100 et Y-100 après l'étape de SPS sont présentés dans le chapitre 3. Pour comparer les performances des

différents systèmes, tous les échantillons ont subi 500 cycles d'oxydation cyclique à 1100°C et les oxydes ont été caractérisés en coupe transverse, figure XVI-2. L'ensemble des échantillons présente un TGO formé d'alumine et les caractérisations mettent en évidence l'apparition de « pegs » pour les échantillons dopés avec 100 nm quel que soit l'élément réactif. Pour les concentrations plus faibles, aucun peg n'est observé. Après 500x1 h à 1100°C, la sous couche présente une couche continue de phase γ sous le TGO dans tous les cas. L'épaisseur de cette couche est moindre dans le cas de l'échantillon Hf-100 ce qui met en évidence une consommation d'aluminium moindre et donc une cinétique d'oxydation plus faible.

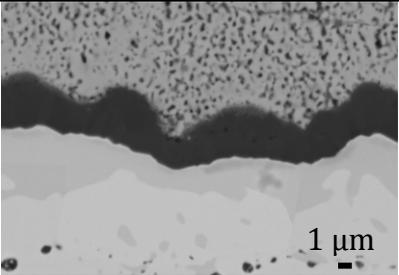
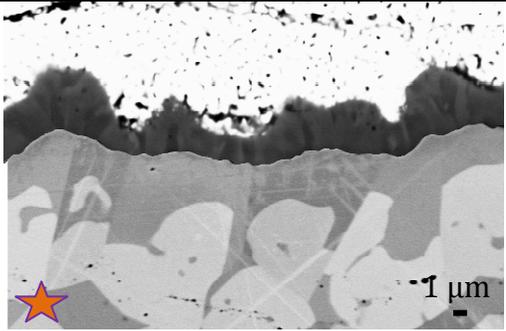
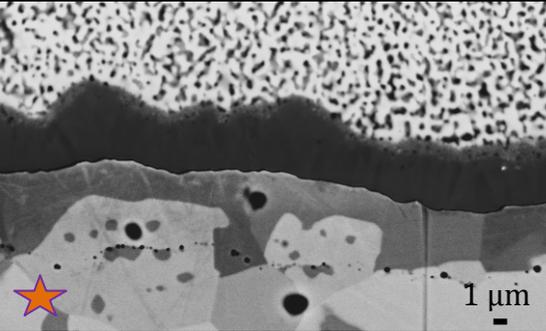
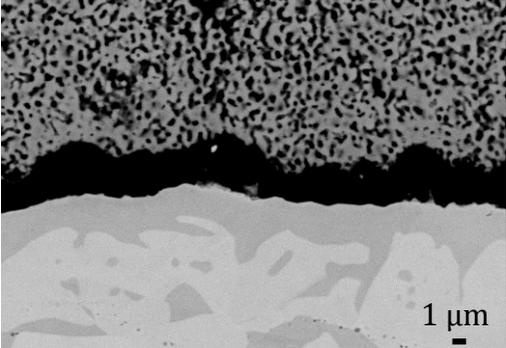
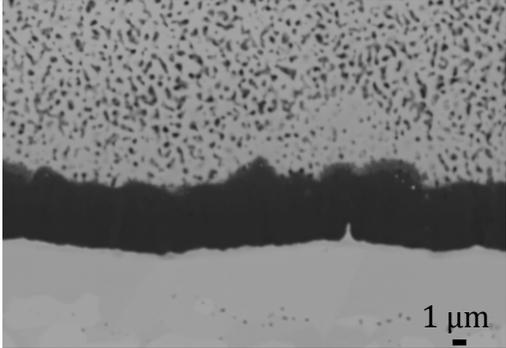
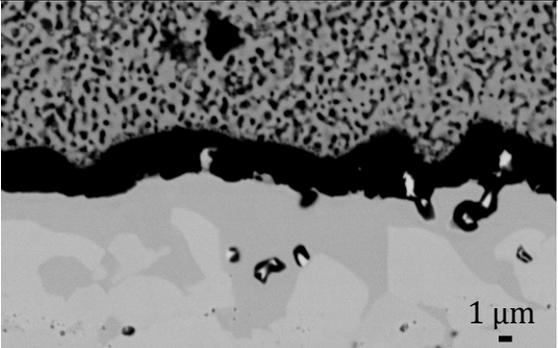
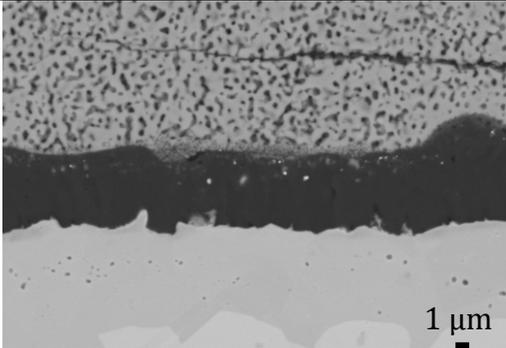
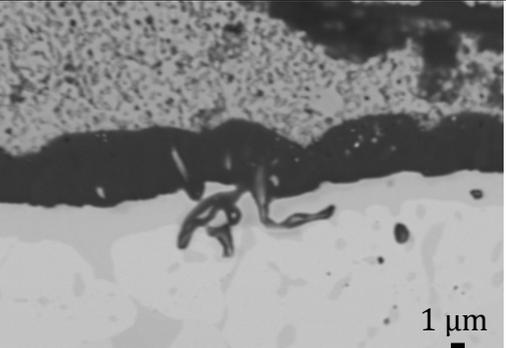
Epaisseur initiale en RE	Hafnium	Yttrium	Zirconium
20 nm			
40 nm			<p data-bbox="1574 671 1883 794">Ecaillage lors de la préparation de la coupe transverse</p>
100 nm			

figure XVI-2 :TGO après 500 cycles en fonction du dopage en éléments réactifs (MEB mode BSE)

Les cinétiques d'oxydation sont calculées à partir des épaisseurs après recuit et après cyclage (équation 18) et sont reportées dans la figure XVI-3 avec les valeurs obtenues sur des échantillons non dopés.

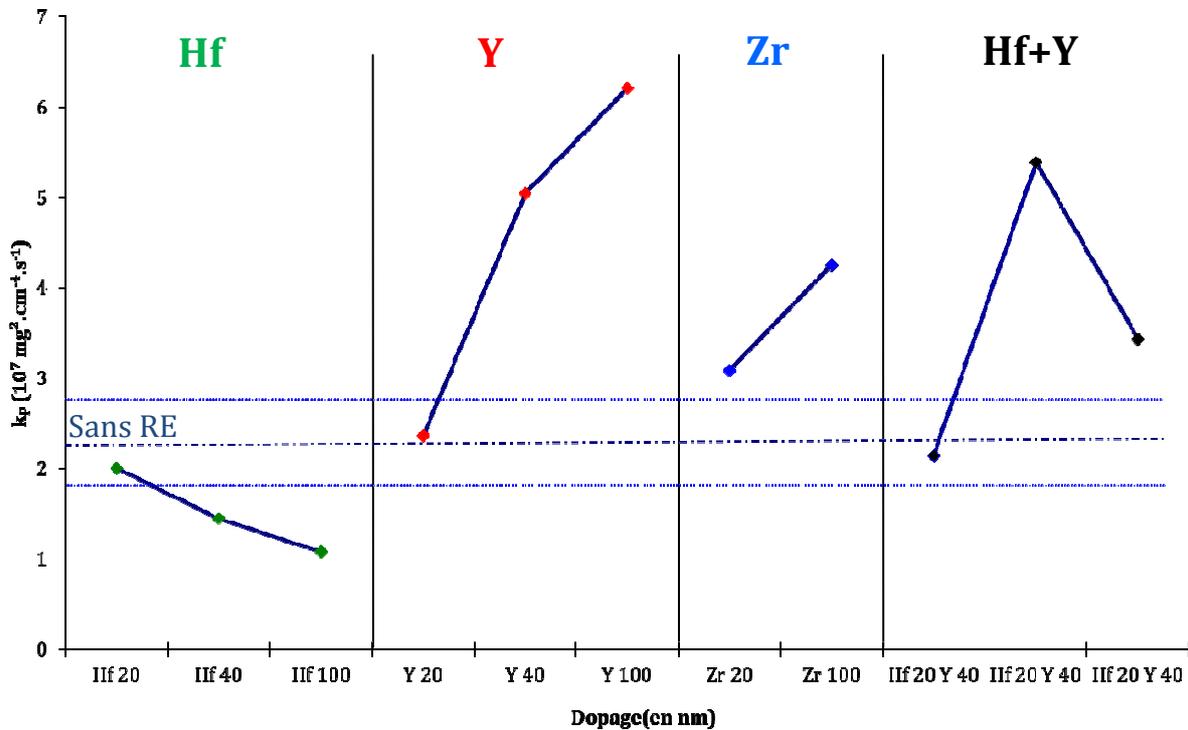


figure XVI-3 : Constantes cinétique d'oxydation k_p en fonction des taux de dopage en éléments réactifs.

Sur la figure XVI-3 il apparaît que les échantillons dopés à la fois à l'yttrium et au hafnium ont une cinétique d'oxydation égale ou supérieure à celle des échantillons sans éléments réactifs. Ceci peut venir de l'ajout d'yttrium puisque, ajouté seul, il n'améliore pas la cinétique d'oxydation. De plus, ces résultats indiquent que le taux de hafnium dans les échantillons Hf-20+Y-40 est trop faible car son effet sur le k_p , lorsque c'est le seul élément réactif ajouté, n'est visible qu'à partir d'une épaisseur de 40nm. Les dopages réalisés avec deux éléments réactifs ne permettent donc pas de conclure sur l'effet couplé des éléments réactifs, en tous cas il n'y a pas de synergie positive de ces quantités de Y et Hf sur la cinétique d'oxydation. Le dopage au zirconium semble dégrader la cinétique d'oxydation. L'échantillon Zr-40 n'a pas pu être observé suite à un « écaillage de bureau » arrachant la barrière thermique, ce qui n'est pas un bon signe après 500 cycles. Cependant l'augmentation du k_p lors de l'ajout de zirconium est moindre comparée au dopage à l'yttrium. Par contre la figure XVI-3 met bien en valeur la diminution du k_p lors de l'ajout de hafnium. Cette diminution est relativement faible par rapport aux données de la littérature. En effet, des réductions d'un ordre de grandeur de la constante k_p en présence d'un élément réactif sont obtenus lors de l'application du modèle p- k_p aux données de cinétique d'oxydation cyclique à 1150°C disponibles dans la littérature [Gleeson '04], figure XVI-4.

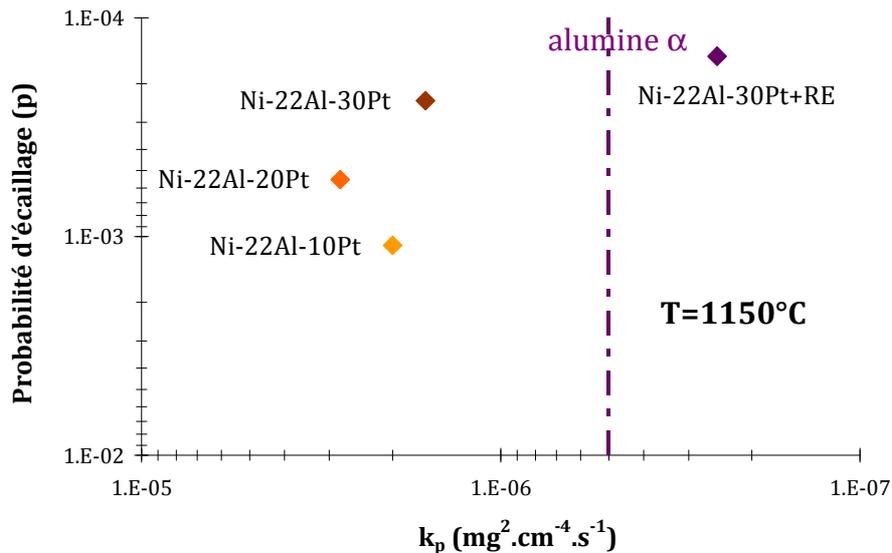


figure XVI-4: carte p - k_p déterminée pour les échantillons γ - γ' oxydés à 1150°C [Gleeson '04]

Cependant, il apparaît sur cette figure que la diminution de la cinétique d'oxydation pour l'échantillon dopé par rapport à la droite représentant l'alumine α formée sur β -NiAl n'est pas très importante. De plus, à notre connaissance, il n'existe pas de données de k_p à 1100°C sur des échantillons γ - γ' modifié platine. Par ailleurs, les seules données de thermogravimétrie disponibles [Ford '10], le sont à 1150°C. Elles montrent des constantes cinétiques très faibles mais la mesure de gain de masse est faite suite à une préoxydation lors d'un chauffage sous argon hydrogéné, favorisant ainsi la croissance de l'alumine α .

Néanmoins, en considérant que le réservoir en aluminium est suffisant pour assurer la formation d'alumine *ad vitam aeternam* alors l'écaillage sera induit par les contraintes mécaniques. En négligeant l'effet de la rugosité de surface, cet écaillage surviendra quand l'énergie élastique stockée dans le TGO dépassera l'énergie d'adhérence de l'interface sous-couche/alumine ou provoquera la rupture de la céramique de la barrière thermique au-dessus du TGO. L'énergie élastique stockée étant reliée à l'épaisseur du TGO, il est possible de déterminer une épaisseur critique au-dessus de laquelle on observera de l'écaillage même si le TGO est composé uniquement d'alumine. Cette épaisseur critique n'est pas universelle, et est très dépendante des paramètres d'élaboration du système comme par exemple les pollutions présentes dans le revêtement ou les propriétés mécaniques de la zircone et de la sous couche. Par contre pour cette série d'échantillons, élaborés de manière similaire, Il est possible de faire l'hypothèse que l'épaisseur du TGO entraînant l'écaillage sera la même pour tous. Ainsi une réduction d'un facteur 2 de la constante cinétique d'oxydation doublera la durée de vie du système TBC en considérant un mécanisme d'oxydation contrôlé par la diffusion, et donc une loi parabolique.

Pour approfondir la compréhension de l'effet des éléments réactifs, des lames MET ont été préparées à partir des échantillons Hf-100 et Y-100. L'observation du TGO n'a malheureusement pas été possible sur l'échantillon Hf-100, par contre le revêtement ainsi que les « pegs » ont été caractérisés. Ces caractérisations ont permis de localiser

des oxydes de hafnium dans le revêtement. La figure XVI-5 présente ce liseré d'oxyde de hafnium. Le cliché de diffraction obtenu est indexé selon l'axe de zone $[2\ 4\ -1]$ de l'oxyde de hafnium, HfO_2 . Ainsi les oxydes observés après élaboration sont toujours présents après 500 cycles, confirmant qu'une partie des éléments réactifs ne participe ni à la réduction de la cinétique ni à la fixation d'impuretés (S, C) dans le revêtement.

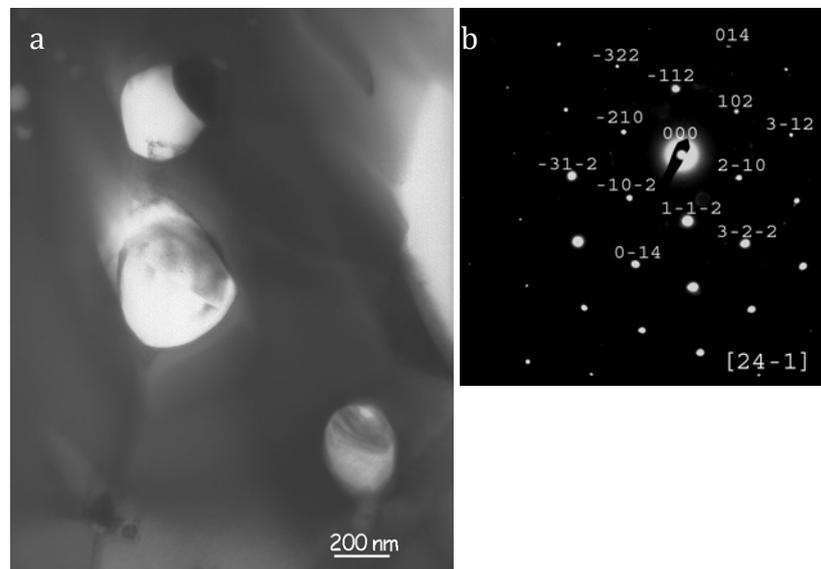


figure XVI-5 : Oxydes de hafnium localisés dans la sous couche 5/2 dopée au hafnium et cyclée 500 cycles. a) MET champ clair, b) cliché de diffraction SAED

Néanmoins, la quantité fixée dans le revêtement reste assez faible pour que des « pegs » puissent se développer à l'interface TGO/ sous couche. La figure XVI-6 présente un cliché MET d'un « peg » observé sur l'échantillon Hf 100 après 500 cycles à 1100°C.

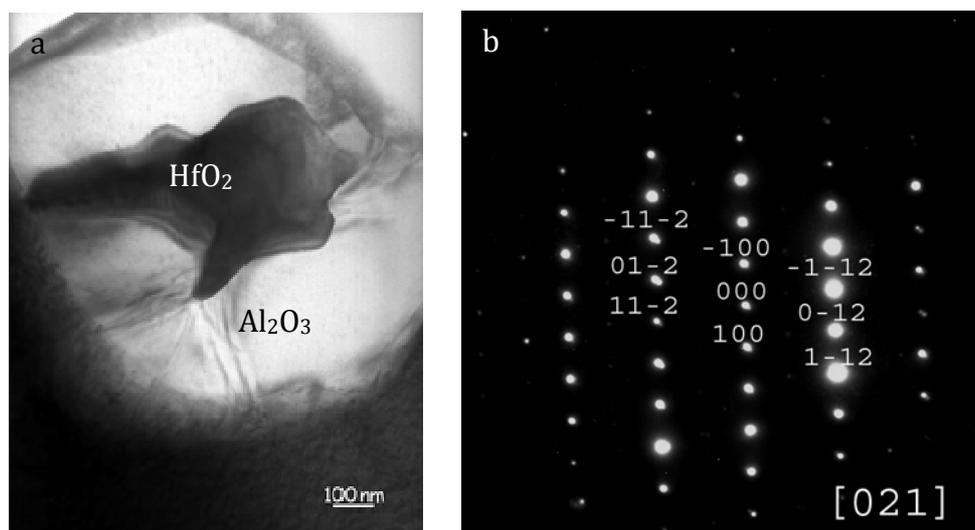


figure XVI-6 : Pegs d'oxyde de hafnium à l'interface sous couche/TGO après 500 cycles à 1100°C a) MET champ clair b) cliché de diffraction électronique (SAED) indexé à partir de la maille de HfO_2

Le cliché de diffraction est indexé selon l'axe $[021]$ de l'oxyde de hafnium, HfO_2 . L'analyse EDS révèle, en plus du hafnium et de l'oxygène, une concentration élevée en titane, 11 % at. À la surface de la sous couche, la concentration mesurée est de 7 % at. La

remontée du titane dans le revêtement est donc importante et la présence de platine accentue cette remontée puisque la concentration en titane dans le substrat n'est que de 1,5 % at. Ces observations concordent avec le fait que, en fin de vie du revêtement, des oxydes de titane et tantale se forment dans l'alumine, comme sur la figure XV-3 d), présentant la coupe transverse d'un échantillon 6/0 oxydé pendant 1000 cycles. Le TGO de cet échantillon présente une zone enrichie en titane, chrome et tantale qui fragilise le TGO. L'échantillon dopé à l'yttrium a un comportement très différent puisqu'il ne forme pas de pegs, mais l'observation MEB indique la présence d'oxydes d'yttrium dans l'alumine du TGO. Ces observations sont confirmées par l'analyse MET de cet échantillon. La figure XVI-7 présente la partie inférieure du TGO de l'échantillon Y-100, c'est-à-dire la partie en contact avec la sous couche. Deux types de grains d'alumine sont observables sur ces clichés, une microstructure colonnaire au contact de la sous couche et une microstructure à grains équiaxes dans la partie supérieure du TGO. Cette microstructure est caractéristique d'une couche d'alumine α dopée dont la croissance est contrôlée majoritairement par la diffusion de l'oxygène [Hindam '80] et qui croît donc vers l'intérieur, dans la direction de la sous-couche [Tolpygo '99].

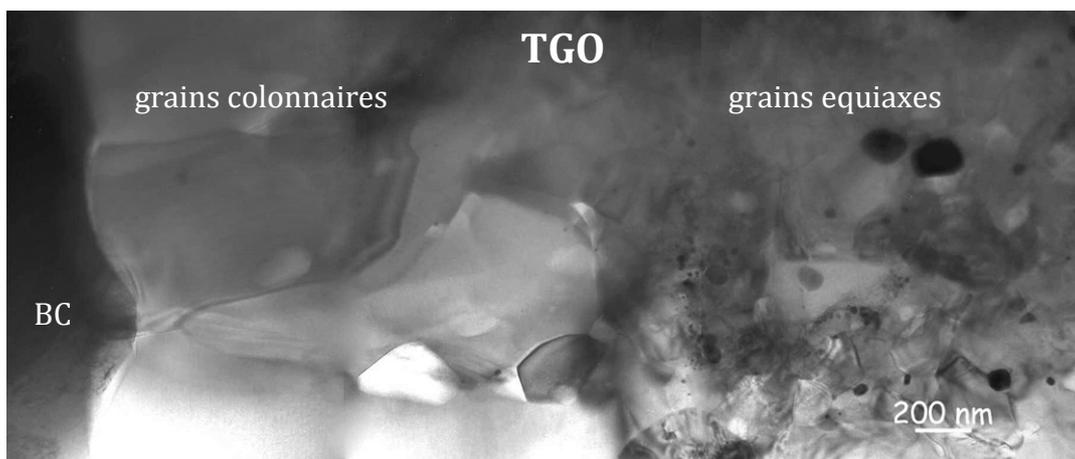


figure XVI-7 : TGO de l'échantillon Y 100 après 500 cycles à 1100°C (alumine α)

Dans la partie à grains équiaxes de nombreux précipités riches en yttrium sont localisés, souvent aux joints de grains triples de l'alumine. Ces précipités sont observables sur la figure XVI-8.

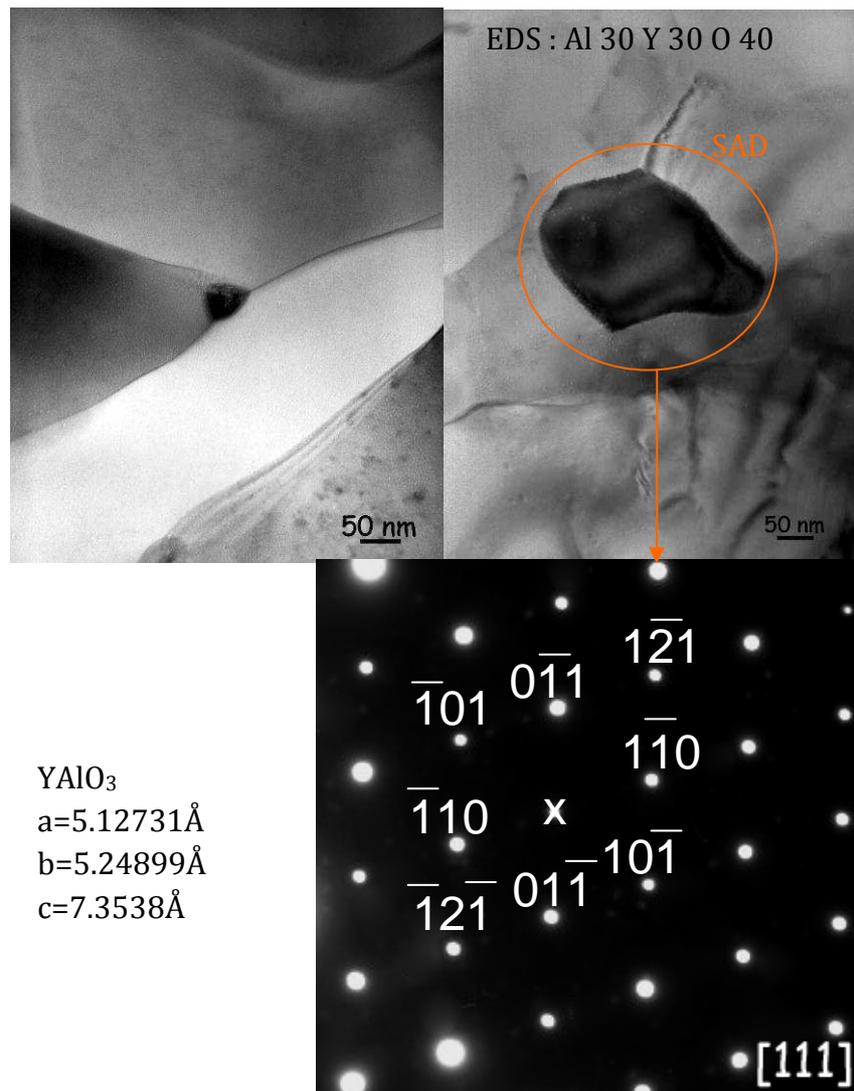


figure XVI-8 : Précipités riches en yttrium localisés aux joints de grains de l'alumine

Ce précipité est indexé suivant la maille type perovskite de YAlO₃, fiche JCPDS 074-4239. Ces précipités, appelés YAP, sont souvent présents dans les TGO d'échantillons revêtus de MCrAlY. Cependant, ils sont plutôt observés dans la partie supérieure du TGO ou une réaction entre alumine et zirconium est parfois observée [Braue '07]. Dans le cas présent, les YAP ont été localisés dans la partie supérieure du TGO mais les mesures EDS ne détectent pas de zirconium. La présence de ces précipités au sein du TGO de l'échantillon Y-100 peut être considéré comme un signe d'un surdopage (« overdoping ») et permet d'expliquer l'augmentation de la cinétique d'oxydation comme cela a déjà été observé dans la littérature [Toscano '06, Nijdam '08]. Par contre, le fait que les échantillons avec moins d'yttrium n'aient pas une cinétique d'oxydation plus faible que les échantillons sans élément réactif montre que cet élément réactif n'est pas performant pour limiter la cinétique d'oxydation, quelle que soit la concentration.

XVII. Influence du substrat

La revue bibliographique présentée dans le premier chapitre a mis en avant l'importance de l'influence du substrat sur le comportement en oxydation des systèmes revêtus d'une sous couche γ - γ' . Les principaux avantages de ces phases sont une solubilité des éléments réactifs plus importante que dans β , l'absence de zone d'interdiffusion criblée de précipités d'éléments lourds et la faible déformation lors du cyclage thermique. Par contre ces sous couches sont largement influencées par la composition du substrat sur lequel elles sont déposées.

A Le titane

Le substrat principalement utilisé dans cette étude, est l'AM1, dans lequel la concentration en titane est de 1,5 % at. Cet élément est néfaste pour la tenue en oxydation car il peut diffuser vers puis dans l'alumine avant de s'oxyder lorsque l'activité de l'oxygène est suffisante. Ce mécanisme est observable sur la figure XV-3 où un échantillon 6/0 a été oxydé pendant 1000 cycles d'une heure. De plus le titane forme un nitrure et un carbure extrêmement stables. Ces nitrures peuvent fragiliser le revêtement comme sur la figure XV-3 où un revêtement 4/0, après 1000 cycles, est entièrement écaillé avec une sous couche présentant de nombreuses inclusions de nitrures de titane. Les analyses MET réalisées sur un échantillon non écaillé après 1000 cycles d'une heure et encore alumino-formeur ont révélé la présence dans le revêtement d'un précipité riche en titane indexable selon l'axe de zone [211] du nitrure ou carbure de titane (TiN ou TiC cubiques). C'est un échantillon 8/4 dopé au hafnium, à l'yttrium à l'or et à l'argent. Ces résultats, présentés dans la figure XVII-1, montrent que l'alumine n'est pas une barrière de diffusion suffisante pour empêcher la formation de carbures ou de nitrures de titane dans le revêtement lors de cyclages thermiques relativement longs. Les analyses précédentes ont révélés la présence de nitrure de titane, il est donc probable que le composé de la figure soit plutôt un nitrure qu'un carbure. D'autant plus que lors d'une élaboration avec une barrière thermique SPS les pollutions induites sont très faibles. Il y a donc très peu de carbone en présence contrairement à l'azote. Dans ce cas le nitrure, ou carbure de titane peut aussi s'être formé lors de l'élaboration dans le SPS malgré les très faibles pollutions mesurées dans le cas d'un échantillon élaboré avec une barrière thermique SPS.

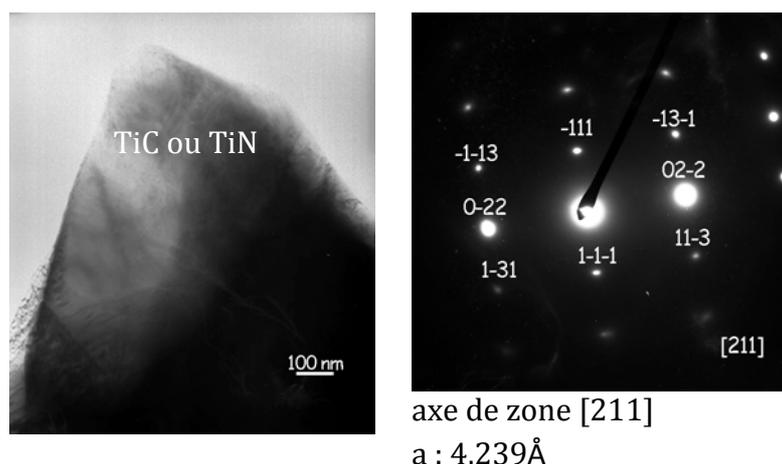


figure XVII-1 : Carbure ou nitrure de titane à l'interface métal-oxyde de l'échantillon AM1+ Hf, Y, Au , Ag/ Pt 8 μm / Al 4 μm /TZ8Y après 1000 cycles à 1100°C a) i image MET en champ clair b) cliché de diffraction électronique (SAED). Indexation à partir de la phase cubique TiC ou TiN.

La formation de ces précipités est facilitée par le fort enrichissement en titane à l'extrême surface du revêtement. Cet enrichissement a lieu directement après l'étape de SPS où la concentration en titane est proche de 8 % at et perdure dans le temps puisque après 1000 cycles le taux de titane est toujours de 7 % at. La formation de carbure ou nitrure de titane dans le revêtement et l'enrichissement du TGO en titane sont les deux manifestations de l'effet néfaste du titane. La présence de cet élément dans l'AM1 limite donc les performances des revêtements réalisés avec ce substrat. En effet la remontée du titane a aussi été observée avec un revêtement NiCoCrAlY [A. Vande Put '07], toutefois la concentration reste proche ou inférieure à celle du superalliage dans ce cas. On peut donc en conclure que les revêtements γ - γ' riche en platine peuvent potentiellement augmenter l'effet néfaste du titane du superalliage, en augmentant sa remontée vers la surface. Il est probable que le platine a le même effet thermodynamique sur le titane que sur l'aluminium. Même s'ils ont montré de meilleures performances que les revêtements β -NiAl sur l'AM1, les revêtements γ - γ' devraient donner des résultats encore meilleurs sur un superalliage sans titane. Ceci est confirmé par le résultat obtenu sur N5 (partie XVII.C).

B Le soufre, les pollutions

Lors des analyses MET d'échantillons cyclés, un seul précipité contenant du soufre a été observé. Il s'agit d'un oxysulfure d'yttrium de formule Y_2OS_2 , situé dans la partie supérieure du revêtement. L'image MET ainsi que le cliché de diffraction du précipité sont reportés en figure XVII-2.

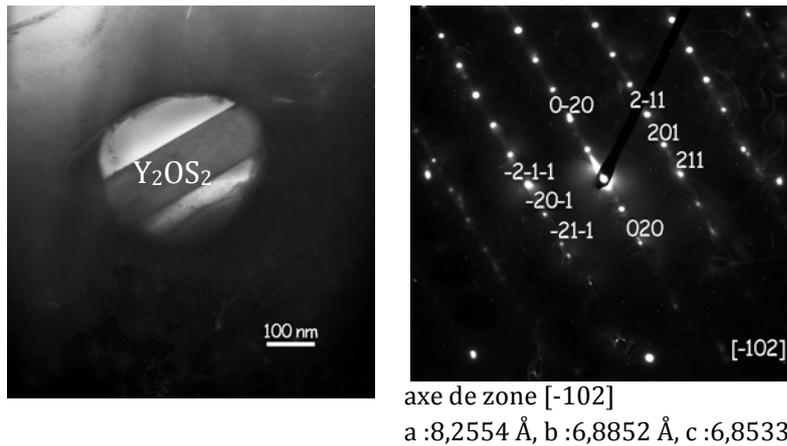


figure XVII-2 : Oxysulfure d'yttrium décelé proche de la surface d'un échantillon cyclé 1000 h

L'analyse EDS de ce précipité révèle une phase riche en soufre et en yttrium. Le cliché de diffraction obtenu en orientant le précipité selon un axe de zone est indexable en utilisant la maille de l'oxysulfure Y_2OS_2 , fiche JCPDS 043-033. Les bases de données thermodynamiques utilisées dans cette étude n'intègrent pas ce composé. En termes de capacité de l'yttrium à piéger le soufre, la formation d'oxysulfure permet de capter deux atomes de soufre pour deux atomes d'yttrium consommés. L'efficacité est donc la même que pour le sulfure d'yttrium YS. L'observation de ce composé n'a à priori jamais été reportée dans la littérature dans des systèmes TBC.

C Revêtement 5/2 sur un substrat de N5

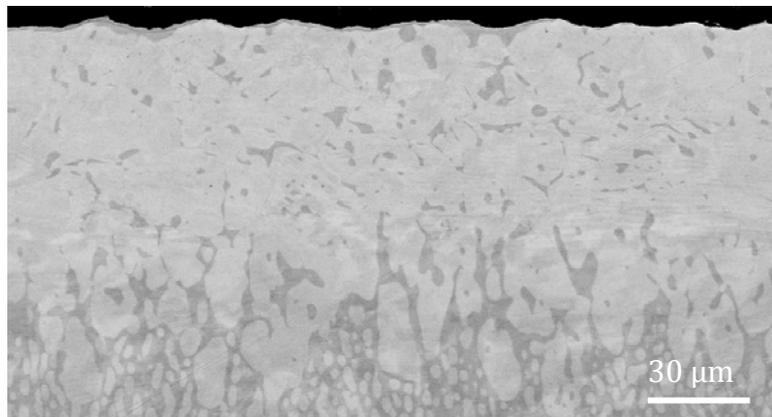


figure XVII-3 : Vue en coupe d'un revêtement 5/2 sur un substrat de N5 après 2000 cycles à 1100°C

L'échantillon dont la tenue de la barrière thermique est présentée dans la figure XIV-2 est composé d'un substrat de René N5 et d'une sous couche obtenue à partir d'une feuille de platine de 5 µm et d'une feuille d'aluminium de 2 µm. Une grande partie de la barrière thermique est encore adhérente après les 2000 cycles d'oxydation. Le revêtement, présenté dans la figure XVII-3, a une épaisseur de 115 µm et est composé presque exclusivement de la phase γ' . Ceci est très différent des échantillons élaborés sur de l'AM1 où le cyclage thermique conduit à la formation d'une couche de γ sous le TGO. Cette observation est corrélée avec la mesure de l'épaisseur du TGO. En effet les mesures effectuées sur les images MEB de l'oxyde, figure XVII-4, donne une épaisseur

d'environ $4 \mu\text{m}$. Soit un k_p de $7.10^{-8} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$. Ainsi en mesurant un k_p global, c'est-à-dire sans retirer la partie transitoire de l'oxydation, le k_p obtenu est inférieur à la valeur de l'alumine α sur du NiAl ! Ces observations sont en concordance avec les données de la littérature montrant un excellent comportement du René N5 en oxydation même sans revêtement. Les différences entre ce superalliage à base de nickel et l'AM1 sont principalement l'absence de titane et l'incorporation de hafnium et éventuellement d'yttrium au superalliage.

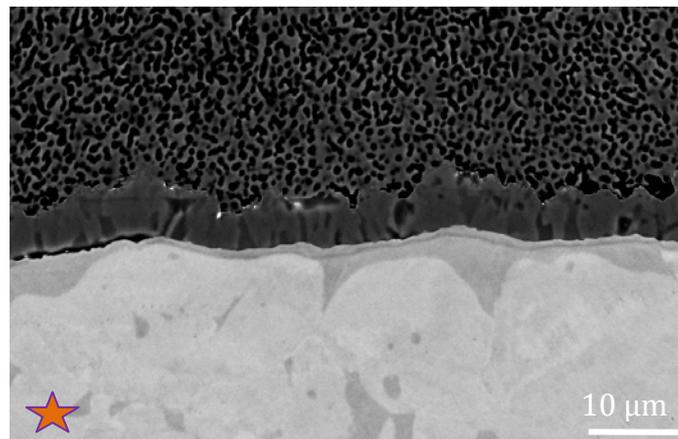


figure XVII-4 : Microstructure du TGO développé sur un substrat de N5 revêtu d'une sous couche 5/2 après 2000 cycles de 1 h à 1100°C

XVIII. Vers un dopage optimisé

Le procédé d'élaboration SPS permet de faire des revêtements fins présentant la phase γ' qui admet une forte concentration en éléments réactifs. Ainsi, une grande partie du dopage se trouve rapidement dans le TGO ou sous forme de « pegs » sous le TGO, après cyclage thermique. La contribution de ces éléments réactifs au piégeage d'éléments traces comme le soufre ou le carbone est donc limitée bien qu'un oxysulfure d'yttrium ait été identifié proche de l'interface métal/oxyde d'un revêtement après 1000 cycles d'une heure à 1100°C. Pour améliorer l'effet de piégeage du soufre, il semble préférable de doper directement le superalliage pour augmenter la distance à parcourir par l'yttrium libre de réagir avec le soufre avant de ségréger dans le TGO. Dans le cas d'un dopage du superalliage, il pourrait aussi être intéressant d'utiliser du zirconium puisque ce dernier forme à la fois des carbures et des sulfures très stables.

Le rôle majeur de l'élément réactif est de diminuer la cinétique d'oxydation, dans le cadre de cette étude, le hafnium a donc été privilégié. La cinétique la plus faible est atteinte lors de l'ajout de 100 nm de hafnium. Le fait que, pour cette composition des « pegs », se forment sous le TGO laisse à penser que le niveau de dopage est déjà trop élevé. Cependant la cinétique d'oxydation est quand même très faible et les pegs pourraient améliorer la tenue mécanique du TGO lors du cyclage thermique. L'ajout d'élément réactif permet aussi d'améliorer l'adhérence, indépendamment de la formation de « pegs », en augmentant la résistance au fluage par exemple {Wakai, 1997 #3730}. Suite aux 8 caractérisations d'échantillons cyclés 1000 cycles avec une barrière thermique EBPVD les épaisseurs d'oxydes mesurées les plus grandes sont de l'ordre de 6,5 μm . C'est le même ordre de grandeur que le TGO mesuré sur l'échantillon β écaillé à 90%. Ainsi les sous couches γ - γ' dopées permettent une meilleure adhérence que les systèmes β . Cependant, il a été montré que l'évolution de rugosité des sous couches γ - γ' lors du cyclage thermique était moins importante que celle des sous-couches β . La meilleure adhérence des systèmes TBC avec une sous couche γ - γ' ne peut donc pas entièrement être attribuée à un effet des éléments réactifs.

Suivant ces conclusions, les échantillons de la dernière série ont reçu un dopage de 100 nm de hafnium. Ce dopage s'ajoute au hafnium du substrat ou la concentration est telle que $[\text{Hf}]/[\text{C}] \sim 3,5$ selon l'analyse SDL de la coulée, fournie par SNECMA. Ainsi une partie du hafnium excédentaire, non utilisée pour piéger le carbone, pourra diffuser pendant l'oxydation et permettre de conserver l'effet bénéfique du hafnium au cours du temps. Cependant, l'analyse SDL présentée dans le second chapitre d'un système TBC, entièrement élaboré par SPS révèle un rapport $[\text{Hf}]/[\text{C}] \sim 1$ dans le substrat.

En plus de cet élément réactif, certains échantillons ont aussi été dopés avec 200 nm de cuivre. Ce dopage n'influence pas directement la tenue en oxydation, mais favorise la formation de la martensite par rapport aux intermétalliques PtAl_x permettant ainsi une transformation plus rapide en γ' lors de l'élaboration. Cet effet est observable sur les vues en coupe, rassemblées sur la figure XVIII-1, ou deux échantillons 10/10 élaborés l'un avec un dopage de cuivre l'autre non, sont présentés après SPS et après 56 cycles d'oxydation cyclique à 1100°C.

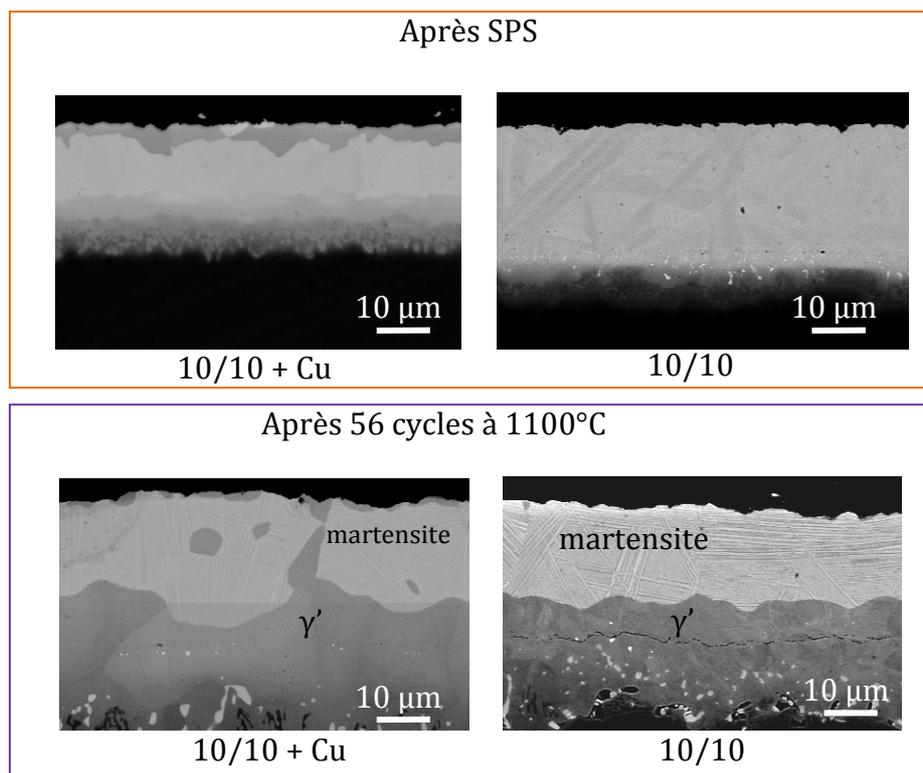


figure XVIII-1 : Echantillons 10/10 avec ou sans cuivre après SPS et après 56 cycles à 1100°C

Les différences de microstructures liées à l'effet du cuivre ont déjà été abordées dans le troisième chapitre. Il est notable que, dans ce cas, l'effet se conserve dans le temps. En effet après 56 cycles à 1100°C une transformation de la martensite en γ' est en cours aux joints de grains de l'échantillon dopé au cuivre tandis que l'échantillon non dopé est encore complètement martensitique. Connaissant l'influence néfaste de la transformation martensite sur la tenue du système TBC il est intéressant de la transformer au plus vite en γ' . Les résultats conduisant à l'élaboration des échantillons avec les compositions cibles ont été présentés dans les différents chapitres de ce manuscrit et les résultats de tenue à l'oxydation cyclique de ces échantillons sont présentés maintenant.

XIX. Résultats d'oxydation des compositions cibles

Le tableau VIII-1 indique les empilements réalisés pour atteindre les compositions cibles définies dans le chapitre 3 et les dopages en éléments réactifs présentés dans la partie précédente.

substrat	Eléments réactifs	Ajouts d'Al et de Pt	barrière thermique	nombre d'échantillons
	épaisseur en nm	épaisseur en μm		
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	EBPVD	10
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 2	EBPVD	3
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 5	EBPVD	3
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 5	EBPVD	3
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	SPS	2
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 2	SPS	2
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 5	SPS	2
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 5	SPS	2
N5	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	SPS	1
MCNG	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	SPS	1

tableau XIX-1 : Echantillons élaborés à partir des compositions cibles

Des échantillons ont été caractérisés directement après élaboration et les microstructures des sous couches ont été présentées dans le chapitre 3. Certains échantillons ont été oxydés pendant 300 cycles d'une heure à 1100°C avant de subir un essai d'adhérence en utilisant le procédé LASAT présenté dans la partie suivante. Les autres échantillons ont été cyclés dans le GBOC et les résultats de cyclage sont présentés dans la partie B.

A Essais LASAT :

Les durées de cyclage thermique à 1100°C nécessaires à la caractérisation d'échantillons recouverts d'un système barrière thermique sont importantes. Par exemple un test de 1000 cycles d'une heure dans le dispositif GBOC se fait en une cinquantaine de jours. Pour limiter les temps de cyclage thermique, et à terme développer un contrôle non destructif d'adhérence, le centre des matériaux de l'école MINES-ParisTech, à Evry, développe un essai baptisé LASAT (Laser Shock Adhesion Test) [Guipont '10, Rolland '11] utilisable pour la mesure de l'adhérence de dépôts projetés plasma ou EBPVD. Lors de cet essai, une impulsion laser, de 5,2 ns et d'une puissance comprise entre 0,4 et 1,9J, focalisée à la surface de l'échantillon va former un plasma dont l'expansion va générer une onde de choc qui se propage dans le matériau. La densité de puissance de cette onde se situe entre $1,07$ et $4,98 \cdot 10^{-2}$ GW.cm⁻². L'adhérence est caractérisée par l'apparition d'une décohésion interfaciale du système barrière thermique sous cette sollicitation mécanique pour une densité de puissance donnée. Le principe de fonctionnement de cet appareil est illustré par la figure XIX-1.

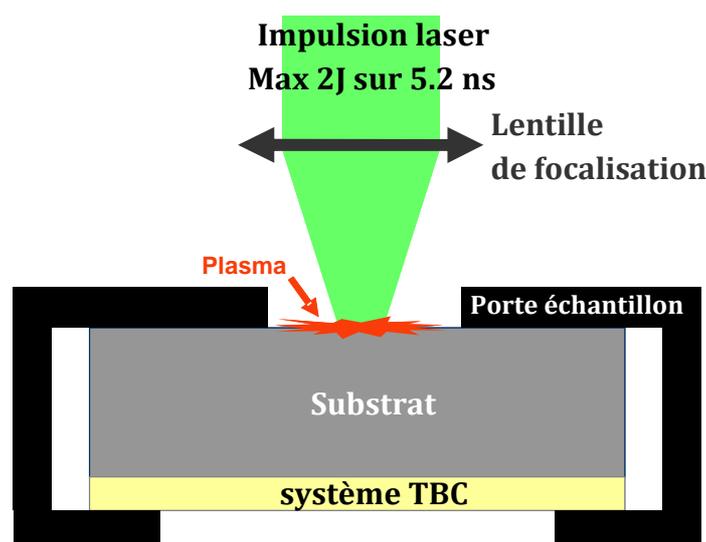


figure XIX-1 : Schéma de principe de l'essai LASAT

Des travaux sont en cours pour permettre la comparaison de ces résultats avec ceux d'autres méthodes, notamment par plot collés ou en relation avec une tenue au cyclage thermique. Néanmoins, la méthode LASAT est déjà opérationnelle pour comparer des échantillons entre eux [Fabre '11]. Dans cette optique, des essais ont été conduits sur les cinq échantillons présentés dans la figure XIX-2.

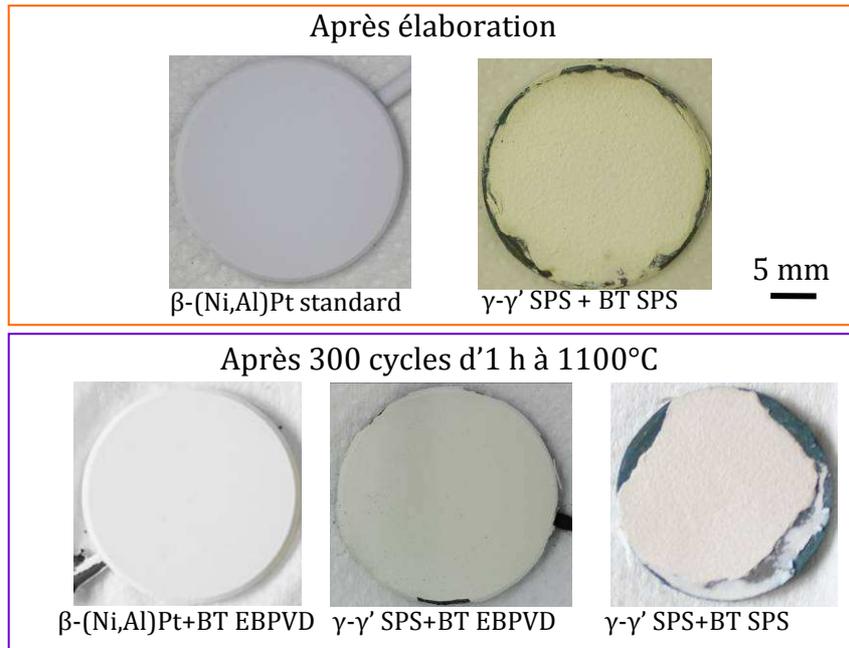


figure XIX-2: Macrographies des échantillons avant l'essai LASAT

Les échantillons avec des sous couches $\gamma-\gamma'$ sont des échantillons 5/2 ayant reçu un dopage de hafnium et de cuivre. Le dispositif LASAT permet, sur cette géométrie de pion, de réaliser sept impacts par pion pour un diamètre de spot de 3 mm. Sept impacts ont donc été réalisés sur chaque pion à l'exception de l'échantillon TBC entièrement réalisé par SPS et oxydé pendant 300 cycles, qui présente des défauts d'élaboration de la BT en périphérie cf partie XIX.B, ce qui limite le nombre d'essais exploitables à 3. La densité de puissance du laser est augmentée entre chaque impact pour déterminer le seuil de décohésion. Macroscopiquement, les essais effectués à forte puissance ont entraînés l'écaillage systématique de la barrière thermique EBPVD et, pour des puissances plus faibles, des dômes ou des cratères sont observés en microscopie optique en lumière rasante. Ces dômes caractérisent une décohésion de la couche céramique. Au contraire pour les échantillons avec une barrière thermique SPS, aucune modification n'est observable en surface. Cependant certains essais sur les bords de l'échantillon avec une barrière thermique SPS ont conduit à l'écaillage d'une partie de la barrière thermique. Cet écaillage est probablement dû à un défaut d'élaboration au bord de l'échantillon puisque le choc réalisé au centre n'a provoqué en revanche aucun écaillage. La figure suivante présente les images de microscopie optique obtenue en lumière rasante après l'essai LASAT. La comparaison des échantillons est particulièrement intéressante au niveau de l'essai au centre de l'échantillon. En effet pour les échantillons a) et e) cet essai a été fait à une énergie de choc respectivement de 1,38 et 1,32J et pour les échantillons b), c) et d) l'énergie de choc est proche de 1.85J. Le diamètre du choc ayant toujours été de 3 mm, énergie et densité de puissance sont homothétiques.

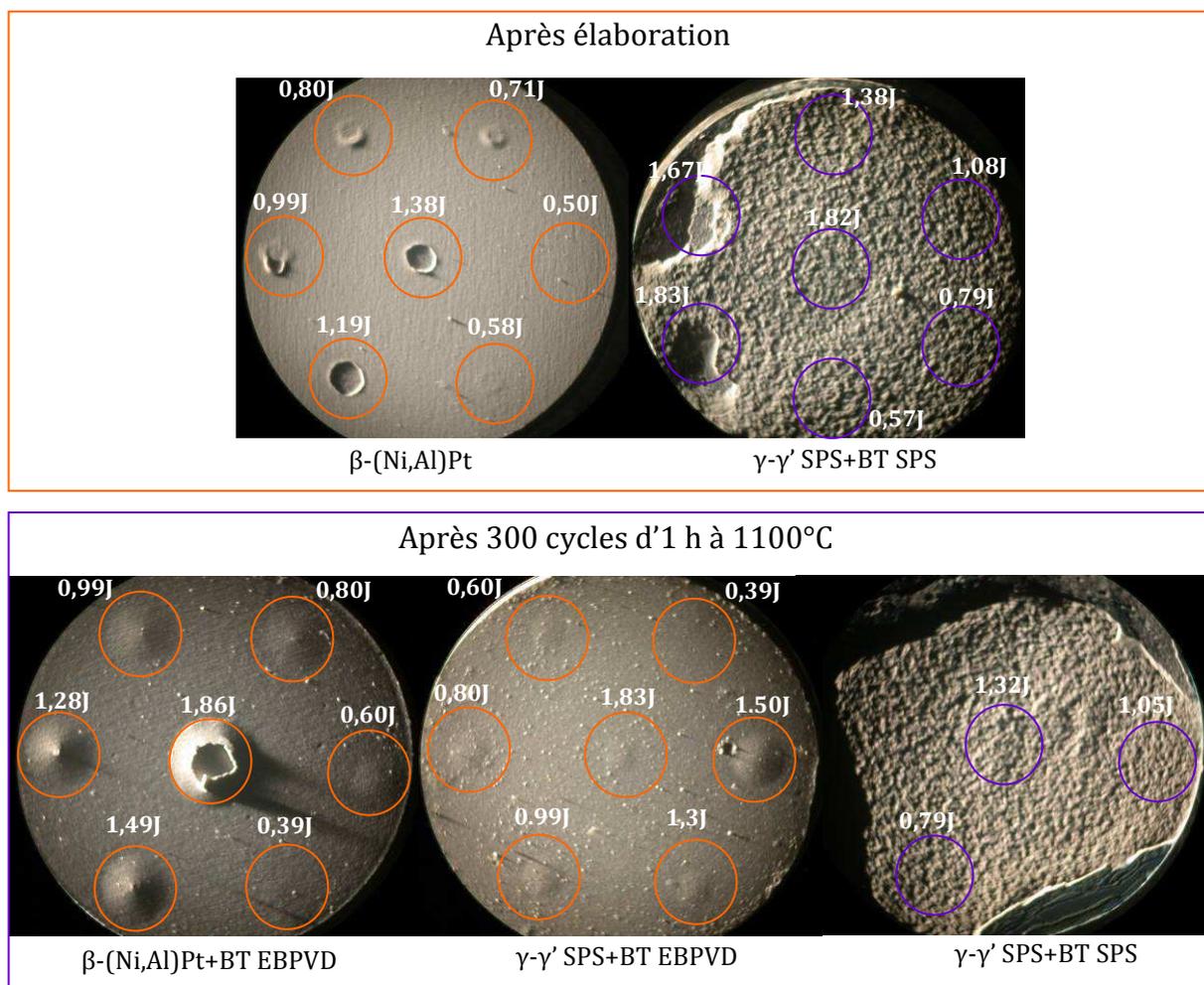


figure XIX-3: Macrographies des échantillons après l'essai LASAT

Le comportement sous choc laser, selon la méthode LASAT, de la barrière thermique SPS est très encourageant puisque le choc laser à plus haut flux semble être insuffisant pour provoquer un écaillage de la céramique. Pour conclure sur la tenue mécanique des barrières thermiques SPS, il est cependant nécessaire de réaliser des coupes transverses au niveau des zones impactées par l'onde de choc pour s'assurer qu'il n'y a pas de décohésion de la barrière thermique. Cette comparaison considère que les épaisseurs respectives des couches sont du même ordre de grandeur et que les caractéristiques de propagation des ondes de chocs ne sont pas drastiquement affectées par les différentes microstructures de la zircone. Concernant les échantillons recouverts de barrière thermique EBPVD plusieurs conclusions peuvent être tirées. Les échantillons cyclés ne présentent pas le même comportement que l'échantillons brut d'élaboration. En effet les cratères observés sur cet échantillon semblent s'être initiés au sein de la barrière thermique et non à une des interfaces métal/TGO ou TGO/BT. Au contraire, les échantillons cyclés présentent des dômes qui, pour les chocs de hautes énergies, peuvent s'écailler laissant apparaître le TGO. En première analyse, la comparaison des systèmes TBC avec une barrière thermique EBPVD laisse présager d'une meilleure adhérence du système barrière thermique avec une sous couche γ - γ' par rapport à la sous couche β . En effet, sur l'échantillon γ - γ' , les dômes sont beaucoup moins marqués en hauteur et diamètre pour des énergies de chocs identiques.

Des analyses MEB ont été réalisées pour visualiser les faciès de rupture au niveau des cratères et des dômes ouverts. Ces analyses ont permis de mettre à jour une différence de microstructure entre les barrières thermiques déposées sur les échantillons β et la barrière thermique déposée sur l'échantillon avec une sous-couche $\gamma-\gamma'$. Les microstructures observées au MEB dans des zones non affectées par l'essai LASAT sont présentées dans la figure XIX-4.

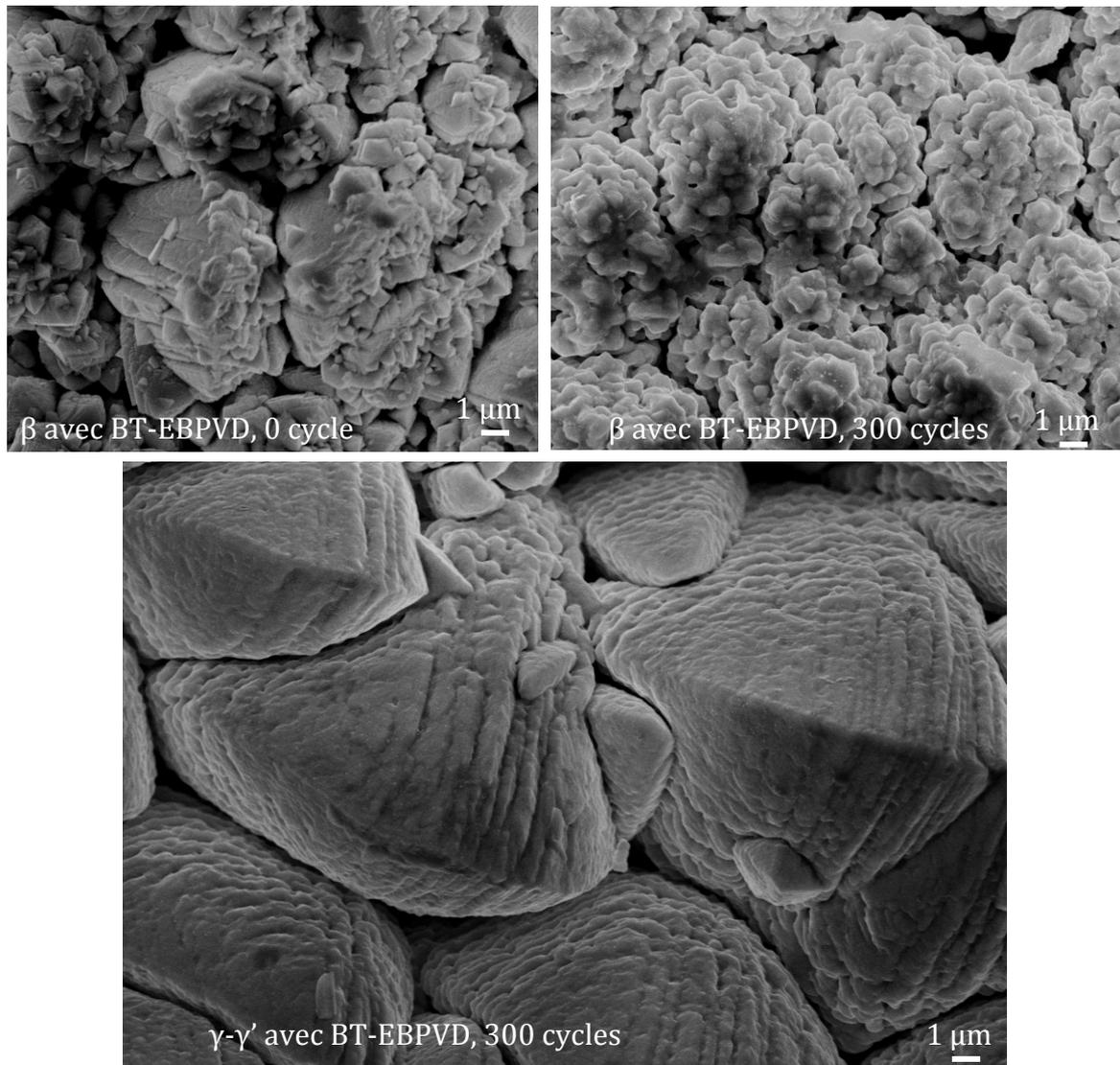


figure XIX-4: Microstructure des barrières thermiques EBPVD, vues de dessus MEB-mode SE

Les sommets de colonnes sont bien observables pour l'échantillon $\gamma-\gamma'$, avec une taille de colonne de l'ordre de 20 μm tandis que les deux échantillons β ont une barrière thermique avec une microstructure de type "chou-fleur", autrement dit, des colonnes très fines de 5 μm de diamètre. Sur ces deux échantillons, les cratères sont observés en inclinant l'échantillon pour observer les colonnes de la barrière thermique, figure XIX-5.

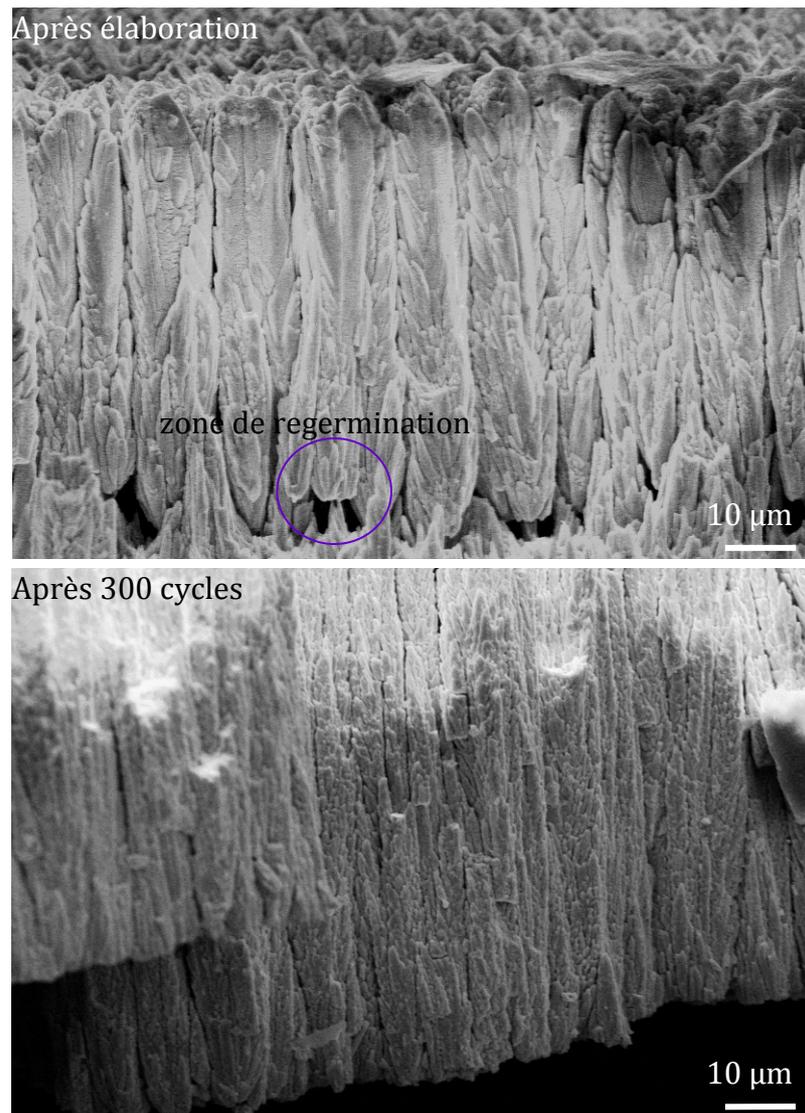


figure XIX-5: Micrographies des fractures de barrière thermique au niveau des cratères (MEB-mode SE)

Les observations des fractures de BT au niveau des cratères amènent à une deuxième constatation puisque la microstructure des colonnes laisse envisager une rupture du faisceau pendant le dépôt EBPVD. Cet incident peut arriver lorsque le vide n'est pas assez bon ou lorsqu'il y a un problème au niveau du circuit de refroidissement par exemple. Dans ce cas le canon se coupe, pour des durées de l'ordre de quelques secondes à une minute, ce qui entraîne une chute de la température. Au moment de la reprise du dépôt il peut y avoir germination de nouvelles colonnes ce qui entraîne une zone plus faible ou va se localiser la rupture. Cette zone est particulièrement visible sur l'échantillon non cyclé. Il n'existe pas de données publiées sur l'influence de ces microstructures sur la tenue au cyclage thermique mais l'ensemble des échantillons avec une sous couche β -(Ni,Pt)Al ont reçues une barrière thermique avec la microstructure en « chou-fleur » et il est possible que ces problèmes de microstructure aient diminué la résistance des échantillons au cyclage thermique.

En conclusion, le test LASAT montre des résultats cohérents et exploitables sur les échantillons avec des sous couches β et γ - γ' puisque la taille des dômes augmente avec l'énergie du laser, jusqu'à l'écaillage de la zircone. Pour les échantillons avec une

sous couche $\gamma\text{-}\gamma'$ réalisés par SPS, l'écaillage n'est pas obtenu, même à la plus forte puissance. Ils offrent une meilleure résistance au centre et présentent un dôme plus petit que les systèmes avec une sous-couche β , alors que c'est le test de plus grande énergie. Cette observation est faite à la fois pour les pions recouverts d'EBPVD ou d'une barrière thermique SPS. D'autre part, le système entièrement réalisé par SPS aurait une adhérence accrue par rapport aux autres systèmes testés puisque l'essai LASAT ne crée pas de dôme. Ce résultat doit être consolidé, et vérifié, à la lumière de caractérisations supplémentaires, pour s'assurer que ce n'est pas dû à la microstructure de la barrière thermique. En effet, il est envisageable que dans le cas des chocs à forte énergie sur une barrière thermique SPS, une fissure se produise quand même entre la zircone et la sous-couche, mais que l'état mécanique au sein de la zircone SPS ne soit pas suffisant pour générer le phénomène de "buckling". Des observations métallographiques en coupe sont donc nécessaires.

B Cyclage thermique à 1100°C des compositions cible s, avec barrière thermique SPS

Suite aux cyclages de systèmes TBC entièrement réalisés par SPS, un écaillage des bords a été observé. Lors du cyclage d'échantillons qui avaient été préalablement coupés à la micro-tronçonneuse, le bord coupé ne présentait pas d'écaillage alors qu'au niveau thermomécanique les conditions sont les mêmes que pour le bord initial de l'échantillon, figure XIX-6.



figure XIX-6: Photographie d'un échantillon après 500 cycles à 1100°C

Suite à ces constatations, l'hypothèse selon laquelle le chanfrein pouvait interférer négativement sur la tenue de la barrière thermique SPS a été faite. Ainsi pour éviter ce problème de chanfrein, la dernière série d'échantillons TBC, entièrement réalisée par SPS, a été faite sur des substrats d'AM1 dont les chanfreins avaient été rognés. Ce choix n'a pas été judicieux puisque certains des échantillons ainsi élaborés présentent des défauts d'élaboration de la barrière thermique sur les bords. Ainsi, dans la figure XIX-7, qui présente la tenue en cyclage thermique de la barrière thermique SPS, certains échantillons ont une surface revêtue différente de 100% dès le début du cyclage.

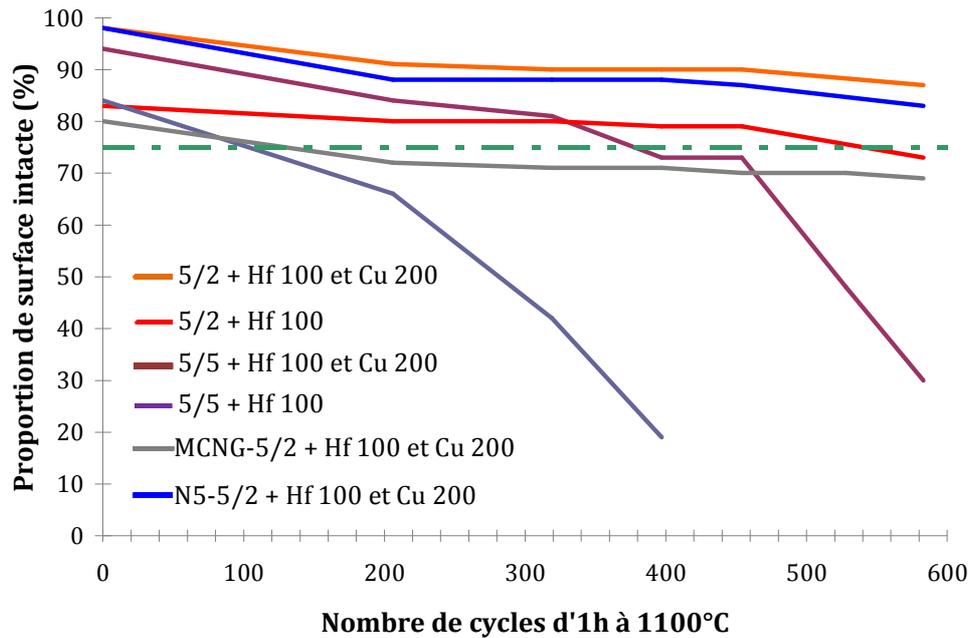


figure XIX-7 : Tenue des systèmes barrière thermique SPS lors du cyclage thermique à 1100°C

Suite à ce problème d'élaboration il apparaît que 75 % des échantillons ont déjà atteint la limite usuelle des 25 % d'écaillage indiquant la fin de la durée de vie pour les systèmes EBPVD après 600 cycles. Cependant ce résultat provient du problème d'élaboration sur les bords des échantillons plutôt que d'un phénomène d'écaillage lié au vieillissement des matériaux. Le critère de durée de vie est dans ce cas limitatif. Une analyse uniquement de la zone centrale serait sûrement plus juste car elle caractérisait mieux la tenue du revêtement indépendamment des problèmes d'élaboration et serait donc plus comparable aux revêtements élaborés autrement que par SPS.

Ces essais sont encore en cours lors de la rédaction de ce document. Les résultats préliminaires semblent indiquer un meilleur comportement des échantillons 5/2.

C Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles s, avec barrière thermique EBPVD

La tenue de la barrière thermique EBPVD, suivie par analyse d'images, est présentée dans la figure suivante.

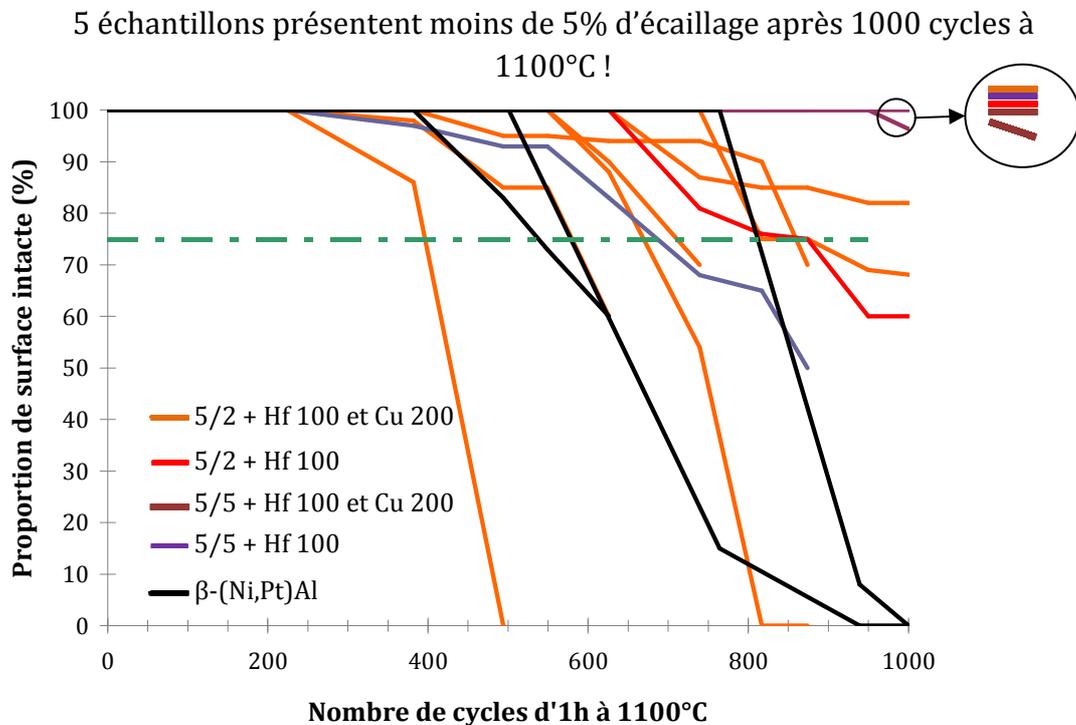


figure XIX-8: Tenue de la barrière thermique EBPVD lors du cyclage thermique à 1100°C

Un écaillage est observé à partir des bords pour pratiquement tous les échantillons γ - γ' SPS, donc revêtus sur une seule face. Cela indiquerait que le chanfrein ne remplit pas complètement son rôle, et n'empêche pas que l'écaillage rapide de la barrière thermique déposée sur l'AM1 nu des bords de l'échantillon interfère sur la tenue de la barrière thermique déposée sur la surface revêtue. Dans certains cas l'influence de l'écaillage des bords est anodin, et l'analyse d'images des surfaces revêtues révèlent des barrières thermiques intactes à 95%, comme sur la figure XIX-9, mais pour d'autres échantillons un écaillage de 20% de la surface est observé, alors que la sous couche est encore aluminiforme puisque la surface fraîchement écaillée reste grise durant la suite du cyclage thermique, preuve de la présence d'alumine. En effet les échantillons s'écaillant en « fin de vie chimique » sont très rapidement vert, sur de l'AM1.

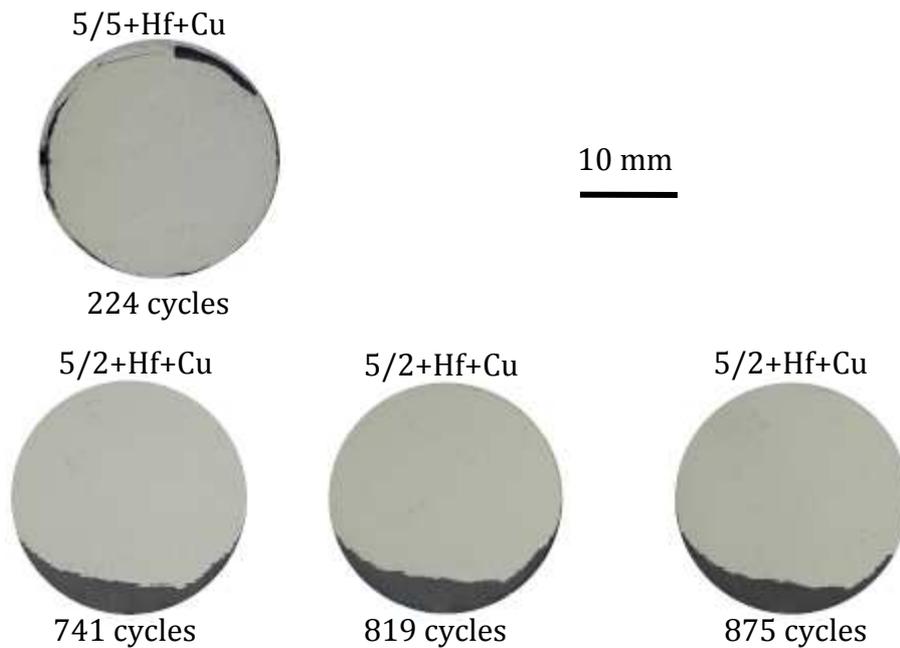


figure XIX-9: Photographies d'un échantillon 5/5 dopé au hafnium et au cuivre après 224 cycles et frise chronologique sur un échantillon 5/2 dopé cuivre et hafnium

Ce phénomène n'avait pas été observé sur les échantillons précédents. La seule différence de procédure lors de ces deux élaborations a eu lieu lors du sablage des échantillons. En effet, lors du premier dépôt EBPVD les échantillons ont été soudés sur le porte échantillon après le sablage tandis que lors du second les échantillons étaient déjà soudés lors du sablage. Ainsi le sablage des bords a peut-être été plus léger puisque dans ce cas il peut y avoir un phénomène d'ombrage des échantillons les uns sur les autres. De plus la manipulation du porte-échantillon étant moins aisée que pour un échantillon unique, il est possible que le sablage des bords ait été moins homogène. à partir de la fin de vie, déclarée pour un écaillage atteignant 25% de la surface, il est possible de calculer une durée de vie moyenne pour chaque type d'échantillon. Les durées de vie moyenne des échantillons élaborés avec une barrière thermique EBPVD sont reportées dans le tableau suivant.

substrat	Éléments réactifs	Ajouts d'Al et de Pt	Nombre d'échantillons	DDV moyenne
	épaisseur en nm	épaisseur en μm		(cycles d'1h)
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	8	>780*
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 2	2	>967*
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 5	2	>870*
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 5	2	>1059*

figure XIX-10: Durées de vie moyenne des échantillons γ - γ' élaborés par SPS avec une BT EBPVD
* des échantillons n'ont toujours pas atteint la fin de vie, les durées de vie sont donc minimisées

Pour comparaison la moyenne obtenu à partir des échantillons β cyclés dans cette étude est de 650 cycles. Ainsi l'ensemble des échantillons γ - γ' présentent une durée de vie significativement améliorée par rapport à l'échantillon industriel. En effet, pour tous les

types de γ - γ' réalisés certains échantillons n'ont pas atteint les 25% d'écaillage indiquant la fin de vie. Les valeurs du tableau VIII-10 sont donc minimisées.

Bien sûr, plus d'élaboration d'échantillons identiques seraient nécessaires pour certaines compositions afin de réduire les incertitudes autour de ces valeurs. Cependant, les 8 échantillons de composition 5/2 dopés au hafnium et au cuivre permettent d'obtenir une valeur robuste de durée de vie d'au moins 780 cycles. Malheureusement la série d'échantillons ayant conduits à cette durée de vie contient un échantillon qui s'est écaillé après seulement 400 cycles. Le recuit de diffusion trop long pour les sous couches 5/2 a diminué la durée de vie puisque le réservoir d'aluminium après dépôt de barrière thermique est moindre et la quantité d'éléments réactifs incorporés dans l'alumine est perdue lors du sablage. Ce résultat est donc minimisé et la durée de vie pourrait encore être augmentée par une meilleure élaboration.

Les revêtements riches en aluminium, obtenus avec la composition cible 5/5 présente d'excellentes durées de vie. En effet, sans tenir compte des dopages au cuivre, il apparaît que 3 des 4 échantillons 5/5 ne sont toujours pas écaillés après 1060 cycles.

Au vue des durées de vie des autres compositions, l'ajout de cuivre n'améliore pas le comportement en oxydation. Cet élément n'a donc de valeur que pour l'élaboration.

Ces compositions cibles permettent de conclure sur les meilleures performances d'un revêtement initialement γ' qui devient rapidement γ - γ' en cyclage. Les deux compositions permettent d'augmenter la durée de vie moyenne en comparaison du système standard mais la composition 5/5 semble la plus prometteuse.

Le cyclage d'échantillons TBC entièrement SPS, ainsi que les premiers résultats suite à l'essai LASAT, montrent que la barrière thermique élaborée par SPS peut s'avérer un concurrent des barrières thermiques classiques.

Liste des figures du chapitre 4

<i>figure I-1 : Coupes transverses d'échantillons après cyclage thermique (1000 cycles à 1150°C) a) $\gamma-\gamma'$ et b) β en microscopie optique [Haynes '09] c) échantillon $\gamma-\gamma'$ SPS (1000 cycles à 1100°C) MEB-mode BSE.....</i>	<i>138</i>
<i>figure II-1 : Grandes faces d'un échantillon recouvert de 5 μm de platine sur toutes ces faces, élaboré par SPS</i>	<i>139</i>
<i>figure II-2 : Echantillon 3D après ATG à 1100°C sous air synthétique pendant 100h.....</i>	<i>139</i>
<i>figure II-3 : Courbes de prise de masse (100h sous flux d'air synthétique) de l'échantillon 5/0 recouvert sur toutes les faces et d'un pion d'AM1 nu, et extrapolation des cinétiques d'oxydation entre 100 et 250h</i>	<i>140</i>
<i>figure II-4 : Evolution du k_p calculé à partir de l'épaisseur pour différents temps d'oxydation [Boidot '10b].....</i>	<i>141</i>
<i>figure III-1 : Suivi de l'écaillage d'une barrière thermique SPS (René N5/Pt 5 μm/Al 2 μm/TZ8Y) lors d'un essai de cyclage thermique à 1100°C (1h à 1100°C, 15 min de refroidissement à 25°C -cf chapitre 2).....</i>	<i>142</i>
<i>figure III-2 : Détail de la progression de l'écaillage (MEB mode BSE en vide partiel)</i>	<i>143</i>
<i>figure IV-1 : Cinétiques d'oxydation pour certains systèmes TBC complets élaborés par SPS (alumine α- [Brumm '92]).....</i>	<i>144</i>
<i>figure IV-2 : Evolution du TGO pendant le cyclage d'un échantillon 2/0 dopé avec 60 nm de hafnium</i>	<i>145</i>
<i>figure IV-3 : a) et c) Images en coupe transverse d'un échantillon 4/0 , b) et d) d'un échantillon 6/0 après 300 et 1000 cycles d'1h à 1100°C (MEB mode BSE)</i>	<i>146</i>
<i>figure IV-4 : TGO d'un échantillon 6/2-A après 1000 cycles d'une heure à 1100°C (MEB mode SE).....</i>	<i>147</i>
<i>figure IV-5 : Suivi de l'adhérence des barrières thermiques pendant l'essai de cyclage à 1100°C, les échantillons A-i ont des sous couches $\gamma-\gamma'$, les B-i ont des sous couches β.....</i>	<i>149</i>
<i>figure IV-6 : Microstructure de la sous couche β-(Ni,Pt)Al après 1000 cycles d'une heure à 1100°C</i>	<i>150</i>
<i>figure IV-7 : Evolution du Ra pendant le cyclage thermique de différentes sous-couches $\gamma-\gamma'$ et β sur le même superalliage AM1</i>	<i>150</i>
<i>figure IV-8 : Image en coupe transverse de l'échantillon A-2 après 1000 cycles, les flèches pointent certains « pegs » (MEB mode BSE).....</i>	<i>151</i>
<i>figure IV-9 : Carte de performance des systèmes barrière thermique avec sous-couche $\gamma-\gamma'$. Les systèmes présentant le moins de platine et d'aluminium résiduels sous le TGO sont sujets à l'écaillage de la barrière thermique. « DTS = DeskTop Spalling ».</i>	<i>152</i>
<i>figure IV-10 : Concentration résiduelle en aluminium en fonction de l'épaisseur de platine de l'empilement SPS.....</i>	<i>153</i>
<i>figure V-1 : Localisation de l'argent dans les échantillons a) 4/2 et b) 6/0-B.....</i>	<i>155</i>
<i>figure V-2 :TGO après 500 cycles en fonction du dopage en éléments réactifs (MEB mode BSE).....</i>	<i>158</i>
<i>figure V-3 : Constantes cinétique d'oxydation k_p en fonction des taux de dopage en éléments réactifs.....</i>	<i>159</i>
<i>figure V-4 : carte $p-k_p$ déterminée pour les échantillons $\gamma-\gamma'$ oxydés à 1150°C [Gleeson '04].....</i>	<i>160</i>
<i>figure V-5 : Oxydes de hafnium localisés dans la sous couche 5/2 dopée au hafnium et cyclée 500 cycles. a) MET champ clair, b) cliché de diffraction SAED.....</i>	<i>161</i>
<i>figure V-6 : Pegs d'oxyde de hafnium à l'interface sous couche/TGO après 500 cycles à 1100°C a) MET champ clair b) cliché de diffraction électronique (SAED) indexé à partir de la maille de HfO_2.....</i>	<i>161</i>
<i>figure V-7 : TGO de l'échantillon Y 100 après 500 cycles à 1100°C (alumine α).....</i>	<i>162</i>
<i>figure V-8 : Précipités riches en yttrium localisés aux joints de grains de l'alumine</i>	<i>163</i>
<i>figure VI-1 : Carbure ou nitrure de titane à l'interface métal-oxyde de l'échantillon AM1+ Hf, Y, Au , Ag/ Pt 8 μm/ Al 4 μm/TZ8Y après 1000 cycles à 1100°C a) image MET en champ clair b) cliché de diffraction électronique (SAED). Indexation à partir de la phase cubique TiC ou TiN.....</i>	<i>165</i>
<i>figure VI-2 : Oxysulfure d'yttrium décelé proche de la surface d'un échantillon cyclé 1000h.....</i>	<i>166</i>
<i>figure VI-3 : Vue en coupe d'un revêtement 5/2 sur un substrat de N5 après 2000 cycles à 1100°C.....</i>	<i>166</i>
<i>figure VI-4 : Microstructure du TGO développé sur un substrat de N5 revêtu d'une sous couche 5/2 après 2000 cycles de 1h à 1100°C.....</i>	<i>167</i>
<i>figure VII-1 : Echantillons 10/10 avec ou sans cuivre après SPS et après 56 cycles à 1100°C.....</i>	<i>169</i>
<i>figure VIII-1 : Schéma de principe de l'essai LASAT.....</i>	<i>171</i>

<i>figure VIII-2: Macrographies des échantillons avant l'essai LASAT</i>	<i>172</i>
<i>figure VIII-3: Macrographies des échantillons après l'essai LASAT</i>	<i>173</i>
<i>figure VIII-4: Microstructure des barrières thermiques EBPVD, vues de dessus MEB-mode SE.....</i>	<i>174</i>
<i>figure VIII-5: Micrographies des fractures de barrière thermique au niveau des cratères (MEB-mode SE) ...</i>	<i>175</i>
<i>figure VIII-6: Photographie d'un échantillon après 500 cycles à 1100°C.....</i>	<i>176</i>
<i>figure VIII-7 : Tenue des systèmes barrière thermique SPS lors du cyclage thermique à 1100°C.....</i>	<i>177</i>
<i>figure VIII-8: Tenue de la barrière thermique EBPVD lors du cyclage thermique à 1100°C.....</i>	<i>178</i>
<i>figure VIII-9: Photographies d'un échantillon 5/5 dopé au hafnium et au cuivre après 224 cycles et frise chronologique sur un échantillon 5/2 dopé cuivre et hafnium.....</i>	<i>179</i>
<i>figure VIII-10: Durées de vie moyenne des échantillons γ-γ' élaborés par SPS avec une BT EBPVD</i>	<i>* des</i>
<i>échantillons n'ont toujours pas atteint la fin de vie, les durées de vie sont donc minimisées.....</i>	<i>179</i>

Liste des tableaux du chapitre 4

<i>tableau IV-1 : Compositions des systèmes TBC SPS cyclés 1000*1h à 1100°C.....</i>	<i>144</i>
<i>tableau IV-2 : Compositions des échantillons élaborés avec une sous couche SPS et une barrière thermique EBPVD</i>	<i>148</i>
<i>tableau IV-3 : Paramètres utilisés pour le calcul de la concentration minimum en aluminium permettant la croissance de la couche d'alumine α à 1100°C dans gamma.</i>	<i>154</i>
<i>tableau IV-4 : Récapitulatif des grandeurs mesurées sur les échantillons de la partie IV.B. k_p mesuré à partir de l'épaisseur finale du TGO. R_a mesuré à partir de coupe observée au MEB (cf chapitre 2).....</i>	<i>154</i>
<i>tableau V-1 : Echantillons 5/2 dopés avec du hafnium, de l'yttrium ou du zirconium</i>	<i>156</i>
<i>tableau VIII-1 : Echantillons élaborés à partir des compositions cibles</i>	<i>170</i>

Conclusions et perspectives

Les conclusions de cette étude sont très prometteuses. D'un point de vue élaboration, il est acquis que le SPS s'avère, à l'échelle du laboratoire, un outil très précieux permettant de cibler rapidement les zones d'intérêt lors d'une étude de composition. D'un point de vue industriel, le SPS peut devenir le moyen d'élaboration unique, remplaçant l'ensemble des étapes utilisées aujourd'hui pour faire un système TBC : bain d'électrodéposition de platine, four de traitement thermique, procédé d'aluminisation et appareil de dépôt d'EBPVD. Mais pour accomplir cette révolution, les verrous sont encore nombreux. En effet, des travaux de la littérature montrent des frittés de formes complexes et cette étude complète ces résultats en présentant un échantillon parallépipédique revêtu d'une couche de liaison sur toutes les faces. La réalisation d'une sous couche sur une aube de turbine semble donc un objectif atteignable. La bonne tenue en cyclage thermique de la barrière thermique SPS mérite que ces difficultés d'élaboration soient étudiées.

Grâce à l'utilisation du SPS, le développement, de manière reproductible, d'échantillons de compositions contrôlées avec des niveaux de soufre et de carbone extrêmement faibles a été réalisé. En effet les quantités de matières introduites sont directement données par l'épaisseur des feuilles métalliques ajoutées. Les essais menés dans ce travail, et lors de la thèse précédente [Boidot '10a], ont conduit à la formation de nombreuses phases de l'équilibre ternaire Ni-Al-Pt. Ces travaux préliminaires ont permis de déterminer les ajouts métalliques nécessaires pour obtenir deux compositions cibles. Le choix de ces compositions, exclusivement γ' avant cyclage, repose sur deux idées différentes pour obtenir le revêtement le plus performant : une composition qui dissout le plus d'éléments réactifs possibles grâce à un taux de platine important et une seconde composition de γ' comprenant moins de platine mais dont le taux en aluminium est plus important sans toutefois précipiter la phase β . Pour encore augmenter la concentration en aluminium, puisque la durée de vie du système TBC lui est directement liée, ces deux sous couches ont été dopées avec des éléments métalliques (or, argent et cuivre). Contrairement à ce qui était espéré, ces essais n'ont pas conduit à une augmentation de la teneur en aluminium, toutefois il a été mis en évidence que leur introduction conduisait à un effet bénéfique pour l'élaboration de la sous-couche. En effet ces éléments accélèrent le processus initial de diffusion dans le SPS. Les temps d'élaboration sont donc raccourcis et limitent, dans le cas d'ajouts combinés de platine et d'aluminium, la formation de la phase PtAl_2 , fragile.

Concernant les analyses de pollutions générées par l'usage du SPS ou des matériaux utilisés, des techniques d'analyse extrêmement sensibles, SDL et sonde atomique tomographique, ont été sollicitées pour mesurer les pollutions en carbone et en soufre. Ces concentrations se sont avérées très faibles, surtout quand un système barrière thermique complet est réalisé par SPS. Dans ce cas, la barrière thermique joue

aussi le rôle de barrière contre les pollutions et permet d'avoir un revêtement présentant une concentration très faible en carbone et un taux de soufre inférieur à la dizaine de ppm. L'analyse à la sonde atomique a aussi permis de compléter les pointés en microsonde et confirme la répartition homogène des éléments réactifs. Ainsi le dopage de la sous couche à partir de films minces déposés sur le substrat est effectif. L'oxydation des films minces entre le moment du dépôt et la réalisation de la sous couche est extrêmement faible et peut être encore réduit en choisissant l'ordre des dépôts afin que le dernier dépôt soit l'élément métallique le plus noble.

Le cyclage thermique de ces échantillons a montré le caractère protecteur des sous couches γ - γ' élaborés par SPS. En effet, les échantillons sont exclusivement alumino-formeurs, dès les premiers instants du cyclage thermique et parfois même déjà en sortie de SPS. Les constantes cinétiques d'oxydation sont très proches de celle de l'alumine α mesurée par thermogravimétrie pour du NiAl pur. Ces valeurs sont obtenues à partir de quelques mesures ponctuelles d'épaisseur d'oxydes et sont donc peu précises comparées à des essais de thermogravimétrie. Cependant comme ces mesures d'épaisseur d'oxyde intègrent la partie transitoire de l'oxydation, les k_p ainsi déterminés sont surestimés par rapport au k_p « vrai » de l'alumine se formant suite à ce régime transitoire. Ceci permet d'expliquer que les k_p des échantillons dopés en éléments réactifs soient proches de la valeur du k_p de l'alumine α . En effet l'ajout d'élément réactif, ainsi que l'ajout de platine augmentent la durée et l'amplitude du régime transitoire. De plus, dans la littérature, les diminutions de k_p observées restent toujours proches de la valeur de l'alumine α croissant sur du NiAl. Néanmoins la méthode choisie de mesure d'épaisseur a permis de comparer les échantillons entre eux et ainsi de définir les compositions ayant le meilleur comportement en oxydation cyclique, ce qui reste le test d'oxydation le plus proche des conditions réelles de sollicitation.

Les essais de cyclage thermique mettent en évidence l'importance de la quantité de platine initialement introduite. Plus l'ajout de platine est grand plus la durée de vie est élevée, ceci étant vrai au moins dans la gamme d'épaisseur étudiée, à savoir entre 2 et 10 μm de platine. Cette constatation se heurte à une réalité économique et il n'est pas sûr que le gain de durée de vie entraîné par l'ajout de 10 μm de platine au lieu de 7 μm soit rentable au vu de l'augmentation du coût matière. Par contre certaines sous-couches obtenues avec des épaisseurs de platine plus faibles que le système standard ont surpassées la durée de vie du système standard. Notamment les sous couches 5/2 et 5/5 qui présentent des durées de vie en cyclage thermique intéressantes, au moins égales à 780 cycles (essai toujours en cours). Ces durées de vie sont aussi conditionnées par l'ajout d'aluminium. En effet, la fin de vie des systèmes γ - γ' étant une fin de vie chimique, l'ajout d'une quantité d'aluminium, même faible, améliore la durée de vie, même si ces ajouts peuvent paraître anodins par rapport à la quantité d'aluminium (réservoir) contenue dans le superalliage.

Pour maximiser la durée de vie des systèmes barrières thermiques élaborés, des dopages en éléments réactifs ont été réalisés. L'élément réactif le plus efficace semble

être le hafnium puisqu'il réduit la cinétique d'oxydation d'un facteur 2 pour une épaisseur de film mince de 100 nm. L'yttrium a lui un effet négatif sur la cinétique de croissance du TGO. Par contre c'est le seul élément réactif testé, pour lequel un précipité bloquant une pollution a été identifié. Ce précipité est un oxysulfure d'yttrium de formule Y_2OS_2 . Le zirconium n'a pas influencé de manière notable le comportement de systèmes TBC mais une quantité bien plus faible d'échantillons a été réalisée avec cet élément. Les essais de dopage combiné avec hafnium et yttrium n'ont pas non plus apportés de résultats démontrant une synergie positive entre ces deux éléments.

Ces travaux ouvrent des perspectives pour encore améliorer la tenue en cyclage thermique des systèmes barrières thermiques. Concernant l'élaboration, le SPS n'est pas encore un moyen de fabrication utilisé par les industriels. Un travail de transfert est donc nécessaire pour obtenir des revêtements identiques par d'autres moyens d'élaboration. Concernant les compositions, il est apparu au cours de ce travail que la formation de phase α -NiPt₂Al dans la barrière thermique n'était pas dommageable pour le système barrière thermique. Cette phase présente des taux d'aluminium et de platine supérieurs à ceux de la phase γ' . Si la transformation de α en γ' n'induit pas de variation de volume, comme cela a été remarqué dans ce travail, l'élaboration de revêtement α serait un alternative pour encore augmenter la durée de vie des systèmes barrière thermique. Concernant l'ajout d'éléments réactifs, cette étude préconise l'utilisation du hafnium seul, à condition d'utiliser des superalliages à bas niveau de soufre. Par contre, le dopage de la sous couche n'apparaît pas comme le moyen d'ajouts le plus probant. En effet les dépôts de films minces demandent des transferts sous argon ainsi qu'un stockage et une préparation en boîte à gants, ce qui est contraignant. Une solution bien plus simple serait d'intégrer directement l'élément réactif dans le superalliage. Cette étude a utilisé des substrats issus d'une coulée d'AM1 présentant un taux de hafnium augmenté. Cependant, dans le même temps, le taux de carbone a augmenté lui aussi. Il faudrait donc que les superalliages intègrent une quantité de hafnium supérieure pour pouvoir empêcher la ségrégation du carbone mais aussi influencer positivement la cinétique de croissance du TGO. Ainsi la concentration de hafnium doit être calculée en suivant le même raisonnement que celui utilisé par Smialek lors de l'élaboration de sa carte d'adhérence. Il faut donc que la concentration en hafnium soit suffisante pour que la quantité de hafnium contenue dans l'épaisseur de la pièce soit équivalente à la quantité de carbone présente augmentée de la quantité contenue dans un film mince de 100 nm de hafnium métallique. Ceci est entièrement corroboré par les résultats obtenus sur un substrat de N5. En effet sur ce substrat un système TBC avec revêtement γ - γ' (5/2) sans aucun élément réactif a tenu 2000 cycles en présentant une surface centrale non écaillée de 40 %. Pour rappel, les différences majeures entre le N5 et l'AM1 sont l'absence de titane et la présence de rhénium (3 % pds) dans le N5 et un taux de hafnium 4 fois supérieur à celui de l'AM1 utilisé dans cette étude.

Annexe : stabilité des sulfures et des carbures

Les graphiques présentés dans cette annexe donnent un aperçu de la stabilité des sulfures, figure 11, et des carbures, figure 12, pour les différents éléments présents dans le système AM1 et éléments réactifs. Les valeurs sont normalisées pour 1 mol respectivement de soufre ou de carbone ce qui permet de prédire quel élément aura la plus grande probabilité de former un sulfure ou un carbure. Le classement des sulfures ou des carbures les plus stables n'est cependant pas forcément représentatif du système barrière thermique. En effet, les énergies libres de formation, obtenues à partir de la base de données HSC 7.0, sont calculées pour les éléments purs et ne tiennent donc pas du tout compte de la chimie du revêtement.

Pour certains éléments, plusieurs composés peuvent être stables. Par exemple Zr_2S_3 , ZrS_3 et ZrS_2 sont stables sur l'intervalle de température 0-1100°C. Dans ce cas seul le plus stable est reporté sur le graphique. Au cours de l'étude, il est apparu que cette base de données contenait peu de composés ternaires tels que les oxysulfures.

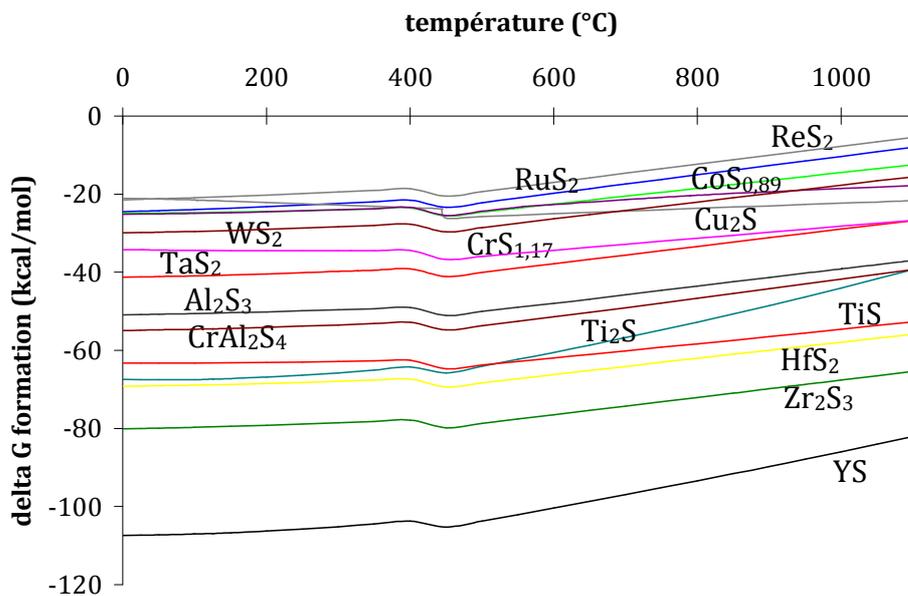


figure 11 : diagramme d'Ellingham de stabilité des sulfures

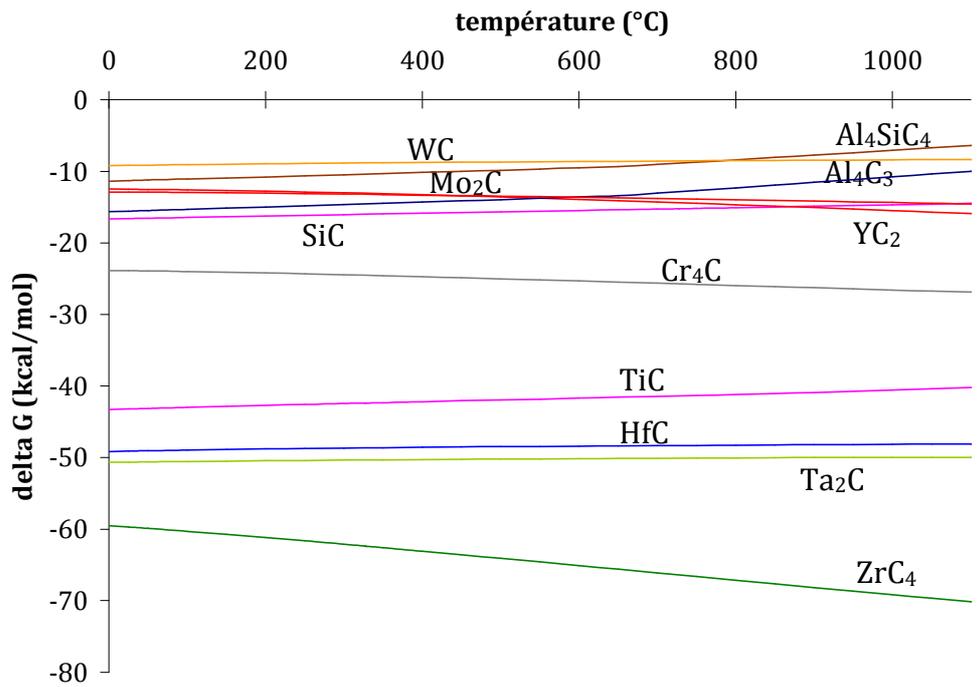


figure 12 : diagramme d'Ellingham de stabilité des carbures

Annexe :liste des communications

LISTE DES PUBLICATIONS

D. Monceau, D. Oquab, C. Estournes, M., S. Selezneff, Y. Thebault, Y. Cadoret, Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 771-778

D. Monceau, D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, N. Ratel-Ramond, Materials Science Forum, 654-656 (2010) 1826-1831

M. Boidot, S. Selezneff, D. Monceau, D. Oquab, C. Estournès, Surface and Coatings Technology, 205 (2010) 1245-1249

S. Selezneff, M. Boidot, J. Hugot, D. Oquab, C. Estournès, D. Monceau, Surface and Coatings Technology, in press (2011)

DEMANDE DE BREVET

« PIECE COMPORTANT UN REVETEMENT SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE EN SUPERALLIAGE, LE REVETEMENT COMPRENANT UNE SOUS-COUCHE METALLIQUE »
numéro de dépôt: 11 53678, date de dépôt: 29 avril 2011

ORAUX DANS DES CONFERENCES

MATERIAUX 2010 (conférence nationale)-Nantes (France)
« Développement et caractérisation en oxydation cyclique de revêtements γ - γ' riches en platine élaborés par Spark Plasma Sintering pour la protection de superalliages à base de nickel »

ICMCTF 2011 -conférence internationale- San Diego (USA)
“Thermal cycling behavior of EBPVD TBC systems deposited on doped Pt-rich γ - γ' bond coatings made by Spark Plasma Sintering (SPS)”

WORKSHOP SPS 2011-conférence internationale- Capbreton (France)
“Fast development of new compositions of Pt rich γ - γ' coatings for superalloys”

POSTERS

Gordon research conference 2009

Journées DGA 2011

Gordon research conference 2011

Références bibliographiques

- Abikchi, M., A. Vande Put and D. Monceau (2010). unpublished results. Bartholdi program.
- Amouyal, Y. and D. N. Seidman (2011). "The role of hafnium in the formation of misoriented defects in Ni-based superalloys: An atom-probe tomographic study." Acta Materialia **59**(9): 3321-3333.
- Angenete, J. and K. Stiller (2001). "Comparision of inward and outward grown Pt modified aluminide diffusion coating on a Ni based single crystal superalloy." Surface and Coatings Technology **150**: 107-118.
- Anselmi-Tamburini, U., J. E. Garay and Z. A. Munir (2005). "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III. Current effect on reactivity." Materials Science and Engineering: A **407**(1-2): 24-30.
- Bacos, M. P. and P. josso (2009). Process for protecting the surface of a substrate of intermetallic alloy with a titanium aluminide base against corrosion. **A1**.
- Balint, D. S. and J. W. Hutchinson (2005). "An analytical model of rumpling in thermal barrier coatings." Journal of the Mechanics and Physics of Solids **53**(4): 949-973.
- Balint, D. S., T. Xu, J. W. Hutchinson and A. G. Evans (2006). "Influence of bond coat thickness on the cyclic rumpling of thermally grown oxides." Acta Materialia **54**(7): 1815-1820.
- Bandyopadhyay, J. and K. P. Gupta (1977). "Low-Temperature Lattice-Parameter of Nickel and Some Nickel-Cobalt Alloys and Gruneisen Parameter of Nickel." Cryogenics **17**(6): 345-347.
- Bansal, G. K. and A. H. Heuer (1972). "On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO₂)--I. Metallographic evidence." Acta Metallurgica **20**(11): 1281-1289.
- Barret, C. A. (1976). COREST. Cleaveland, NASA Lewis Research Center.
- Barrett, C. A. (1988). "Effect of 0.1 at-Percent Zirconium on the Cyclic Oxidation Resistance of Beta-NiAl." Oxidation of Metals **30**(5-6): 361-390.
- Basu, B., T. Venkateswaran and D. Y. Kim (2006). "Microstructure and properties of spark plasma-sintered ZrO₂-ZrB₂ nanoceramic composites." Journal of the American Ceramic Society **89**(8): 2405-2412.
- Beele, W., G. Marijnissen and A. van Lieshout (1999). "The evolution of thermal barrier coatings -- status and upcoming solutions for today's key issues." Surface and Coatings Technology **120-121**: 61-67.
- Belloso, A., F. D. Monteverde and D. Sciti (2006). "Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering." International Journal of Applied Ceramic Technology **3**(1): 32-40.
- Bencze, L., D. D. Raj, D. Kath, W. A. Oates, L. Singheiser and K. Hilpert (2004). "Thermodynamic properties and diffusion thermodynamic factors in B₂-NiAl." Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science **35**(5): 867-876.
- Bennett, I. J. and W. G. Sloof (2006). Modelling the influence of reactive elements on the work of adhesion between a thermally grown oxide and a bond coat alloy. Materials and Corrosion. **57**: 223-229.
- Bhan, S. and H. Kudielka (1978). "Ordered Bcc-Phases at High-Temperatures in Alloys of Transition-Metals and B-Subgroup Elements." Zeitschrift Fur Metallkunde **69**(5): 333-336.
- Binary alloy phases diagram, ASM.

- Birks, N., G. H. Meier and F. S. Pettit (2006). Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals, Cambridge University Press.
- Bloxam, A. G. (1906a). Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof. GB. **Brevet GB 27002**.
- Bloxam, A. G. (1906b). Improved manufacture of filaments of tungsten or molybdenum for electric incandescence lamps. GB. **Brevet GB 9020**.
- Boidot, M. (2008). Rapport d'expertise des échantillons de Brian Gleeson, CIRIMAT/SNECMA. **2008**
- Boidot, M., S. Selezneff, D. Oquab, C. Estournès and D. Monceau (2009a). Elaboration par Spark Plasma Sintering (SPS) de revêtements NiAl enrichis en Pt et Al sur un superalliage à base de Ni (AM1).
- Développement de nouvelles compositions avec ajouts de Hf, Y, Si, Au, Ag, Cu., Snecma-CIRIMAT (confidentiel).
- Boidot, M., Y. Cadoret, C. Estournès, D. Monceau and D. Oquab (2009b). Revêtement nouvelle génération à durée de vie améliorée pour protection superalliage haute température et système barrière thermique. CNRS-SNECMA. France. **Brevet FR0958409**.
- Boidot, M. (2010a). Elaboration de revêtements Gamma - Gamma Prime et de systèmes barrière thermique par Spark Plasma Sintering. Tenue au cyclage thermique et propriétés d'usage. INPT. Toulouse
- Boidot, M., S. Selezneff, D. Monceau, D. Oquab and C. Estournès (2010b). Proto-TGO formation in TBC systems fabricated by spark plasma sintering. Surface and Coatings Technology. **205**: 1245-1249.
- Borovski, I., I. Marchuko and Y. E. Ugaste (1967). "Local X-Ray Spectroanalysis of Mutual Diffusion in Binary Systems Forming a Continuous Series of Solid Solutions .2. Systems Fe-Ni Ni-Co Ni-Pt and Co-Pt." Physics of Metals and Metallography-Ussr **24**(3): 51-&.
- Bouchet, R. and R. Mevrel (2003). "Calculating the composition-dependent diffusivity matrix along a diffusion path in ternary systems. Application to beta-(Ni,Pt)Al." Calphad **27**: 295-303.
- Boudias, C. and D. Monceau (1989). CaRIne crystallography. <http://www.materials-science-software.com/>.
- Bouhanek, K., O. A. Adesanya, F. H. Stott, P. Skeldon, D. G. Lees and G. C. Wood (2001). High temperature oxidation of thermal barrier coating systems on RR3000 substrates: Pt Aluminide bond coats. Materials Science Forum. **639**: 369.
- Braue, W., P. Mechnich, K. Fritscher and L. Niewolak (2007). "Compatibility of mixed zone constituents (YAG, YAP, YCrO3) with a chromia-enriched TGO phase during the late stage of TBC lifetime." Surface and Coatings Technology **202**(4-7): 670-675.
- Brumm, M. W. and H. J. Grabke (1992). "The oxidation behaviour of NiAl - I.Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys." Corrosion Science **33**(11): 1677-1690.
- Cadoret, Y., M. P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus and S. Zanna (2004a). Effect of Pt additions on the sulfur segregation, void formation and oxide scale growth of cast nickel aluminides. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings. Zurich-Uetikon, Trans Tech Publications Ltd. **461-464**: 247-254.
- Cadoret, Y., M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus and S. Zanna (2004b). "Study of the sulfur segregation on Pt-modified Nickel Aluminides and its influence on the TBC spallation mechanism." Materials Science Forum.

- Cadoret, Y., D. Monceau, M. Bacos, P. Josso, V. Maurice and P. Marcus (2005). "Effect of platinum on the growth rate of the oxide scale formed on cast nickel aluminide intermetallic alloys." *Oxidation of Metals* **64**(3-4): 185-205.
- Carling, K. M. and E. A. Carter (2007). "Effects of segregating elements on the adhesive strength and structure of the α -Al₂O₃/ β -NiAl interface." *Acta Materialia* **55**: 2791-2803.
- Caron, P. and T. Khan (1999). "Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications." *Aerospace Science and Technology* **3**: 513-523.
- Chen, M. W., M. L. Glynn, R. T. Ott, T. C. Hufnagel and K. J. Hemker (2003a). "Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings." *Acta Materialia* **51**(14): 4279-4294.
- Chen, M. W., R. T. Ott, T. C. Hufnagel, P. K. Wright and K. J. Hemker (2003b). "Microstructural evolution of platinum modified nickel aluminide bond coat during thermal cycling." *Surface and Coatings Technology* **163-164**: 25-30.
- Choquet, P. (1987). Etude de l'oxydation à haute température de dépôts d'alliages Ni(Co)CrAl réalisés par pulvérisation cathodique. Influence des éléments d'addition Y, Hf et Zr. Université de Paris-Sud. Orsay
- Comsol (1998). Comsol multiphysics. www.comsol.com.
- Copland, E. (2005). Thermodynamic Effect of Platinum Addition to beta-NiAl: An Initial Investigation, NASA.
- Copland, E. (2007a). "Partial thermodynamic properties of gamma'-(Ni,Pt)₃Al in the Ni-Al-Pt system." *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **28**(1): 38-48.
- Copland, E. (2007b). "Solidification behavior of [gamma]'-Ni₃Al-containing alloys in the Ni-Al-O system." *Acta Materialia* **55**(14): 4853-4865.
- Crabos, F. (1996). Caractérisation, évaluation et optimisation de systèmes de barrière thermique industriels - applications aux turbines à gaz - I.N.P. Toulouse
- Davidson, J. H., A. Fredholm, T. Khan and J.-M. Théret (1985). Alliage monocristallin à matrice à base de Nickel. international patent. **A1**.
- Déneux, V., Y. Cadoret, S. Hervier and D. Monceau (2010). Effect of Water Vapor on the Spallation of Thermal Barrier Coating Systems During Laboratory Cyclic Oxidation Testing. *Oxidation of Metals*. **73**: 83-93.
- Deodeshmukh, V., N. Mu, B. Li and B. Gleeson (2006). Hot corrosion and oxidation behavior of a novel Pt+Hf-modified gamma'-Ni₃Al+gamma-Ni-based coating. *Surface & Coatings Technology*. **201**: 3836-3840.
- Deodeshmukh, V. and B. Gleeson (2007). "Evaluation of the hot corrosion resistance of commercial β -NiAl and developmental γ' -Ni₃Al+ γ -Ni-based coatings." *Surface and Coatings Technology* **202**(4-7): 643-647.
- Doychak, J., J. L. Smialek and T. E. Mitchell (1989). "Transient oxidation of single crystal beta NiAl." *Metallurgical and Materials Transactions A* **A20**(3): 499-518.
- Durand-Charre, M. (1997). *The microstructure of superalloys*, Gordon and Breach Science Publishers.
- Dutchak, Y. I. and V. G. Chekh (1981). "High-Temperature X-Ray Studies of the Lattice-Dynamics of AlCo and AlNi Compounds." *russian journal of physical chemistry, translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **55**(9): 1326-1328.
- Ellner, M., U. Kattner and B. Predel (1982). "Constitutional and Structural Studies in Aluminum-Rich Phases of the Ni-Al and Pt-Al Systems." *Journal of the Less-Common Metals* **87**(2): 305-325.
- Estournès, C. (2006). "Mise en forme des matériaux par frittage flash." *Les techniques de l'ingénieur IN-56*.

- Evans, H. E. and R. C. Lobb (1984). "Conditions For The Initiation Of Oxide-Scale Cracking and Spallation." Corrosion Science **24**(3): 209-222.
- Evans, H. E., A. T. Donaldson and T. C. Gilmour (1999). "Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel." Oxidation of Metals **52**(5/6): 379-402.
- Evans, H. E. (2011). "Oxidation failure of tbc systems: An assessment of mechanisms." Surface and Coatings Technology **In Press, Accepted Manuscript**.
- Fabre, G., V. Guipont, M. Jeandin, M. Boustie, J. P. Cuq-Lelandais, L. Berthe, A. Pasquet and J.-Y. Guedou (2011). LASer Shock Adhesion Test (LASAT) of Electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings (EB-PVD TBCs), Advanced Materials Research. **278**: 509-514.
- Fedorova, E., D. Monceau and D. Oquab (2010). Quantification of growth kinetics and adherence of oxide scales formed on Ni-based superalloys at high temperature. Corrosion Science. **52**: 3932-3942.
- Felten, E. J. and F. S. Pettit (1976). "Development, Growth and Adhesion of Al₂O₃ on Platinum-Aluminum Alloys." Oxidation of Metals **10**(3): 189-223.
- Feuerstein, A., J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage and N. Hitchman (2008). "Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems fo Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review." Journal of Thermal Spray Technology **17**(2): 199-213.
- Fisher, G., P. K. Datta, J. S. Burnell-Gray, W. Y. Chan and J. C. Soares (1998). "The effects of active element additions on the oxidation performance of a platinum aluminide coating at 1100 °C." Surface & Coatings Technology **110**: 24-30.
- Ford, S., R. Kartono and D. J. Young (2010). Oxidation resistance of Pt-modified [gamma]/[gamma]' Ni-Al at 1150 °C. Surface and Coatings Technology. **204**: 2051-2054.
- Fritscher, K., M. Schmücker, C. Leyens and U. Schulz (1996). TEM Investigation on the adhesion of YPSZ EB-PVD TBCs. 4th international symposium on high temperature corrosion, Les Embiez.
- Fritscher, K. and C. Leyens (1997). "Adhesion and interface problems of EB-PVD thermal barrier coatings." Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik **28**(8): 384-390.
- Funkenbusch, A. W., J. G. Smeggil and N. S. Bornstein (1985). "Reactive Element-Sulfur Interaction and oxide scale adherence." Metallurgical Transactions A **16A**: 1164-1166.
- Galy, J., M. Dolle, T. Hungria, P. Rozier and J. P. Monchoux (2008). "A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes." Solid State Sciences **10**(8): 976-981.
- Gao, L., Z. J. Shen, H. Miyamoto and M. Nygren (1999). "Superfast densification of oxide/oxide ceramic composites." Journal of the American Ceramic Society **82**(4): 1061-1063.
- Garriga-Majo, D. P., B. A. Shollock, D. S. McPhail, R. J. Chater and J. F. Walker (1999). "Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys." International Journal of Inorganic Materials **1**: 325-336.
- Gell, M., K. Vaidyanathan, B. Barber, J. Cheng and E. Jordan (1999). Mechanisms of spallation in platinum aluminide/electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings. Metallurgical and Materials Transactions A. **30A**: 427-435.
- Gheno, T., D. Monceau, D. Oquab and Y. Cadoret (2010). Characterization of Sulfur Distribution in Ni-Based Superalloy and Thermal Barrier Coatings After High Temperature Oxidation: A SIMS Analysis. Oxidation of Metals, Springer Netherlands. **73**: 95-113.

- Giggins, C. S. and F. S. Pettit (1971). "Oxidation of NiCrAl alloys between 1000° and 1200°C." Journal of Electrochemical Society **118**(11): 1782-1790.
- Gleeson, B., W. Wang, S. Hayashi and D. Sordelet (2004). Effects of Platinum on the Interdiffusion and oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys. Materials Science Forum. **461-464**: 213-222.
- Gleeson, B. and D. Sordelet (2006a). High-temperature coatings and bulk alloys with Pt metal modified gamma-Ni + gamma'-Ni₃Al alloys having hot corrosion resistance. I. S. University. United states.
- Gleeson, B., B. Li, D. Sordelet and W. J. Brindley (2006b). Methods for making high temperature coatings having Pt modified gamma-Ni + gamma primeNi₃Al alloy compositions and a reactive element. I. S. U. R. Foundation. International patent. **A3**.
- Gleeson, B. and D. Sordelet (2008). High temperature coatings and bulk alloys with Pt metal modified gamma-Ni+gamma'-Ni₃Al alloys having hot-corrosion resistance. **A1**.
- Gleeson, B., N. Mu and S. Hayashi (2009). Compositional factors affecting the establishment and maintenance of Al₂O₃ scales on Ni–Al–Pt systems. Journal of Materials Science. **44**: 1704-1710.
- Gong, W. Y., L. J. Zhang, D. Z. Yao and C. E. Zhou (2009). "Diffusivities and atomic mobilities in fcc Ni-Pt alloys." Scripta Materialia **61**(1): 100-103.
- Goward, G. W. and L. W. Cannon (1988). "Pack Cementation Coatings for Superalloys: a Review of History, Theory, and Practice." Journal of Engineering for Gas Turbines and Power **110**: 150-154.
- Grabke, H. J., G. Kurbatov and H. J. Schmultzer (1995). "Segregation beneath Oxide Scales." Oxidation of Metals **43**(1/2): 97-114.
- Grasso, S., Y. Sakka and G. Maizza (2009). "Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008." Science and Technology of Advanced Materials **10**(5).
- Griffiths, W. T. and L. B. Pfeil (1937). Improvements in heat resistant alloys. GB. **GB459848A**.
- Grosdidier, T., G. Ji, F. Bernard, E. Gaffet, Z. A. Munir and S. Launois (2006). "Synthesis of bulk FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and Spark Plasma Sintering." Intermetallics **14**(10-11): 1208-1213.
- Guipont, V., M. Jeandin, S. Bansard, K. A. Khor, M. Nivard, L. Berthe, J. P. Cuq-Lelandais and M. Boustie (2010). "Bond strength determination of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using the LAsEr Shock Adhesion Test (LASAT)." Journal of Biomedical Materials Research Part A **95A**(4): 1096-1104.
- Hamadi, S., M. P. Bacos, M. Poulain, S. Zanna, V. Maurice and P. Marcus (2008). Short-time oxidation of a NiAl(Zr) bond coat thermochemically deposited on a nickel-based superalloy. HIGH TEMPERATURE CORROSION AND PROTECTION OF MATERIALS 7, PTS 1 AND 2: 95-100.
- Hamadi, S. (2009). Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminure de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques. Université Pierre et Marie Curie. Paris
- Harada, H., A. Ishida, Y. Murakami, H. K. D. H. Bhadeshia and M. Yamazaki (1993). Atom-probe microanalysis of a nickel-base single crystal superalloy. Applied Surface Science. **67**: 299-304.
- Hayashi, S., S. I. Ford, D. J. Young, D. J. Sordelet, M. F. Besser and B. Gleeson (2005a). [alpha]-NiPt(Al) and phase equilibria in the Ni-Al-Pt system at 1150 [deg]C. Acta Materialia. **53**: 3319-3328.
- Hayashi, S., W. Wang, D. J. Sordelet and B. Gleeson (2005b). Interdiffusion behavior of Pt-modified gamma-Ni+gamma '-Ni₃Al alloys coupled to Ni-Al-based alloys.

Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science. **36A**: 1769-1775.

- Hayashi, S. and B. Gleeson (2009). Early-Stage Oxidation Behavior of Pt-Modified gamma'-Ni₃Al-Based Alloys with and without Hf Addition. Oxidation of Metals. **71**: 5-19.
- Haynes, J. A., Y. Zhang, W. Y. Lee, B. A. Pint, I. G. Wright and K. M. Cooley (1999). Effects of Platinum additions and sulfur impurities on the microstructure and scale adhesion behavior of single-phase CVD aluminide bond coat. Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III, The Minerals, Metals and Materials Society.
- Haynes, J. A., M. J. Lance, B. A. Pint and I. G. Wright (2001). "Characterization of commercial EB-PVD TBC systems with CVD (Ni,Pt)Al bond coatings." Surface and Coatings Technology **146 –147**: 140 –146.
- Haynes, J. A., B. A. Pint, K. L. More, Y. Zhang and I. G. Wright (2002). "Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings." Oxidation of Metals **58**(5/6): 513-544.
- Haynes, J. A., B. A. Pint, W. D. Porter and I. G. Wright (2004). "Comparison of Thermal Expansion and Oxidation Behavior of Various High-Temperature Coating Materials and Superalloys." Materials at High Temperature **21**(2).
- Haynes, J. A., B. A. Pint, Y. Zhang and I. G. Wright (2007). "Comparison of the cyclic oxidation behavior of β-NiAl, β-NiPtAl and γ-γ' NiPtAl coatings on various superalloys." Surface & Coatings Technology **202**: 730.
- Haynes, J. A., B. A. Pint, Y. Zhang and I. G. Wright (2009). Comparison of the Oxidation Behavior of [beta] and [gamma]-[gamma]' NiPtAl Coatings. Surface and Coatings Technology. **204**.
- Hervier, S. (2008). Etude de l'effet de l'état de surface de sous-couches beta-(Ni,Pt)Al sur l'adhérence des systèmes barrières thermiques. Rapport DRT INPT-SNECMA Villaroche.
- Hindam, H. and W. W. Smeltzer (1980). "Growth and Microstructure of α-Al₂O₃ on NiAl Alloys : Internal Precipitation and Transition to external Scale." J. Electrochem. Soc. **127**(7): 1622.
- Hindam, H. and D. P. Whittle (1982). "Microstructure, adhesion, and growth kinetics of protective scales on metals and alloys." Oxidation of Metals **18**(5/6): 245-284.
- Hong, S. J., G. H. Hwang, W. K. Han, K. S. Lee and S. G. Kang (2010). "Effect of zirconium addition on cyclic oxidation behavior of platinum-modified aluminide coating on nickel-based superalloy." Intermetallics **18**(5): 864-870.
- Hou, P. Y. and J. Stringer (1992). "Oxide Scale adhesion and impurity segregation at the scale/metal interface." Oxidation of Metals **38**(5/6): 323-345.
- Hou, P. Y. and J. L. Smialek (1995). "Effect of sulfur removal by H₂-annealing on the oxidation behavior of a Ni-25Cr alloy." Scripta Materialia **33**(9): 1409-1416.
- Hou, P. Y., T. Izumi and B. Gleeson (2009). Sulfur Segregation at Al₂O₃/gamma-Ni +gamma'-Ni₃Al Interfaces: Effects of Pt, Cr and Hf Additions. Oxidation of Metals. **72**: 109-124.
- Huang, W. and Y. A. Chang (1999). "Thermodynamic properties of the Ni-Al-Cr system." Intermetallics **7**(8): 863-874.
- Hulbert, D., A. Anders, D. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia and A. Mukherjee (2008). The Absence of Plasma in "Spark Plasma Sintering", Lawrence Berkeley National Laboratory, university of California.
- Hulbert, D. M., A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia and A. K. Mukherjee (2009). "A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering." Scripta Materialia **60**(10): 835-838.

- Hwang, J. Y., R. Banerjee, J. Tiley, R. Srinivasan, G. B. Viswanathan and H. L. Fraser (2009). "Nanoscale Characterization of Elemental Partitioning between Gamma and Gamma Prime Phases in René 88 DT Nickel-Base Superalloy." Metallurgical and Materials Transactions A **40**(1): 24-35.
- Inoue, K. (1962). Method of producing semiconductors and semiconductor elements utilizing electric spark discharge. United States. **US3061712**.
- Inoue, K. (1966a). Apparatus for electrically sintering discrete bodies. United States. **US3250892**.
- Inoue, K. (1966b). Electric-discharge Sintering. United States. **US3241956**.
- Izumi, T., N. Mu, L. Zhang and B. Gleeson (2007). Effects of targeted [gamma]-Ni + [gamma]-Ni₃Al-based coating compositions on oxidation behavior. Surface and Coatings Technology. **202**: 628-631.
- Jackson, J., M. Donachie, M. Gell and R. Henricks (1977). "The effect of volume percent of fine γ' on creep in Ds Mar-M200 + Hf." Metallurgical and Materials Transactions A **8**(10): 1615-1620.
- Jacobson, N., D. Myers, E. Opila and E. Copland (2005). "Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures." Journal of Physics and Chemistry of Solids **66**(2-4): 471-478.
- Jang, B.-K. and H. Matsubara (2005). "Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation." Materials Letters **59**(27): 3462-3466.
- Jang, B.-K. and H. Matsubara (2006). "Microstructure of nanoporous yttria-stabilized zirconia films fabricated by EB-PVD." Journal of the European Ceramic Society **26**(9): 1585-1590.
- Jia, C. C., K. Ishida and T. Nishizawa (1994). "Partition of alloying elements between γ (Al), γ (L1₂), and β (B2) phases in NiAl base systems." Metallurgical and Materials Transactions A **25A**(3): 173-485.
- Jiang, C. and B. Gleeson (2006a). Site preference of transition metal elements in Ni₃Al. Scripta Materialia. **55**: 433-436.
- Jiang, C. and B. Gleeson (2007). Surface segregation of Pt in [gamma]-Ni₃Al: A first-principles study. Acta Materialia. **55**: 1641-1647.
- Jiang, Y., J. R. Smith and A. G. Evans (2006b). "Activity coefficients for dilute solid solutions of Al in Ni." Scripta Materialia **55**(12): 1147-1150.
- Kartono, R., D. Monceau and D. J. Young (2007). "Continuous thermogravimetric analysis during the cyclic oxidation of Ni-22Al-15Pt + 1 wt.% Hf at 1200 °C." Scripta Materialia **57**: 647-650.
- Kartono, R. and D. J. Young (2008). "Effectiveness of platinum and iridium in improving the resistance of Ni-Al to thermal cycling in air-steam mixtures." Materials and Corrosion **59**(6): 455-462.
- Karunaratne, M. S. A. and R. C. Reed (2003). "Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures." Acta Materialia **51**(10): 2905-2919.
- Kawagishi, K., A. Sato and H. Harada (2008). "A concept for the EQ coating system for nickel-based superalloys." JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **60**(7): 31-35.
- Kennard Wright, P. (1998). "Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC." Materials Science and Engineering A **245**(2): 191-200.
- Khan, A. N. and A. Usman (2010). "Effect of silver addition in gamma titanium aluminide." Journal of Alloys and Compounds **491**(1-2): 209-212.
- Kimura, H. and K. Toda (1997). "Design and development of graded materials by pulse discharge resistance consolidation." Metal Powder Report **51**(1): 34-34.

- Laberty-Robert, C., F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon and A. Rousset (2003). "Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure." Ceramics International **29**(2): 151-158.
- Lamesle, P., P. Steinmetz, J. Steinmetz and S. Alperine (1995). "Palladium-modified aluminide coatings: mechanisms of formation." Journal of the Electrochemical Society **142**(2): 497-505.
- Larnicol, M., C. Rio, Y. Renollet, Y. Pioche and R. Mévrel (2000). "Etude des phénomènes d'interdiffusion dans le système AM1/NiAl(Pt)/ZrO₂/ZrO₂-Y₂O₃." J; de Physique IV (INSTN 1999) **10**(P4): 161-166.
- Lau, H., C. Leyens, U. Schulz and C. Friedrich (2003). "Influence of bondcoat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs." Surface & Coatings Technology **165**: 217-223.
- Lavigne, O., Y. Renollet, M. Poulain, C. Rio, P. Moretto, P. Brännvall and J. Wigren (2001). Microstructural characterisation of plasma sprayed thermal barrier coatings by quantitative image analysis. Quantitative Microscopy of High Temperature Materials, Cambridge.
- Lees, D. G. (1987). Oxidation of Metals **27**: 75.
- Li, B. and B. Gleeson (2006). "Effects of Silicon on the Oxidation Behavior of Ni-Base Chromia-Forming Alloys." Oxidation of Metals **65**(1): 101-122.
- Limarga, A. M., D. S. Wilkinson and G. C. Weatherly (2004). "Modeling of oxidation-induced growth stresses." Scripta Materialia **50**(12): 1475-1479.
- Lipkin, D. M., D. R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth and W. Pompe (1997). "Stress development in alumina scales formed upon oxidation of (111) NiAl single crystals." Corrosion Science **39**(2): 231-242.
- Littner, A. and M. Schütze (2003). The cyclic Oxidation Behaviour of Several Aluminide and Platinum Aluminide Diffusion Coatings at 1150°C. Corrosion Science in the 21st Century.
- Liu, P. S., K. M. Liang, H. Y. Zhou, S. R. Gu, X. F. Sun, H. R. Guan, T. Jin and K. N. Yang (2001). "Cyclic oxidation behavior of aluminide coatings on the Co-base superalloy DZ40M." Surface and Coatings Technology **145**: 75-79.
- Lu, X.-G., B. Sundman and J. Agren (2009). "Thermodynamic assessments of the Ni-Pt and Al-Ni-Pt systems." Calphad **33**(3): 450-456.
- McVay, R. V., P. Williams, G. H. Meier, F. S. Pettit and J. L. Smialek (1992). Oxidation of low sulfur single crystal nickel-base superalloys. Superalloys 1992.
- Meier, G. H. and F. S. Pettit (1989). Surface and Coatings Technology **39/40**: 1-17.
- Meier, G. H., F. S. Pettit and J. L. Smialek (1995). "The effects of reactive element additions and sulfur removal on the adherence of alumina to Ni- and Fe-base alloys." Materials and Corrosion **46**: 232-240.
- Meininger, H. and M. Ellner (2003). "Phase transformation and the type of lattice distortion of some platinum-rich phases belonging to the Cu family." Journal of Alloys and Compounds **353**(1-2): 207-212.
- Mendis, B. G., K. J. T. Livi and K. J. Hemker (2006). "Observations of reactive element gettering of sulfur in thermally grown oxide pegs." Scripta Materialia **55**: 589-592.
- Mercer, C., J. R. Williams, D. R. Clarke and A. G. Evans (2007). "On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia." Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences **463**(2081): 1393-1408.
- Mevrel, R. (1989). "State of art on High-Temperature Corrosion-resistant Coatings." Materials Science and Engineering **A120**: 13-24.

- Mevrel, R., J. C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne and D. Demange (2004). "Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0, 0.084$ and 0.179) single crystals." Journal of the European Ceramic Society **24**(10-11): 3081-3089.
- Minamino, Y., H. Yoshida, S. B. Jung, K. Hirao and T. Yamane (1997). Diffusion of Platinum and Molybdenum in Ni and Ni3Al, Defect and Diffusion Forum. **143-147**: 257-262.
- Minamino, Y., Y. Koizumi, N. Tsuji, M. Morioka, K. Hirao and Y. Shirai (2000). Pt diffusion in B2-type ordered NiAl intermetallic compound and its diffusion mechanisms. Science and Technology of Advanced Materials. **1**: 237-249.
- Mizuuchi, K., K. Inoue, M. Sugioka, M. Itami, J. H. Lee and M. Kawahara (2006). "Properties of Ni-aluminides-reinforced Ni-matrix laminates synthesized by pulsed-current hot pressing (PCHP)." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing **428**(1-2): 169-174.
- Molins, R. and P. Y. Hou (2006). "Characterization of chemical and microstructural evolutions of a NiPtAl bondcoat during high temperature oxidation." Surface and Coatings Technology **201**(7): 3841-3845.
- Monceau, D. and B. Pieraggi (1998). "Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves." Oxidation of Metals **50**(5/6): 477-493.
- Monceau, D., K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malie and B. Pieraggi (2000). "Transition in high-temperature oxidation kinetics of Pd-modified aluminide coatings: Role of oxygen partial pressure, heating rate, and surface treatment." Journal of Materials Research **15**(3): 665-675.
- Monceau, D., F. Crabos, A. Malie and B. Pieraggi (2001). Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Pts 1 and 2. **369-372**: 607-614.
- Monceau, D., D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, Y. Thebault and Y. Cadoret (2009). "Pt-modified Ni aluminides, MCrAlY-base multilayer coatings and TBC systems fabricated by Spark Plasma Sintering for the protection of Ni-base superalloys." Surface and Coatings Technology **204**(6-7): 771-778.
- Moseley, P. T., K. R. Hyde, B. A. Bellamy and G. Tappin (1984). "The microstructure of the scale formed during the high temperature oxidation of a FeCr alloy steel." Corrosion science **24**(6): 547--565.
- Murakami, T., S. Sasaki, K. Ito, H. Inui and M. Yamaguchi (2004). "Microstructure of Nb substrates coated with Mo(Si,Al)₂-Al₂O₃ composite and B-doped Mo₅Si₃ layers by spark plasma sintering." Intermetallics **12**: 749-754.
- Nagae, T., S. Tomida, A. Okada and N. Inada (2003). "Surface modification of A2014 Al alloy using a pulse-current pressure sintering process." Surface and Coatings Technology **169-170**: 174-177.
- Nagaraj, A. (1995). Platinum, rhodium, or palladium protective coatings in thermal barrier coating systems. G. E. Company. United States.
- Nijdam, T. J. and W. G. Sloof (2006a). "Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings on NiCoCrAlY bond coatings." Surface & Coatings Technology **201**: 3894-3900.
- Nijdam, T. J., G. H. Marijnissen, E. Vergeldt, A. B. Kloosterman and W. G. Sloof (2006b). "Development of a Pre-Oxidation Treatment to Improve the Adhesion between Thermal Barrier Coatings and NiCoCrAlY Bond Coatings." Oxidation of Metals **66**(5/6): 269-294.

- Nijdam, T. J. and W. G. Sloof (2008). "Effect of Y Distribution on the Oxidation Kinetics of NiCoCrAlY Bond Coat Alloys." Oxidation of Metals **69**: 1-12.
- Nishimoto, A. and K. Akamatsu (2009). Microstructure and Oxidation Resistance of Fe₃Al Coatings on Austenitic Stainless Steel by Spark Plasma Sintering. Plasma Processes and Polymers. **6**: S941-S943.
- Noebe, R. D., R. R. Bowman and M. V. Nathal (1992). "Review of the physical and mechanical properties and potential applications of the B2 compound NiAl." NASA Technical Memorandum 105598
- O'Hara, K. S., W. S. Walston, E. W. Ross and R. Darolia (1996). Nickel base superalloy and article. G.E. US Patent. **US005482789A**.
- Ochial, S., Y. Oya and T. Suzuki (1984). "Alloying behaviour of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Si and Ni₃Ge." Acta Metallurgica **32**(2): 289-298.
- Omori, M. (2000). "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)." Materials Science and Engineering A(287): 183-188.
- Oquab, D. and D. Monceau (2001). "In-Situ ESEM study of cavity growth during high temperature oxidation of Beta-(Ni,Pd)Al." Scripta Met. **44**(12): 2741-2746.
- Oquab, D., C. Estournes and D. Monceau (2007). "Oxidation resistant aluminized MCrAlY coating prepared by spark plasma sintering (SPS)." Advanced Engineering Materials **9**(5): 413-417.
- Oquab, D., D. Monceau, Y. Thébault and C. Estournes (2008). "Preliminary Results of the Isothermal Oxidation Study of Pt-Al-NiCoCrAlYTaNi multi-layered coatings prepared by Sparks Plasma Sintering." Materials Science Forum **595-598**: 143-150.
- Orru, R., R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti and G. Cao (2009). "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering." Materials Science and Engineering R(63): 127-287.
- Outotec (2009). HSC Chemistry.
- Pan, D., M. W. Chen, P. K. Wright and K. J. Hemker (2003). "Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling." Acta Materialia **51**(8): 2205-2217.
- Perera, D. S., M. Tokita and S. Moricca (1998). "Comparative study of fabrication of Si₃N₄/SiC composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing." Journal of the European Ceramic Society **18**(4): 401-404.
- Pettit, F. S. (1967). "Oxidation mechanisms for Nickel-Aluminum Alloys at Temperatures Between 900° and 1300°C." Transactions of the Metallurgical Society of AIME **239**: 1296-1305.
- Petzow, G. and G. Effenberg (1993). Ternary alloys, a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, VCH publishers.
- Pearcey, B. J. and B. E. Terkelsen (1967). "The Effect of Unidirectional Solidification on the properties of Cast Nickel-Base Superalloys." Transactions of the Metallurgical Society of AIME **239**: 1143-1150.
- Pint, B., I. Wright, W. Lee, Y. Zhang, K. Prübner and K. Alexander (1997). Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion. Thermal Barrier Coating Workshop.
- Pint, B. A. (1996). "Experimental Observations in Support of the Dynamic-Segregation Theory to Explain the Reactive-Element Effect." Oxidation of Metals **45**(1/2): 1-37.
- Pint, B. A., I. Wright, W. Lee, Y. Zhang, K. Prübner and K. Alexander (1998). "Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion." Materials Science and Engineering A **A245**: 201-211.

- Pint, B. A., J. A. Haynes, K. L. More, I. G. Wright and C. Leyens (2000). Compositional effects on aluminide oxidation performance : objectives for improved bond coats. *Superalloys 2000*, TMS, Warrendale, PA.
- Pint, B. A. (2001). Progress in Understanding the Reactive Element Effect Since the Whittle and Stringer Literature Review. Proc. of the J. Stringer Symposium.
- Pint, B. A. (2003a). "Optimization of Reactive Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys " special issue on Science & Technology of Alumina of the Journal of the American Ceramic Society **86**: 686-695.
- Pint, B. A., K. L. More and I. G. Wright (2003b). "The use of two reactive elements to optimize oxidation performance of alumina-forming alloys." Materials at High Temperatures **20**(3): 375-386.
- Pint, B. A., G. W. Garner, T. M. Lowe, J. A. Haynes and Y. Zhang (2011). Effect of Increased Water Vapor Levels on TBC Lifetime with Pt-Containing Bond Coatings. Surface and Coatings Technology. In Press, Accepted Manuscript.
- Pivin, J. C., D. Delaunay, C. Roques-Carmes, A. M. Huntz and P. Lacombe (1980). "Oxidation mechanism of Fe-Ni-20-25Cr-5Al alloys. Influence of small amounts of yttrium on oxidation kinetics and oxide adherence." Corrosion Science **20**: 351-373.
- Poquillon, D. and D. Monceau (2003). "Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high-temperature, cyclic-oxidation kinetics data." Oxidation of Metals **59**(3-4): 409-431.
- Poulain, M., J. M. Dorvaux, R. Mévrel, C. Rio and M.-H. Ritti (2006). "Evolution of the alumina layer / bondcoat interface in oxidised EBPVD TBCs " Surface Modification technologies XVIII, Ed. T.S. Sudarshan, M. Jeandin, J.J. Stiglich, MANEY - ASM International: 405-409.
- Prasanna, K. M. N., A. S. Khanna, R. Chandra and W. J. Quadackers (1996). "Effect of tetra-alumina formation on the growth kinetics of alumina-forming superalloys." Oxidation of Metals **46**(5/6): 465-480.
- Purvis, A. L. and B. M. Warnes (2001). "The effects of platinum concentration on the oxidation resistance of superalloys coated with single-phase platinum aluminide." Surface and Coatings Technology **146-147**: 1-6.
- Qin, F., C. Jiang, J. W. Anderegg, C. J. Jenks, B. Gleeson, D. J. Sordelet and P. A. Thiel (2007). Segregation of Pt at clean surfaces of (Pt, Ni)₃Al. Surface Science. **601**: 376-380.
- Radwan, M., T. Kashiwagi and Y. Miyamoto (2003). "New synthesis route for Si₂N₂O ceramics based on desert sand." Journal of the European Ceramic Society **23**(13): 2337-2341.
- Raffaitin, A. (2007). Influence du cyclage thermique sur les comportements en oxydation/corrosion et en fluage de systèmes MCrAlY/superalliage à base de nickel. INP Toulouse
- Raghavan, V. (2006). "Al-Ni-Pt (Aluminum-Nickel-Platinum)." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **27**(5): 497-498.
- Rao, P. V. M., K. S. Murthy, S. V. Suryanarayana and S. V. N. Naidu (1992). "Effect of Ternary Additions on the Room-Temperature Lattice-Parameter of Ni₃Al." Physica Status Solidi a-Applied Research **133**(2): 231-235.
- Ratel, N., D. Monceau, C. Estournès and D. Oquab (2010). "Reactivity and microstructure evolution of a CoNiCrAlY/Talc cermet prepared by Spark Plasma Sintering." Surface and Coatings Technology **205**(5): 1183-1188.
- Reddy, A., D. B. Hovis, A. H. Heuer, A. P. Paulikas and B. W. Veal (2007). "In Situ Study of Oxidation-Induced Growth Strains In a Model NiCrAlY Bond-Coat Alloy." Oxidation of Metals **67**(3/4): 153-177.

- Reid, M., M. J. Pomeroy and J. S. Robinson (2004). Microstructural transformations in platinum aluminide coated CMSX-4 superalloy. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings. **461-464**: 343-349.
- Rickerby, D. S. (1992). "Coatings for gas turbines." Materials & manufacturing processes 7(4): 495-526.
- Rickerby, D. S. (1997). Method of applying a thermal barrier coating to a superalloy article and a thermal barrier coating. United states.
- Rigney, J. D., R. Darolia and W. S. Walston (2003). Method for preparing an article with Hafnium-Silicon-modified Platinum-aluminide bond or environmental coating. G. E. Company. USA. **US2003/0044536**.
- Rivoaland, L., V. Maurice, P. Josso, M. P. Bacos and P. Marcus (2003). "The Effect of Sulfur Segregation on the Adherence of the Thermally-Grown Oxide on NiAl II: The Oxidation Behavior at 900°C of Standard, Desulfurized or Sulfur-Doped NiAl(001) Single-Crystals." Oxidation of Metals 60(1): 159-178.
- Rolland, G., P. Sallamand, V. Guipont, M. Jeandin, E. Boller and C. Bourda (2011). "Laser-induced damage in cold-sprayed composite coatings." Surface & Coatings Technology 205(21-22): 4915-4927.
- Royer, A., P. Bastie and M. Veron (1998). "In situ determination of [γ] phase volume fraction and of relations between lattice parameters and precipitate morphology in Ni-based single crystal superalloy." Acta Materialia 46(15): 5357-5368.
- Rybicki, G. C. and J. Smialek (1989). "Effect of the theta-alpha-Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of beta-NiAl+Zr." Oxidation of Metals 31(3/4): 275--304.
- Sakuma, T. and Y. I. Yoshizawa (1985). "The Microstructure and Mechanical-Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Prepared by Arc-Melting." Journal of Materials Science 20(7): 2399-2407.
- Sarioglu, C., J. R. Blachere, F. S. Pettit, G. H. Meier, J. L. Smialek and C. Mennicke (1997). "The effects of reactive element additions, sulfur removal, and specimen thickness on the oxidation behavior of alumina-forming Ni and Fe-base alloys."
- Schaeffer, J. C., W. H. Murphy and J. L. Smialek (1995). "The effect of surface condition and sulfur on the environmental resistance of airfoils." Oxidation of Metals 43(1-2): 1-23.
- Schulz, U., C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J. M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mevrel and M. L. Caliez (2003). "Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings." Aerospace Science and Technology 7(1): 73-80.
- Scott, H. G. (1975). "Phase Relationships in Zirconia-Yttria System." Journal of Materials Science 10(9): 1527-1535.
- Seth, B., G. Wagner and G. Swartzbeck (2002). Repair and fabrication of combustion turbine components by spark plasma sintering, Siemens.
- Shi, X. L., G. Q. Shao, X. L. Duan, R. Z. Yuan and H. H. Lin (2005). "Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder." Materials Science and Engineering: A 392(1-2): 335-339.
- Shon, I. J., H. C. Kim, D. H. Rho and Z. A. Munir (1999). "Simultaneous synthesis and densification of Ti₅Si₃ and Ti₅Si₃-20 vol% ZrO₂ composites by field-activated and pressure-assisted combustion." Materials Science and Engineering: A 269(1-2): 129-135.
- Singh, A., S. R. Bakshi, A. Agarwal and S. P. Harimkar (2010). Microstructure and tribological behavior of spark plasma sintered iron-based amorphous coatings. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. **527**: 5000-5007.

- Singh, A., S. R. Bakshi, D. A. Virzi, A. K. Keshri, A. Agarwal and S. P. Harimkar (2011). In-situ synthesis of TiC/SiC/Ti₃SiC₂ composite coatings by spark plasma sintering. Surface & Coatings Technology. **205**: 3840-3846.
- Smeltzer, W. W. and D. P. Whittle (1978). "The criterion for the onset of internal oxidation beneath the external scales on binary alloys." Journal of the Electrochemical Society **125**(7): 1115-1126.
- Smialek, J. and R. Gibala (1983). "Structure of transient oxides formed on NiCrAl alloys." Metallurgical and Materials Transactions A **14A**: 2143-2161.
- Smialek, J. L. and R. F. Hehemann (1973). "Transformation Temperatures of Martensite in Beta-Phase Nickel Aluminide." Metallurgical Transactions **4**(6): 1571-1575.
- Smialek, J. L. (1978). "Oxide morphology and spalling model for NiAl." Metallurgical and Materials Transactions A **9A**: 309-319.
- Smialek, J. L. (1987). The effect of sulfur and zirconium Co-doping on the oxidation of NiCrAl. 172nd Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii.
- Smialek, J. L. (1991). "Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion." Metallurgical and materials transactions A **22A**: 739-752.
- Smialek, J. L., D. T. Jayne, J. C. Schaeffer and W. H. Murphy (1994). "Effect of hydrogen annealing, sulfur segregation, and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: a review." Thin Solid Films(253): 285-292.
- Smialek, J. L. and B. K. Tubbs (1995). "Effect of sulfur removal on scale adhesion to PWA 1480." Metallurgical and Materials Transactions A **26A**: 427.
- Smialek, J. L. (2001). "The effect of Hydrogen Annealing on the impurity content of alumina-forming alloys." Oxidation of Metals **55**(1/2): 75-86.
- Smialek, J. L. (2010). Moisture-Induced Alumina Scale Spallation: The Hydrogen Factor, NASA.
- Song, J., K. Ma, L. Zhang and J. M. Schoenung (2010). Simultaneous synthesis by spark plasma sintering of a thermal barrier coating system with a NiCrAlY bond coat. Surface and Coatings Technology. **205**: 1241-1244.
- Stasik, M. C., F. S. Pettit, G. H. Meier, A. Ashary and J. L. Smialek (1994). "Effects of Reactive Element Additions and Sulfur Removal On the Oxidation Behavior of FeCrAl Alloys." Scripta Metallurgica et Materialia **31**(12): 1645-1650.
- Stecura, S. (1978). "Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system." NASA TM-78976, National Aeronautics and Space Administration.
- Sundman, B., S. Ford, X. G. Lu, T. Narita and D. Monceau (2009). Experimental and Simulation Study of Uphill Diffusion of Al in a Pt-Coated gamma-Ni-Al Model Alloy. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. **30**: 602-607.
- Sureau, S., D. Poquillon and D. Monceau (2007). Numerical simulation of cyclic oxidation kinetics with automatic fitting of experimental data. Scripta Materialia. **56**: 233-236.
- Tammann, T. G. (1920) Über Anlauffarben von Metallen. Z. Anorg. Chem. **111**, 78-89.
- Taylor, A. and R. W. Floyd (1952). "The constitution of nickel-rich alloys of the Ni-Al-Cr system." J. Inst. Metal. **81**: 451-464.
- Tokita, M. (2005). "Development of Square-shaped Large-size WC/Co/Ni system FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) Method and Its Industrial Applications." Materials Science Forum **492-493**: 711-718.
- Tolpygo, V. K. (1999). "The morphology of thermally grown alpha alumina scales on FeCrAl alloys." Oxidation of Metals **51**(5/6): 449.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2000a). "Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales." Materials at High Temperatures **17**(1): 59-70.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2000b). "Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation." Acta Materialia **48**: 3283-3293.

- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2004a). "On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings, Part I: an experimental assessment." Acta Materialia **52**: 5115-5127.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2004b). "On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings. Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling." Acta Materialia **52**: 5129-5141.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2004c). "Rumpling induced by thermal cycling of an overlay coating: the effect of coating thickness." Acta Materialia **52**(3): 615-621.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2007). "Temperature and cycle-time dependence of rumpling in platinum-modified diffusion aluminide coatings." Scripta Materialia **57**(7): 563-566.
- Tolpygo, V. K., K. S. Murphy and D. R. Clarke (2008). "Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings." Acta Materialia **56**(3): 489-499.
- Topic, M., C. A. Pineda-Vargas, R. Bucher, H. E. du Plessis, B. Breedt, V. Pischedda, S. Nxumalo and C. I. Lang (2009). "High temperature study on thin aluminium coatings deposited onto thick platinum substrates." Surface & Coatings Technology **203**(20-21): 3044-3048.
- Toscano, J., R. Vaßen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser and W. J. Quadackers (2006). "Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC's." Surface & Coatings Technology **201**: 3906-3910.
- Tubbs, B. K. and J. L. Smialek (1989). The effect of sulfur removal on scale adhesion to PWA 1480. TMS annual meeting: Corrosion and Particle Erosion at High-temperature, Las Vegas, Nevada, The Minerals, metals and Materials Society.
- Unocic, K. A. and B. A. Pint (2010). "Characterization of the alumina scale formed on a commercial MCrAlYHfSi coating." Surface and Coatings Technology **205**(5): 1178-1182.
- Vande Put, A., D. Monceau and D. Oquab (2007). "Cyclic thermogravimetry of TBC system." Surface & Coatings Technology **202**: 665-669.
- Vande Put, A., D. Oquab and D. Monceau (2008). Characterization of TBC systems with NiPtAl or NiCoCrAlYTa bond coatings after thermal cycling at 1100°C: a comparative study of failure mechanisms. Materials Science Forum. **595-598**: 213-221.
- Vande Put, A. (2009). Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous couche NiCoCrAlYTa. INP. Toulouse
- Vande Put, A., M.-C. Lafont, D. Oquab, A. Raffaitin and D. Monceau (2010). Effect of modification by Pt and manufacturing processes on the microstructure of two NiCoCrAlYTa bond coatings intended for thermal barrier system applications. Surface and Coatings Technology. **205**: 717-727.
- Vialas, N. (2004). Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtements/superaliage à base de nickel. Prévision de durée de vie. Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse
- Vialas, N. and D. Monceau (2006). "Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys." Surface & Coatings Technology **201**(7): 3846-3851.
- Vialas, N. and D. Monceau (2007). "Substrate effect on the high temperature oxidation behaviour of a Pt modified aluminide coating. Part II : long-term cyclic oxidation tests at 1050°C." Oxidation of Metals **68**: 223-242.

- Wagner, C. (1952). "Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys." J. of the Electrochem. Soc.(october): 369-380.
- Wagner, C. (1959). "Reaktionstypen bei des Oxydation von Legierungen." Z. für Electrochem. **63**: 772-790.
- Wagner, C. (1965). "Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures." Corrosion Science **5**(11): 751-764.
- Wakai, F., T. Nagano and T. Iga (1997). "Hardening in creep of alumina by zirconium segregation at the grain boundary." Journal of the American Ceramic Society **80**(9): 2361-2366.
- Whittle, D. P. and J. Stringer (1980). "Improvement in properties : additives in oxidation resistance
Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions." Phil. Trans. R. Soc. London **A295**: 309.
- Wu, R. T., K. Kawagishi, H. Harada and R. C. Reed (2008). "The retention of thermal barrier coating systems on single-crystal superalloys: Effects of substrate composition." Acta Materialia **56**: 3622–3629.
- Wu, R. T., X. Wang and A. Atkinson (2010). "On the interfacial degradation mechanisms of thermal barrier coating systems: Effects of bond coat composition." Acta Materialia **58**(17): 5578-5585.
- Xu, X., T. Nishimura, N. Hirosaki, R. J. Xie and Y. Yamamoto (2005). "Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering." Advanced Si-Based Ceramics and Composites **287**: 166-170.
- Yamane, T., K. Hisayuki, H. Yoshida, Y. Minamino, H. Araki and K. Hirao (1999). "Diffusion of platinum, vanadium and manganese in Ni₃Al phase under high pressure." Journal of Materials Science **34**(8): 1835-1838.
- Yashima, M., M. Kakihana and M. Yoshimura (1996). "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application." Solid State Ionics **86-88**(Part 2): 1131-1149.
- Young, D. J. (2008). High temperature oxidation and corrosion of metals Corrosion Series, Amsterdam, Elsevier Science.
- Zhang, Y., W. Y. Lee, J. A. Haynes, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley and P. K. Liaw (1999). "Synthesis and cyclic oxidation behavior of a (Ni,Pt)Al coating on a desulfurized Ni-Base superalloy." Metallurgical and Materials Transactions A **30A**(10): 2679-2687.
- Zhang, Y., J. A. Haynes, W. Y. Lee, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley and P. K. Liaw (2001). "Effects of Pt incorporation on the isothermal oxidation behavior of CVD aluminide coatings." Metallurgical and materials Transaction A **32A**: 1727-1741.
- Zhang, Y., J. A. Haynes, B. A. Pint, I. G. Wright and W. Y. Lee (2003). "Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings." Surface & Coatings Technology **163**: 19-24.
- Zhang, Y., B. A. Pint, J. A. Haynes and I. G. Wright (2005). A platinum-enriched gamma+gamma ' two-phase bond coat on Ni-based superalloys. Surface & Coatings Technology. **200**: 1259-1263.
- Zhang, Y., J. P. Stacy, B. A. Pint, J. A. Haynes, B. T. Hazel and B. A. Nagaraj (2008). "Interdiffusion behavior of Pt-diffused [gamma] + [gamma]' coatings on Ni-based superalloys." Surface and Coatings Technology **203**(5-7): 417-421.
- Zhao, X. and P. Xiao (2008). "Effect of platinum on the durability of thermal barrier systems with a [gamma] + [gamma]' bond coat." Thin Solid Films **517**(2): 828-834.