



HAL
open science

Development and characterization of turbine blade coating modelling of service lifetime

Aymeric Raffaitin

► **To cite this version:**

Aymeric Raffaitin. Development and characterization of turbine blade coating modelling of service lifetime. Material chemistry. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2007. English. NNT : 2007INPT044A . tel-04600578

HAL Id: tel-04600578

<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04600578v1>

Submitted on 4 Jun 2024

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.

N° d'ordre : 2452

THESE

présentée

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Matériaux - Structure - Mécanique

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Par

Aymeric RAFFAITIN

Influence du cyclage thermique sur les comportements en oxydation/corrosion et en fluage de systèmes MCrAlY/superalliage à base de nickel

Soutenue le vendredi 09 février 2007 devant le jury composé de :

M. Bernard PIERAGGI	Professeur, INP TOULOUSE	Président
M. Pierre CARON	Ingénieur, ONERA	Rapporteur
M. Michel VILASI	Professeur, LCSM NANCY	Rapporteur
M. Eric ANDRIEU	Professeur, INP TOULOUSE	Directeur de thèse
M. Daniel MONCEAU	Chargé de Recherche CNRS, TOULOUSE	Directeur de thèse
M. Fabrice CRABOS	Ingénieur, TURBOMECA	Membre
M. José MENDEZ	Directeur de Recherche CNRS, POITIERS	Membre
M. John NICHOLLS	Professeur, CRANFIELD University	Membre
M. John FOSTER	Expert, PRAXAIR ST	Invité
M. Dominique FOURNIER	Expert Principal, TURBOMECA	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Département Matériaux, Procédés et Expertises de TURBOMECA, en collaboration étroite avec l'équipe Mécanique-Microstructure-Oxydation du Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT – UMR 5085) de Toulouse. Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame Chantal Grésillion et Monsieur Pierre Monge-Cadet pour la confiance qu'ils m'ont témoignée pendant ces trois ans.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs Pierre Caron et Michel Vilasi qui ont accepté de juger mon travail. Ils ont apporté leurs connaissances à ce travail qui portait sur deux domaines de compétences bien distinct, et ont rectifié avec gentillesse les imprécisions commises.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance aux membres de mon jury de thèse :

A Monsieur Bernard Pieraggi , qui a accepté d'être Président du Jury.

A Messieurs José Mendez, John Nicholls, John Foster et Dominique Fournier pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ces travaux de recherche.

Je remercie particulièrement Fabrice Crabos pour m'avoir soutenu, guidé et encadré pendant ces trois ans. La connaissance des MCrAlY et de leur tenue en oxydation/corrosion m'est maintenant familière. Je n'oublie pas bien sûr Daniel Monceau et Eric Andrieu, qui m'ont dirigé et initié pendant trois ans aux superalliages et revêtements, fluage et oxydation. Je garde un très bon souvenir de toutes les discussions concernant les essais de fluage en cyclage thermique, aussi difficile à mettre en place qu'à analyser et comprendre.

Merci Daniel, jamais avare de ton temps et de tes conseils, pour les nombreuses discussions que nous avons eues, notamment sur la rédaction des articles ou sur la compréhension des essais d'ATG cyclique.

Je voudrais également remercier ceux qui m'ont aidé, encouragé et ont finalement participé à l'aboutissement ce travail. Un travail de recherche s'effectue en effet grâce à un ensemble de personnes qui de près ou de loin ont consacré du temps sur ce projet.

Je remercie la société Praxair ST, et notamment John Foster et Peter Moore, pour la réalisation des revêtements MCrAlY. Je ne compte plus les heures que JB a passé avec moi à la cave, pour résoudre les problèmes toujours différents que l'on rencontrait lors de la mise en place des essais de fluage. C'est grâce à toi que les résultats obtenus sont ce qu'ils sont. Merci à Jean-Phi pour l'usinage des éprouvettes, Michel et Alain pour les essais sur banc brûleur et note maître MEB à tous à Turbo, Alain.

Je remercie également Jean-Pierre Bonino pour les mesures de rugosité sur l'intéféromètre Zygo-newview du CIRIMAT-UPS, Aurélie pour les analyses DRX sur les échantillons revêtus, Bernard Pieraggi pour les discussions sur la stabilité thermodynamique des espèces Al-S-O et Cr-S-O (ainsi que pour les diagrammes), Peter Wrigley pour les corrections en Anglais apportées aux différents articles ou présentations.

Je n'oublie pas de remercier les thésards du CIRIMAT que j'ai côtoyés lors de mes voyages à Toulouse ou à San Diego (!), et les quelques virées que l'on a faites ensemble : Séverin, Seb, JB x2, Emilie, Mayerling, Rocio, Céline, Julien, Fabienne, Raluca, et aussi Christophe.

Spéciale Kassdédi à tous les potes riders des sommets enneigés : Froggy, Alex (qui veut envoyer gros, tu te souviens Hautacam ?), Steph, Manu, Brice, Greg, Quentin, RV, Chamô, Chouquette, Antoine (qui envoie gros !), Yo, Ben, et les filles aussi : Lili, LN, Ally, Amélie, Zéline... Ne l'oubliez pas, mettez votre bonnet !

Merci à mes « petits » thésards de Turbo pour m'avoir soutenu pendant ces trois ans, Alex et Zéline, et à mon docteur modèle, Steph, qui avait toujours un bon conseil à donner, ou une réflexion approfondie à proposer.

Merci à mes parents et à mes frères et sœurs d'être venu me soutenir le jour de la soutenance, qui concluait plus de trois ans d'investissement ! Votre présence a beaucoup compté pour moi, et pas seulement ce jour là.

Enfin, bien plus qu'un grand merci à celle qui a relu une partie de ce manuscrit mais qui surtout partage ma vie, Lili, et qui ne pouvait que comprendre l'investissement personnel que demande une thèse.

Science sans conscience n'est que ruine de l'âme

François Rabelais, *Pantagruel*

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1 PRESENTATION DES MATERIAUX.....	3
I.1.1 Les superalliages monocristallins	3
I.1.1.a Evolution des procédés d'élaboration	3
I.1.1.b Elaboration des superalliages monocristallins	4
I.1.1.c Microstructure et composition chimique.....	5
I.1.2 Les revêtements protecteurs.....	7
I.1.2.a Les différents types de revêtements	7
I.1.2.b Le revêtement NiCoCrAlY	8
I.2 DEGRADATION DES SYSTEMES ET ESSAIS MIS EN ŒUVRE	11
I.2.1 Dégradations surfaciques	11
I.2.1.a Corrosion haute température	12
I.2.1.b Oxydation isotherme/cyclique	13
I.2.1.c Interdiffusion des systèmes	17
I.2.1.d Essais d'oxydation/corrosion	20
I.2.2 Dégradation microstructurale à cœur.....	21
I.2.2.a Coalescence orientée et mise en radeaux	22
I.2.2.b Processus de fluage	23
I.2.2.c Essai de fluage en conditions de cyclage thermique	26
I.3 COMPORTEMENT DES SYSTEMES EN CYCLAGE THERMIQUE	27
I.3.1 Comportement en surface	27
I.3.1.a Compatibilité mécanique revêtement-substrat	27
I.3.1.b Ecaillage des couches d'oxydes	31
I.3.2 Comportement à cœur	33
I.3.2.a Transformations de phase.....	33
I.3.2.b Composition des phases	36
I.3.2.c Paramètres de maille et désaccord réticulaire.....	37
CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
II.1 SUPERALLIAGE, REVETEMENTS ET SYSTEMES	39
II.1.1 Le superalliage monocristallin MC2	39
II.1.1.a Traitements thermiques et microstructure.....	39
II.1.1.b Composition chimique.....	40
II.1.1.c Caractéristiques physiques.....	40
II.1.1.d Caractéristiques mécaniques.....	42
II.1.1.e Comportement en Oxydation	44
II.1.2 Le revêtement NiCoCrAlYTa obtenu par codéposition électrolytique	45
II.1.2.a Procédé de dépôt	45
II.1.2.b Microstructure et composition	46
II.1.2.c Caractéristiques physiques.....	49
II.1.3 Le système NiCoCrAlYTa/MC2	52
II.2 METHODES ET MOYENS EXPERIMENTAUX.....	53
II.2.1 Introduction	53
II.2.2 Eprouvettes	55
II.2.3 Essais d'oxydation isotherme longue durée	56
II.2.4 Essais de thermogravimétrie (ATG).....	56
II.2.5 Essais d'oxydation/corrosion sur bancs brûleurs TURBOMECA.....	56
II.2.5.a Banc 3 zones	56
II.2.5.b Banc 1 zone	58
II.2.5.c Procédure d'essais.....	59

Sommaire

II.2.6 Essais de fluage	60
II.2.6.a Equipement MTS.....	60
II.2.6.b Banc de fluage.....	60
II.2.6.c Procédure d'essais	61
II.2.7 Observations et analyses	63
II.2.7.a Métallographie.....	63
II.2.7.b Microscopie.....	63
II.2.7.c Diffraction rayons X.....	65

CHAPITRE III : COMPORTEMENT DES SYSTEMES EN OXYDATION/CORROSION

III.1 INTRODUCTION.....	67
III.2 ESSAIS D'OXYDATION ISOTHERME	68
III.2.1 Matrice d'essais	68
III.2.2 Evolution microstructurale du revêtement NiCoCrAlYTa de 70µm.....	68
III.2.2.a Microstructure	68
III.2.2.b Diagramme d'occurrence des phases	73
III.2.2.c Zones d'interdiffusion	73
III.2.2.d Phases TCP (Topologically Close Packed).....	75
III.2.3 Influence de l'épaisseur du revêtement.....	78
III.2.3.a Notion de réservoir d'aluminium	78
III.2.3.b Revêtement NiCoCrAlYTa 30µm.....	80
III.2.3.c Revêtement NiCoCrAlYTa 110µm.....	81
III.2.3.d Formation des phases TCP.....	82
III.3 ESSAIS DE THERMOGRAVIMETRIE.....	83
III.3.1 Cinétique d'oxydation isotherme	83
III.3.1.a Analyse des courbes.....	83
III.3.1.b Rectification de la valeur des surfaces des échantillons revêtus	85
III.3.1.c Analyse des couches d'oxydes	87
III.3.2 Cinétique d'oxydation cyclique	88
III.3.2.a Matrice d'essai	88
III.3.2.b Courbes obtenues	88
III.3.2.c Traitement des résultats.....	90
III.3.2.d Remise en cause des hypothèses	92
III.3.2.e Oxydation cyclique des systèmes.....	95
III.3.2.f Nature des couches d'oxydes formées.....	96
III.4 ESSAIS D'OXYDATION/CORROSION SUR BANCS BRULEURS	97
III.4.1 Essais banc trois zones.....	97
III.4.1.a Matrice d'essais.....	97
III.4.1.b Résultats	98
III.4.2 Essais banc 1 zone	101
III.4.2.a Cycles thermiques complexes	101
III.4.2.b Résultats.....	102
III.4.2.c Mécanismes de dégradation par corrosion de type I	102
III.4.3 Influence du platine	107
III.4.3.a Formation des couches d'oxydes	107
III.4.3.b Réservoir en aluminium	108
III.4.3.c Epaisseur de zones d'interdiffusion.....	109
III.4.3.d Dégradation par oxydation et corrosion	110
III.4.3.e Influence sur la propagation du front de corrosion.....	110

CHAPITRE IV : ESSAIS DE FLUAGE ANISOTHERME

IV.1 MATRICE D'ESSAIS.....	113
IV.2 PRESENTATION DES ESSAIS DE FLUAGE ANISOTHERME.....	115
IV.2.1 Définition des cycles thermiques	115
IV.2.1.a Vitesses de chauffage et refroidissement	115

Sommaire

IV.2.1.b	Présentation des cycles thermiques	116
IV.2.1.c	Refroidissement de fin d'essai.....	117
IV.2.2	Résultats des essais	118
IV.2.2.a	Déformation obtenue sur un cycle.....	118
IV.2.2.b	Courbe globale	118
IV.2.3	Traitement des résultats	119
IV.3	EFFET DU CYCLAGE THERMIQUE SUR LE COMPORTEMENT DU MC2 A 1150°C/80MPA.....	120
IV.3.1	Résultats des essais de fluage.....	120
IV.3.1.a	Essais de fluage isotherme.....	120
IV.3.1.b	Essais de fluage anisotherme.....	121
IV.3.2	Influence du cyclage thermique sur la durée de vie en température.....	123
IV.3.3	Influence du cyclage thermique sur la vitesse de fluage secondaire	124
IV.3.3.a	Vitesse de fluage apparente	124
IV.3.3.b	Vitesse de déformation lors d'un cycle	125
IV.3.4	Synthèse des effets du cyclage thermique	126
IV.4	INFLUENCE DES PARAMETRES DU CYCLAGE THERMIQUE SUR LA DUREE DE VIE EN FLUAGE	127
IV.4.1	Influence de la durée du palier à 1150°C	127
IV.4.2	Influence de la vitesse de chauffage et refroidissement.....	129
IV.4.3	Synthèse.....	130
IV.5	ESSAIS SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE	131
IV.5.1	Essai de fluage anisotherme sous ArgonHydrogéné	131
IV.5.2	Comparaison des essais sous air et sous ArH2.....	133
IV.5.2.a	Courbes de fluage	133
IV.5.2.b	Vitesses de fluage.....	133
IV.5.2.c	Synthèse	134
IV.6	ETUDE DES MICROSTRUCTURES	134
IV.6.1	Faciès de rupture	134
IV.6.2	Microstructure obtenue dans le cas d'un essai de fluage anisotherme	136
IV.6.3	Comparaison de la microstructure de deux éprouvettes rompues	137

CHAPITRE V : INFLUENCE DU CYCLAGE THERMIQUE

V.1	MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA DEGRADATION DES SYSTEMES EN OXYDATION/CORROSION.....	141
V.1.1	Influence du cyclage thermique.....	141
V.1.1.a	Influence sur la cinétique d'oxydation.....	141
V.1.1.b	Influence de la fréquence des cycles	143
V.1.1.c	Influence sur la nature et l'écaillage des couches d'oxydes	145
V.1.1.d	Influence sur la consommation d'aluminium	147
V.1.2	Représentativité de la géométrie des échantillons et des essais.....	149
V.1.2.a	Géométrie parallélépipédique	149
V.1.2.b	Sévérité des essais d'oxydation/corrosion	151
V.1.3	Estimation des durées de vie des systèmes.....	152
V.1.3.a	Influence de l'épaisseur du revêtement.....	152
V.1.3.b	Diagrammes d'occurrence de phases.....	154
V.1.3.c	Prise en compte de la corrosion dans l'estimation des durées de vie des systèmes	156
V.2	INFLUENCE DU CYCLAGE THERMIQUE SUR LA CINETIQUE D'ENDOMMAGEMENT EN FLUAGE A 1150°C	159
V.2.1	Phénomène contrôlé par la réactivité de surface ?	160
V.2.1.a	Prise en compte des sections non porteuses dans le modèle d'endommagement	160
V.2.1.b	Influence du revêtement	162
V.2.1.c	Influence de l'atmosphère.....	163

Sommaire

V.2.2 Phénomène lié à l'évolution microstructurale ?	164
V.2.2.a Transformations de phases	165
V.2.2.b Evolution du désaccord réticulaire	167
V.2.2.c Interprétation du fluage primaire	170
V.2.2.d Interprétation globale	171
CONCLUSION.....	175
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	179

TABLEAUX

Tableau I-1. : Constantes paraboliques d'oxydation k_p ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-2}$)	14
Tableau I-2. : Cinétique d'oxydation isotherme de divers superalliages (k_p)	15
Tableau I-3. : Constantes paraboliques de l'oxydation isotherme du NiCoCrAlYTa plasma massif	16
Tableau I-4. : Cinétique d'oxydation isotherme de différents systèmes à 1100°C [24]	20
Tableau I-5. : Résultats des essais de fluage anisotherme de Solberg [124]	26
Tableau I-6. : Coefficient de partage k_i entre les phases γ et γ' pour les éléments chimiques de différents superalliages à base de nickel [116]	36
Tableau I-7. : Influence de la variation de la composition des phases γ et γ' entre 20°C et 1050°C (% at.) sur les paramètres de maille et sur δ pour le CMSX-2 [108]	38
Tableau II-1. : Composition nominale du superalliage monocristallin MC2	40
Tableau II-2. : Températures de transformation du superalliage monocristallin MC2 [156]	41
Tableau II-3. : Valeurs moyennes des coefficients de dilatation thermique en fonction de la température pour le superalliage monocristallin MC2 [157]	41
Tableau II-4. : Valeurs du module d'Young suivant la direction de sollicitation [001] pour le superalliage monocristallin MC2 [157]	42
Tableau II-5. : Résultats des essais de traction à $T=1050^\circ\text{C}$ pour le MC2	43
Tableau II-6. : Résultats des essais de traction à $T>1050^\circ\text{C}$ pour le MC2 [145]	43
Tableau II-7. : Résultats des essais de fluage isotherme à 1150°C/80MPa sur éprouvettes parois minces en superalliage monocristallin MC2 [8]	44
Tableau II-8. : Constantes paraboliques d'oxydation du superalliage monocristallin MC2	44
Tableau II-9. : Spécification de la composition massique du revêtement NiCoCrAlYTa en codéposition électrolytique [159]	45
Tableau II-10. : Composition chimique du revêtement NiCoCrAlYTa en codéposition électrolytique	47
Tableau II-11. : Composition chimique du revêtement NiCoCrAlYTa + Pt en fonction de l'épaisseur	49
Tableau II-12. : Coefficient d'expansion thermique du revêtement NiCoCrAlYTa électrolytique	50
Tableau II-13. : Matrice des essais effectués	54
Tableau II-14. : Dispersion des résultats lors de trois analyses EDX successives sur la même zone de revêtement	63
Tableau II-15. : Dispersion des résultats lors de l'analyse EDX sur 5 zones différentes d'un même revêtement électrolytique	64
Tableau III-1. : Moyens d'essais utilisés pour les essais d'oxydation et de corrosion	67
Tableau III-2. : Composition chimique du revêtement NiCoCrAlYTa (70 μm) après 900h à 1000°C	69
Tableau III-3. : Evolution de la microstructure d'un NiCoCrAlYTa (70 μm) en fonction du temps et de la température	70
Tableau III-4. : Influence de l'épaisseur du revêtement sur sa microstructure résultante après 900h	79
Tableau III-5. : Constantes paraboliques d'oxydation isotherme à 1150°C	85
Tableau III-6. : Evaluation de la surface des échantillons	85
Tableau III-7. : Matrice d'essai d'ATG cyclique	88
Tableau III-8. : Influence de l'oxydation anisotherme et de la nature de la couche d'oxyde sur l'évaluation des données d'oxydation cyclique [94]	94
Tableau III-9. : Nombre de cycles maximal à 900°C pour chacun des systèmes revêtus (substrat MC2)	99
Tableau III-10. : Analyses EDS des zones proches de la surface après 1306 cycles au banc 1 zone (Compositions massiques)	111
Tableau IV-1. : Essais de fluage à 1150°C/80MPa sur le MC2	114
Tableau IV-2. : Vitesses de chauffage et de refroidissement en fonction du type de cyclage	115
Tableau IV-3. : Résultats des essais de fluage isotherme du MC2 sous air à 1150°C/80MPa	120
Tableau IV-4. : Résultats des essais de fluage anisotherme sur MC2 sous air à 1150°C/80MPa (palier 30min)	121
Tableau IV-5. : Influence de la durée du palier et des vitesses de chauffage et de refroidissement	128
Tableau IV-6. : Résultats des essais de fluage anisotherme sous atmosphère contrôlée	131

Tableau V-1. : Comparaison des constantes paraboliques d'oxydation	142
Tableau V-2. : Rapport des durées de vie entre fluage isotherme et en cyclage thermique pour le MC2 nu.....	161

FIGURES

Figure I-1. : Solidification et microstructure [4]	4
Figure I-2. : Microstructure d'un superalliage à base de nickel après traitement thermique [8]	5
Figure I-3. : Les différents types de revêtements métalliques (MEB-Electrons rétrodiffusés BSE)	8
Figure I-4. : Résistance à l'oxydation et à la corrosion de différents revêtements [22].....	8
Figure I-5. : Microstructure d'un revêtement MCrAlY (MEB-BSE) [30]	9
Figure I-6. : Transformations de phases dans un Ni-Cr-Al [33].....	9
Figure I-7. : Dégradations liées à l'environnement en fonction de la température [d'après 60]	12
Figure I-8. : Microstructure de dégradation des deux types de corrosion [67].....	13
Figure I-9. : Constante parabolique d'oxydation k_p	15
Figure I-10. : Oxydation d'un NiCoCrAlY [84]	16
Figure I-11. : Microstructure de la zone d'interdiffusion [19].....	18
Figure I-12. : Microstructure de la zone d'interdiffusion d'un NiCoCrAlYTaNiCoCrAlYTa/MC2 [87].....	18
Figure I-13. : Oxydation cyclique à 1100°C de systèmes MCrAlY/superalliages [90].....	19
Figure I-14. : Présentation de différents cycles thermiques [92]	21
Figure I-15. : Distribution des contraintes internes dans une microstructure γ/γ' [107]	23
Figure I-16. : Courbe schématique du fluage d'un superalliage monocristallin [113].....	24
Figure I-17. : Microstructures correspondant aux différents stades de fluage [113].....	25
Figure I-18. : Cycles thermiques et de contraintes définis lors d'essais de fluage anisotherme.....	27
Figure I-19. : Coefficient d'expansion thermique moyen de différents MCrAlY (%at.) [80].....	28
Figure I-20. : Relaxation des contraintes dans un revêtement lors d'un cycle thermique [129].....	29
Figure I-21. : Température de transition ductile-fragile (DBTT)	30
Figure I-22. : Contrainte maximale à la rupture en traction.....	30
Figure I-23. : Influence de différents paramètres sur la résistance du revêtement à l'écaillage des couches d'oxydes	32
Figure I-24. : Carte de performance p- k_p [144]	32
Figure I-25. : Evolution de la fraction volumique de γ' pour le MC2, l'AM1 et le MCNG [116,145].....	33
Figure I-26. : Evolution de la fraction volumique de γ' [102]	34
Figure I-27. : Dissolution et précipitation des γ' dans les superalliages à base de nickel.....	35
Figure I-28. : Paramètre de maille et désaccord réticulaire [116].....	37
Figure II-1. : Microstructure du MC2 après traitement thermique (ce travail)	40
Figure II-2. : Schéma de principe de l'installation de codéposition électrolytique [17].....	46
Figure II-3. : Micrographies M.E.B (électrons rétrodiffusés, BSE) de la microstructure du revêtement NiCoCrAlYTa électrolytique.....	46
Figure II-4. : Epaisseurs de revêtement étudiées.....	47
Figure II-5. : Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de la microstructure du revêtement NiCoCrAlYTa modifié au platine	48
Figure II-6. : Diagrammes DRX du NiCoCrAlYTa + Pt.....	48
Figure II-7. : Profil de concentration sur le revêtement NiCoCrAlYTa (70 μ m) modifié au platine	49
Figure II-8. : Coefficient de dilatation du NiCoCrAlYTa électrolytique massif [30].....	50
Figure II-9. : Module d'Young dynamique du NiCoCrAlYTa électrolytique massif [30]	51
Figure II-10. : Propriétés en traction.....	51
Figure II-11. : Zone d'interdiffusion du système MC2 + NiCoCrAlYTa électrolytique	52
Figure II-12. : Exemple de pale de turbine haute pression avec « baignoire ».....	54
Figure II-13. : Plan des éprouvettes d'oxydation/corrosion.....	55
Figure II-14. : Plan des éprouvettes de fluage à paroi mince.....	55
Figure II-15. : Banc d'oxydation/corrosion 3 zones.....	57
Figure II-16. : Banc brûleur 1 zone.....	58

Figure II-17. : Préparation de l'éprouvette de fluage (a) positionnement du laser et des drapeaux (b) thermocouples et (c) vue de coté.....	61
Figure II-18. : Analyse des couches d'un revêtement et profil de concentration des éléments.....	65
Figure III-1. : Microstructure d'un NiCoCrAlYTa 70µm oxydé 900h à 950°C (MEB-BSE).....	69
Figure III-2. : Diagramme de phases ternaire Ni-Cr-Al [166].....	71
Figure III-3. : Microstructures du revêtement NiCoCrAlYTa 70µm oxydé à 1100°C (MEB-BSE)	71
Figure III-4. : Microstructures du revêtement NiCoCrAlYTa 70µm après 900h (MEB-BSE).....	72
Figure III-5. : Diagramme d'occurrence des phases du revêtement NiCoCrAlYTa (70µm) sur superalliage MC2.....	73
Figure III-6. : Croissance de la zone d'interdiffusion à 1100°C.....	74
Figure III-7. : Morphologie des zones de déplétion après 900h.....	74
Figure III-8. : Evolution de la zone de déplétion pour un NiCoCrAlYTa 70µm après 900h d'oxydation (MEB-BSE).....	75
Figure III-9. : Evolution de la morphologie des phases TCP à 1100°C (MEB-BSE).....	76
Figure III-10. : Analyse EDS d'une phase TCP de type μ	77
Figure III-11. : Influence de la température sur la morphologie des phases TCP après 900h (MEB-BSE).....	77
Figure III-12. : Influence de l'épaisseur du revêtement sur sa microstructure après 900h à 1000°C (MEB-BSE).....	78
Figure III-13. : Perte relative en aluminium après 900h d'oxydation à différentes températures.....	79
Figure III-14. : Micrographie des couches d'oxydes après 900h à 1100°C sur le NiCoCrAlYTa 70µm ...	80
Figure III-15. : Diagramme d'occurrence des phases du revêtement NiCoCrAlYTa 30µm sur superalliage MC2.....	81
Figure III-16. : Diagramme d'occurrence des phases du revêtement NiCoCrAlYTa 110µm sur superalliage MC2.....	81
Figure III-17. : Formation des phases TCP après 900h à 1100°C (MEB-BSE).....	82
Figure III-18. : Micrographie d'une phase TCP après 900h à 1100°C (MEB-BSE)	82
Figure III-19. : Oxydation isotherme du MC2 nu et revêtu NiCoCrAlYTa 30 et 70µm à 1150°C.....	83
Figure III-20. : Détermination des k_p instantanés pour le MC2 en oxydation isotherme à 1150°C.....	84
Figure III-21. : Micrographie de la rugosité de l'échantillon MC2 revêtu NiCoCrAlYTa 30µm.....	86
Figure III-22. : Etude des couches d'oxydes formées sur le NiCoCrAlYTa 30µm après 4h à 1100°C.....	87
Figure III-23. : Etude des couches d'oxydes formées sur le NiCoCrAlYTa 70µm après 4h à 1100°C.....	87
Figure III-24. : Cinétique d'oxydation cyclique du MC2 à 1150°C sous flux d'air synthétique	89
Figure III-25. : Variations de masse à 1150°C de l'échantillon MC2 non revêtu.....	89
Figure III-26. : Evaluation du coefficient parabolique d'oxydation isotherme pour le MC2 à 1150°C en fonction du nombre de cycles.....	90
Figure III-27. : Ecaillage de la couche d'oxyde lors de l'oxydation cyclique du MC2 à 1150°C	91
Figure III-28. : Carte P- k_p – Oxydation cyclique du MC2 à 1150°C	92
Figure III-29. : Micrographie de la couche d'oxyde observée sur le MC2 nu oxydé 48 cycles à 1150°C (MEB-BSE)	93
Figure III-30. : Correction de la poussée d'Archimède lors de l'oxydation cyclique du MC2 à 1150°C	93
Figure III-31. : Evaluation de l'oxydation hors palier lors de l'oxydation cyclique du MC2 à 1150°C.....	94
Figure III-32. : Oxydation cyclique du MC2 nu et revêtu NiCoCrAlYTa 30 et 70µm à 1150°C.....	95
Figure III-33. : Calcul des paramètres d'oxydation cyclique à 1150°C.....	96
Figure III-34. : Visualisation des couches d'oxydes formées après oxydation cyclique du MC2 nu (MEB-BSE).....	96
Figure III-35. : Températures mesurées sur le banc 3 zones lors d'un cycle.....	98
Figure III-36. : Prise de masse des différents systèmes revêtus lors de la corrosion à 900°C en banc brûleur	98
Figure III-37. : Dégradation des éprouvettes corrodées à 900°C en banc brûleur.....	99
Figure III-38. : Dégradation des éprouvettes après 954 cycles à 1000°C (MEB-BSE).....	100
Figure III-39. : Cinétique d'oxydation cyclique à 1100°C du MC2 revêtu	100
Figure III-40. : Cycle thermique complexe – banc brûleur 1 zone.....	101
Figure III-41. : Dégradation et nombre de cycles des éprouvettes après essai au banc 1 zone	102

Figure III-42. : Microstructure d'un revêtement NiCoCrAlYTa (110µm) après 945 cycles au banc 1 zone (MEB-BSE)	103
Figure III-43. : Microstructure du front de corrosion interne (revêtement NiCoCrAlYTa) après 945 cycles dans le banc 1 zone (MEB-BSE).....	103
Figure III-44. : Front de corrosion interne dans le substrat MC2	105
Figure III-45. : Diagramme de stabilité des phases des systèmes Al-O-S et Cr-O-S à 900°C [170]	106
Figure III-46. : Influence du platine sur l'épaisseur et la morphologie de la couche d'oxyde (MEB-BSE)	107
Figure III-47. : Influence du platine sur le profil de diffusion de l'aluminium après 954 cycles à 1000°C.....	108
Figure III-48. : Influence du platine sur l'épaisseur de la zone de déplétion après 954 cycles à 1100°C (MEB-BSE)	109
Figure III-49. : Influence du platine sur la dégradation du revêtement après 954 cycles à 1100°C.....	109
Figure III-50. : Influence du platine sur la morphologie de la corrosion interne du revêtement NiCoCrAlYTa et NiCoCrAlYTa+Pt (MEB-BSE).....	110
Figure III-51. : Morphologie de la dégradation du revêtement NiCoCrAlYTa+Pt (30µm) après 1306 cycles en banc brûleur (banc 1 zone) (MEB-BSE)	111
Figure IV-1. : Type de cyclage thermique : (a) vitesses lentes et (b) vitesses rapides.....	115
Figure IV-2. : Vitesse de chauffage – Montée rapide	116
Figure IV-3. : Enregistrement des cycles thermiques	117
Figure IV-4. : Refroidissement de fin d'essai sur le banc de fluage.....	117
Figure IV-5. : Variation de la déformation et de la température de l'éprouvette lors d'un cycle thermique.....	118
Figure IV-6. : Courbe de déformation brute obtenue lors d'un essai de fluage anisotherme à 1150°C/80MPa.....	118
Figure IV-7. : Comparaison de la dilatation due au cyclage thermique et de la dilatation théorique.....	119
Figure IV-8. : Déformation cumulée en température (1150°C) lors d'un essai de fluage anisotherme	120
Figure IV-9. : Résultats des essais de fluage isotherme sur MC2 à 1150°C/80MPa	121
Figure IV-10. : Courbes de fluage anisotherme sur éprouvettes en MC2 nus et revêtus à 1150°C/80MPa.....	122
Figure IV-11. : Influence du revêtement sur la durée de vie en fluage anisotherme à 1150°C/80MPa	122
Figure IV-12. : Courbes de déformation obtenues dans le cadre d'essai de fluage isotherme et anisotherme à 1150°C/80MPa	123
Figure IV-13. : Comparaison des courbes de fluage isotherme et anisotherme à 1150°C/80MPa.....	123
Figure IV-14. : Comparaison des durées de vie en fluage à 1150°C/80MPa obtenues sur éprouvettes en MC2 nues et revêtues pour des essais de fluage isotherme et cyclique.....	124
Figure IV-15. : Vitesses de fluage secondaire lors d'essais de fluage isotherme et anisotherme.....	124
Figure IV-16. : Vitesses de fluage comparées pour le fluage isotherme et anisotherme à 1150°C/80MPa.....	125
Figure IV-17. : Courbes de déformation d'une éprouvette lors d'un essai de fluage anisotherme.....	125
Figure IV-18. : Calcul des vitesses de déformation sur chacun des cycles lors d'un essai de fluage anisotherme	126
Figure IV-19. : Influence du cyclage thermique à 1150°C/80MPa	127
Figure IV-20. : Influence de la durée du palier sur la durée de vie en fluage anisotherme à 1150°C/80MPa.....	128
Figure IV-21. : Déformation enregistrée lors d'un cycle pour des essais de fluage anisotherme à durées de palier différentes	129
Figure IV-22. : Influence de la vitesse de cyclage thermique sur la durée de vie en fluage à 1150°C/80MPa.....	130
Figure IV-23. : Influence de la durée de palier à 1150°C et de la vitesse de chauffage/refroidissement sur le comportement du MC2 en essai de fluage anisotherme à 1150°C/80MPa	130
Figure IV-24. : Comparaison des durées de vie pour des essais de fluage isotherme et anisotherme sous argon hydrogéné à 1150°C/80MPa	132
Figure IV-25. : Essai de fluage anisotherme sous ArH2.....	132
Figure IV-26. : Influence de l'atmosphère sur la durée de vie en fluage.....	133

Figure IV-27. : Comparaison des vitesses de fluage pseudo-secondaire lors d'essais de fluage anisotherme sous air et sous ArH2	134
Figure IV-28. : Eprouvettes rompues après essai de fluage à 1150°C/80MPa	135
Figure IV-29. : Faciès de rupture des éprouvettes après fluage à 1150°C/80MPa (MEB-SE).....	135
Figure IV-30. : Etude microstructurale lors des différents stades d'un essai de fluage anisotherme à 1150°C/80MPa (paliers 15min)	136
Figure IV-31. : Microstructure γ/γ' obtenue à l'issue d'un essai de fluage isotherme sur du MC2 à 1150°C/80MPa (MEB-SE) (28.7h).....	138
Figure IV-32. : Microstructure γ/γ' obtenue à l'issue d'un essai de fluage anisotherme sur du MC2 à 1150°C/80MPa (MEB-SE) (14.4h).....	138
Figure V-1. : Comparaison des cinétiques d'oxydation isotherme et cyclique à 1150°C	141
Figure V-2. : Diagramme p-kp des différents systèmes à 1150°C	142
Figure V-3. : Influence de la fréquence des cycles sur le gain de masse net du MC2 à 1150°C	143
Figure V-4. : Influence de la fréquence des cycles sur la vitesse de dégradation des systèmes.....	144
Figure V-5. : Comparaison des diffractogrammes du NiCoCrAlYTa 30 μ m oxydée de façon isotherme et cyclée à 1150°C	145
Figure V-6. : Evolution des contraintes de compression dans l'alumine pour différents systèmes [27] ..	146
Figure V-7. : Evolution des coefficients thermiques d'expansion en fonction de la microstructure pour un revêtement NiCoCrAlYTa sur superalliage [182]	146
Figure V-8. : Comparaison des zones de déplétion en oxydation isotherme et cyclique à 1150°C	147
Figure V-9. : Profil de concentration de l'aluminium.....	148
Figure V-10. : Visualisation de la géométrie d'une pale de turbine HP TURBOMECA	149
Figure V-11. : Profil de concentration de l'aluminium dans le revêtement après 573 cycles à 1100°C...	150
Figure V-12. : Dégradation des échantillons après 945 cycles au banc brûleur 1 zone.....	150
Figure V-13. : Géométrie et dégradation des échantillons [187].....	151
Figure V-14. : Comparaison des faciès de dégradation sur bancs brûleurs et en retour d'expérience [187].....	151
Figure V-15. : Influence de l'épaisseur du revêtement sur l'initiation de la dégradation des échantillons	152
Figure V-16. : Influence de l'épaisseur d'un revêtement NiAl sur sa ductilité [139].....	153
Figure V-17. : Comparaison de la dégradation sur les sommets après 573 cycles à 1100°C.....	153
Figure V-18. : Estimation de la température équivalente correspondant à l'essai sur le banc brûleur 1 zone [187]	154
Figure V-19. : Cartographie de la microstructure des zones saines après essais d'oxydation/corrosion ..	155
Figure V-20. : Cartographie de la microstructure des zones dégradées après essais aux bancs brûleurs .	155
Figure V-21. : Paramètres déterminants l'initiation des phénomènes de corrosion [65].....	158
Figure V-22. : Epaisseur des zones de déplétion sur MC2 après essai de fluage	161
Figure V-23. : Comparaison des déformations lors d'essais de fluage sous air et ArH2 à 1150°C/80MPa	163
Figure V-24. : Température et déformation de l'échantillon lors d'un essai de fluage en cyclage thermique à 1150°C/80MPa	164
Figure V-25. : Micrographie électronique à balayage d'une microstructure après essai de fluage en cyclage thermique (1150°C/80MPa).....	166
Figure V-26. :Etude du désaccord paramétrique lors d'un cyclage thermique sur un échantillon en AM1	167
Figure V-27. : Evolution du désaccord paramétrique $\delta_{//}$ et de la déformation plastique avec le temps lors d'un essai de fluage sur l'AM1 [218]	169
Figure V-28. : Essai de fluage sur l'IN718 avec modification de la température en cours d'essai [121].	173

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les pales de turbines Haute Pression (HP) sont les composants des turbines à gaz les plus sollicités à la fois au niveau mécanique et au niveau environnemental. Les performances des turbines dépendent directement du potentiel de ces composants dans des conditions de sollicitation élevées, en terme de contrainte et de température. Les dimensions des pales TURBOMECA ne permettent pas le refroidissement des composants par canaux internes, il est donc nécessaire d'utiliser un matériau stable à haute température et qui présente de bonnes propriétés mécaniques. Le développement de superalliages monocristallins à base de nickel a permis de répondre aux contraintes d'origine mécanique (fluage dû à la force centrifuge) sans toutefois résoudre les problèmes engendrés par l'environnement de fonctionnement des pales (oxydation, corrosion, érosion). Des revêtements spécifiques ont été mis au point pour limiter ce type de dégradation, et l'optimisation de l'adéquation substrat-revêtement reste un enjeu industriel important. Le choix de ces protections résulte d'un compromis entre les exigences de certification et les sollicitations en service.

Des conditions de sollicitations extrêmes, que l'on retrouve dans les régimes d'urgence de turbines pour hélicoptère, mettent en évidence la complexité des interactions entre le substrat et le revêtement. Les propriétés mécaniques du superalliage peuvent ainsi être affectées de façon très sensible par le revêtement ou l'environnement. Les conditions de certification, qui peuvent se rapprocher des limites d'utilisation des superalliages, imposent de tenir compte de ces effets dans les règles de dimensionnement des pales.

Les superalliages monocristallins à base de nickel sont soumis dans leurs utilisations habituelles à des sollicitations cycliques très éloignées des essais de fluage qui servent à les caractériser. L'étude du comportement et de la microstructure de l'alliage sous des régimes thermiques évolutifs est devenue nécessaire. Des essais de fluage en conditions de cyclage thermique à haute température ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) vont ajouter à l'endommagement sous charge une évolution microstructurale du fait des dissolutions et précipitations successives. Les problèmes de stabilité microstructurale des superalliages, soumis à des perturbations d'origine thermique et mécanique, sont des facteurs à prendre en compte dans la prévision de leur durée de vie. Le comportement des matériaux en température dépend t-il de la succession de cycles thermiques ?

Par ailleurs, la résistance à l'environnement doit être prise en compte au même titre que la résistance mécanique. En effet, une dégradation trop rapide de la pale due à des phénomènes d'oxydation et de corrosion à chaud ne permettrait pas d'exploiter totalement le potentiel de résistance en fluage de ces alliages. L'étude des dégradations du revêtement en fonction des températures et des durées d'utilisation en service nécessite la mise en œuvre d'essais d'oxydation et de corrosion, et l'utilisation de cycles thermiques complexes.

L'objectif de la thèse est de caractériser l'influence du cyclage thermique sur les comportements du système revêtement/substrat. Nos efforts ont été concentrés sur l'étude couplée des dégradations environnementales et mécaniques à haute température qui sont représentatives de l'application pale de turbine.

Le chapitre I présente une étude bibliographique des matériaux (superalliages, revêtements) utilisés dans les pales HP. Il introduit également les dégradations subies par les pales en service (oxydation, corrosion, fluage). Notre attention s'est enfin portée sur l'influence du cyclage thermique sur les comportements des systèmes substrat/revêtement, en surface et à cœur.

Le chapitre II regroupe dans une première partie les données qui caractérisent le superalliage monocristallin étudié (MC2) et le revêtement de protection (NiCoCrAlYTa), en tenant compte des paramètres physico-chimiques et des propriétés mécaniques. Il introduit également la notion de système, constitué par le couple revêtement/superalliage, dont les propriétés sont dépendantes de ses constituants et de leur association. Il présente dans une deuxième partie les essais et moyens mis en œuvre au cours de ce travail, ainsi que les procédures suivies lors de la mise en place d'essais en condition de cyclage thermique.

Les résultats des essais d'oxydation et corrosion sont détaillés dans le chapitre III. Ils permettent de définir le comportement global des revêtements pour les températures et les dégradations rencontrées en service. De plus, ils mettent également en avant la complexité des phénomènes de corrosion rencontrés dans les turbines à gaz aéronautiques.

Dans le chapitre IV, le comportement mécanique des systèmes est évalué en fluage dans des conditions isothermes et dans des conditions de cyclage thermique. L'influence du cyclage thermique sur la durée de vie à 1150°C est clairement mise en évidence, et les paramètres qui caractérisent les cycles (vitesse de chauffage, durée du palier) sont étudiés. Au terme des deux types d'essais, la comparaison microstructurale des échantillons est réalisée.

Enfin, le chapitre V présente une réflexion axée sur la spécificité du cyclage thermique. Il met en avant l'influence que peut avoir la succession de cycles thermiques sur les comportements en oxydation des matériaux nus et revêtus et sur la durée de vie en fluage des systèmes. La représentativité des échantillons (géométrie, revêtement) et des essais mis en œuvre dans ce travail est également discutée.

CHAPITRE I

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Cette première partie permet de situer le contexte et d'introduire les notions techniques abordées au cours des chapitres suivants. Nous nous attacherons à présenter les matériaux, puis à faire le bilan des dégradations subies en service et des essais mis en œuvre pour les simuler et les comprendre. Nous nous attarderons enfin sur l'utilisation spécifique des turbomachines en conditions de cyclage thermique et les conséquences sur les systèmes.

I.1 PRESENTATION DES MATERIAUX

I.1.1 Les superalliages monocristallins

Les superalliages utilisés pour les pales de turbine sont des alliages à base de nickel dont les principales caractéristiques sont les bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures de l'ordre de 1100°C à 1150°C et la bonne résistance à la fatigue thermique. Ces superalliages à base de nickel présentent une masse volumique plus faible que la plupart des autres alliages à température de fusion élevée.

I.1.1.a Evolution des procédés d'élaboration

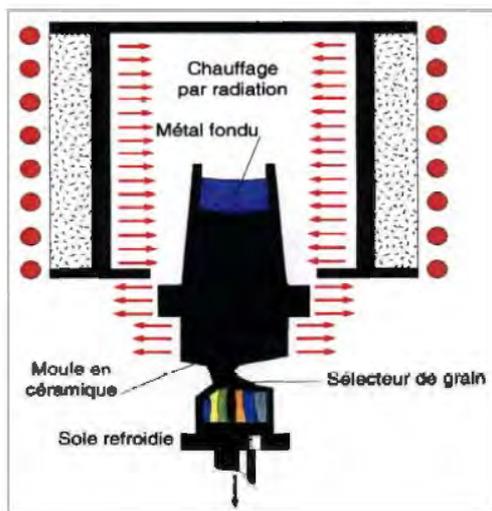
L'évolution des procédés d'élaboration des superalliages depuis le milieu des années 50 [1] a permis d'augmenter les domaines d'utilisation des matériaux en terme de contrainte et de température. Le passage d'alliages à grains équiaxes élaborés par coulée conventionnelle à des alliages à grains colonnaires élaborés par solidification dirigée permet d'obtenir une structure où tous les joints de grains sont parallèles à l'axe de contrainte principale, ce qui augmente considérablement les caractéristiques en fluage des pales. Enfin, plus récemment, l'obtention de pièces monograins (monocristallines par abus de langage) a amélioré les propriétés mécaniques des matériaux. Ces améliorations résultent principalement de l'absence de joints de grains (suppression du problème de fissuration et de rupture intergranulaire), et de l'augmentation de la température de fusion commençante (par la suppression des ajouts d'éléments renforçateurs des joints). Dans le même temps, l'optimisation des compositions chimiques des superalliages s'est faite en respectant un certain nombre de propriétés à atteindre, notamment l'augmentation des propriétés mécaniques mais également l'aptitude à la solidification monocristalline, à l'homogénéisation ou à la stabilité structurale du superalliage [2]. Les nuances chimiques mises au point sont maintenant spécifiques à chaque motoriste en fonction de leurs utilisations respectives [3].

I.1.1.b Elaboration des superalliages mono cristallins

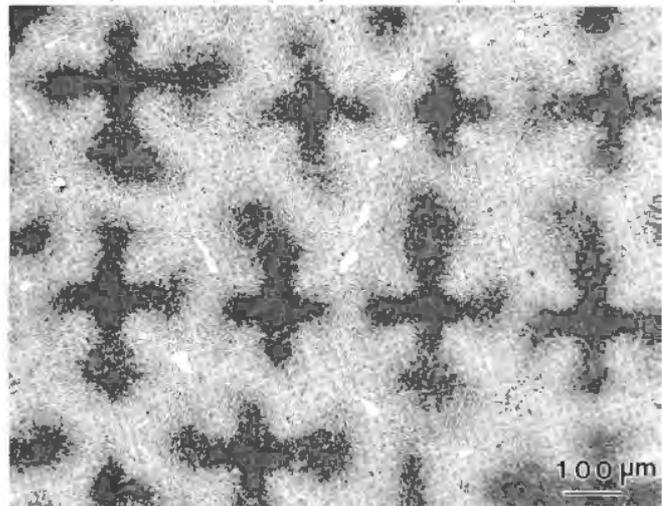
I.1.1.b.i Solidification

On utilise pour l'élaboration des superalliages monocristallins un procédé dit de BRIDGMAN : une solidification dirigée dans un four à gradient thermique et sous vide pour éviter l'oxydation (Figure I-1a). Le gradient thermique permet la croissance de petits cristaux en colonne et un sélecteur de grains laisse passer un seul cristal pour aller dans le moule. Le moule est ensuite déplacé avec une vitesse de tirage optimisée et sous un gradient thermique au niveau du front de solidification [4]. On obtient en fin de procédé une pièce monocristalline d'axe de croissance $\langle 001 \rangle$. Ces conditions de solidification conduisent à une croissance dendritique (Figure I-1b).

La vitesse de tirage et le gradient thermique contrôlent directement la microstructure de l'alliage puisqu'ils déterminent la distance interdendritique, donc la périodicité des ségrégations. Cette solidification engendre en effet des hétérogénéités de composition entre le cœur et le bord des dendrites, et un étalement de la température de précipitation et des tailles des précipités.



(a) Schéma du procédé de solidification



(b) Microstructure d'un alliage brut de coulée

Figure I-1. : Solidification et microstructure [4]

I.1.1.b.ii Homogénéisation et traitement thermique

L'application de plusieurs traitements thermiques adéquats permet d'éliminer les porosités et les hétérogénéités chimiques, d'optimiser la microstructure en terme de forme et de taille de précipités, et d'aboutir ainsi à une amélioration considérable des propriétés mécaniques du matériau [5].

Le premier traitement thermique appliqué est un traitement de mise en solution destiné à dissoudre les eutectiques γ/γ' et réduire la microségrégation chimique résultant de la croissance dendritique lors de la solidification, sans atteindre la température de fusion commençante (brûlures). Le temps nécessaire pour éliminer totalement les ségrégations dépend directement de l'espace interdendritique. Il subsiste en général après traitement une ségrégation chimique résiduelle considérée comme non gênante. La durée du traitement à l'échelle industrielle dépend de chaque nuance d'alliage. Le contrôle de la vitesse de refroidissement est indispensable pour une maîtrise correcte de la géométrie et de la taille des précipités.

Des traitements de revenus sont ensuite utilisés pour optimiser la structure en terme de taille et d'orientation des précipités. La température et la durée des revenus sont adaptées à chaque composition d'alliage en fonction des systèmes et des applications [6]. Le traitement thermique classique TURBOMECA des superalliages pour pales de turbine comprend deux étapes distinctes : un traitement de précipitation (6h à 1080°C) et un traitement de vieillissement (20h à 870°C). Ces traitements thermiques ont été optimisés afin d'obtenir les meilleures propriétés en fluage pour des températures variant de 760°C à 1050°C [5].

I.1.1.c Microstructure et composition chimique

I.1.1.c.i Microstructure

Les superalliages à base de nickel doivent leur haute résistance mécanique à leur microstructure particulière. Ces alliages biphasés sont constitués d'une matrice austénitique γ -Ni cubique à faces centrées (cfc) renforcée par la précipitation d'une phase intermétallique γ' -Ni₃(Al,Ti) (structure L1₂ ordonnée) avec divers éléments d'alliages (Figure I-2a). La phase γ' durcissante est ordonnée et cohérente avec la matrice (Figure I-2b). Son rôle est de limiter la propagation des dislocations lors de la déformation plastique ; l'enchevêtrement des dislocations empêche alors leur mouvement : c'est le principe du durcissement structural. La fraction volumique de la phase γ' à température ambiante est de l'ordre de 70% à 75% dans un superalliage à base de nickel pour pales de turbine [7]. La microstructure obtenue après traitement thermique est composée de précipités à morphologie cuboïdale parfaitement alignés (Figure I-2c).

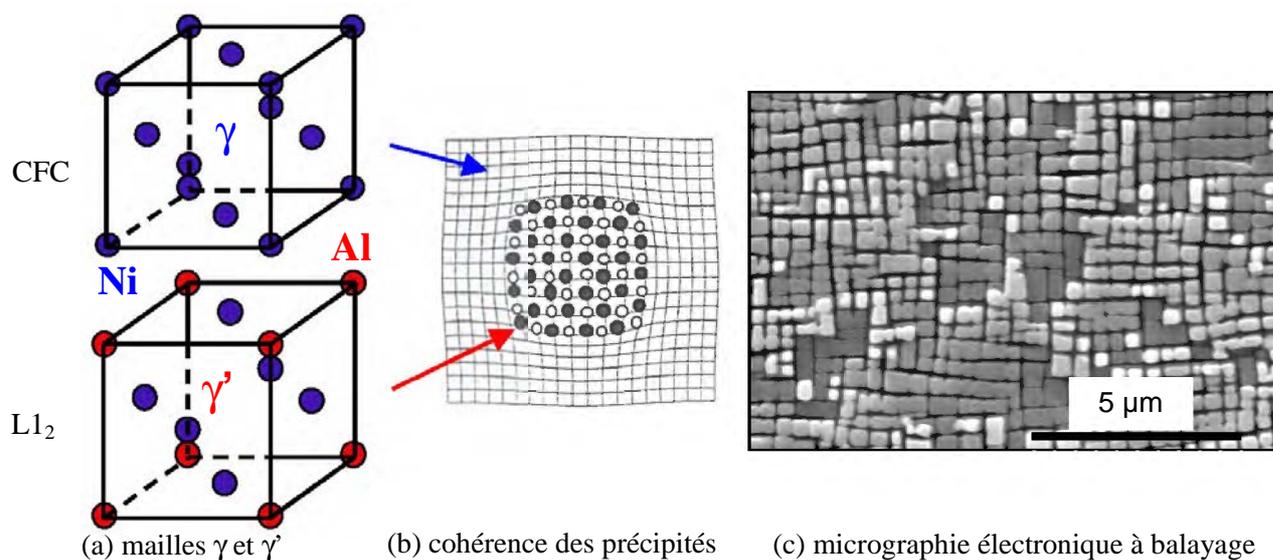


Figure I-2. : Microstructure d'un superalliage à base de nickel après traitement thermique [8]

I.1.1.c.ii Composition chimique

Le choix de la composition chimique dépend des caractéristiques spécifiques des conditions d'utilisation. Le passage d'une microstructure polycristalline à une microstructure monocristalline a engendré des modifications en terme de composition chimique [3]. La suppression des éléments de renforcement des joints de grains (C, B, Zr) dans les pièces monocristallines a eu pour effet d'accroître la température de fusion et d'obtenir un gain de l'ordre de 50°C en température d'utilisation. La composition chimique des superalliages a été optimisée au cours de leur développement, ce qui a abouti à la classification en plusieurs générations [2,3].

- Les superalliages à base de nickel de première génération sont constitués principalement de chrome (Cr), cobalt (Co), molybdène (Mo), tungstène (W), aluminium (Al), titane (Ti) et tantale (Ta).
- Les superalliages monocristallins de deuxième génération ont été enrichis en rhénium (Re) (3% mas.) au détriment de W et Mo afin d'augmenter de façon significative la résistance au fluage à haute température. Le rhénium peut former des clusters dans la matrice γ , ce qui est une source de renforcement supérieure par rapport au durcissement en solution solide. La température d'utilisation est également augmentée de 30°C. La teneur en chrome est passée de 8% mas. à 5-7% mas., permettant d'obtenir des teneurs élevées en Re, W et Mo dans la matrice.
- Les superalliages de troisième génération sont enrichis en Re à hauteur de 6% mas., avec un ajout de ruthénium (Ru) dans le cas du MCNG [9]. La teneur en Cr est encore diminué à 4% mas.. Ces superalliages contiennent également des concentrations en éléments mineurs (C, B), réintroduits dans les compositions des superalliages pour augmenter la tolérance du matériau aux problèmes liés à l'existence de sous-joints de grains, et diminuer ainsi le nombre de pales rebutées après usinage.
- Les superalliages contenant Re et Ru entrent aujourd'hui dans la famille des superalliages monocristallins de quatrième génération.

I.1.1.c.iii Rôle des éléments d'alliages

Chaque élément d'alliage entrant dans la composition des superalliages a un rôle spécifique que nous développons ci-dessous [10] :

- Le chrome (Cr) ségrège fortement dans la phase γ où il agit en tant qu'élément durcissant de solution solide. Son rôle est également d'apporter une protection contre l'oxydation et la corrosion par la formation en surface d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de sulfures de chrome à très haut point de fusion.
- Le cobalt (Co), dont la fonction est complexe, est γ -gène et intervient peu comme élément durcissant. Sa présence peut cependant diminuer la solubilité d'éléments γ '-gènes dans la phase γ , notamment celle de Al.
- L'aluminium (Al) joue essentiellement deux rôles. D'une part, sa présence en quantité suffisante favorise la tenue à l'oxydation haute température par la formation en surface d'une couche continue et protectrice d'alumine (Al_2O_3). D'autre part, il joue un rôle durcissant comme constituant de la phase γ' dont il assure la stabilité de structure.

- Le titane (Ti) et le tantale (Ta) sont des éléments γ' -gènes qui durcissent la phase γ' en se substituant à Al dont le diamètre atomique est plus faible. Ils conduisent à une plus grande stabilité thermique de cette phase dans la gamme de températures de fonctionnement des pales haute pression (760°C-1100°C). Ils forment aussi des carbures de type (Ta,Ti)C.
- Le molybdène (Mo), le tungstène (W) et le rhénium (Re) apportent un durcissement de la solution solide, préférentiellement dans γ pour Mo et Re, et dans les deux phases pour W. Mo et W forment des carbures de type M_6C . Dans les alliages contenant un niveau élevé d'éléments réfractaires et un excès de chrome, des instabilités apparaissent dans le substrat. Ces phases dites TCP (Topologically Close Packed) [11,12] précipitent sous forme de plaquettes dans la matrice et sont extrêmement fragilisantes.

I.1.2 Les revêtements protecteurs

Les conditions de fonctionnement des pales HP sont si sévères qu'il n'est plus possible de développer des alliages présentant un compromis acceptable entre leurs propriétés mécaniques à température élevée et leur résistance à l'oxydation et à la corrosion à chaud. Des revêtements protecteurs sont donc utilisés pour éviter leur dégradation rapide par oxydation ou corrosion en service.

I.1.2.a Les différents types de revêtements

La protection utilisée est spécifique à chaque sollicitation. Dans le cas des revêtements utilisés dans les turbines, le principal objectif est de protéger le substrat de l'oxydation et de la corrosion. Ils doivent cependant répondre à d'autres spécifications, notamment la résistance à la fissuration par fatigue thermique, la compatibilité chimique avec le substrat, un coefficient de dilatation thermique sensiblement identique au substrat sous peine d'engendrer des contraintes internes et des déformations non négligeables. Enfin, ils ne doivent pas altérer les propriétés mécaniques du substrat (fluage haute température, résistance à la fatigue). Pour la protection des pales HP, il existe trois grands types de revêtements (Figure I-3) [13,14,15] :

- Les revêtements dits de diffusion, simple et modifié. Ils sont formés par la diffusion de l'aluminium à l'intérieur du superalliage constituant le substrat. Il se forme des couches constituées principalement de composés intermétalliques tels que β -NiAl ou γ' -Ni₃Al. L'ajout d'éléments (revêtements modifiés) comme le platine (Pt) permet d'améliorer la résistance à l'oxydation et à la corrosion du revêtement [16].
- Les revêtements de dépôt d'alliage de type MCrAlY. Ils peuvent être obtenus par différents procédés. Les principaux sont l'évaporation (Electron Beam - Physical Vapor Deposition EBPVD), la projection plasma sous vide (VPS), la projection HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) ou la codéposition électrolytique [17,18]. Ces techniques permettent de déposer des compositions variées (M= Ni, Co, Fe) suivant l'application et les protections recherchées [19]. Chaque MCrAlY (NiCrAlY, NiCoCrAlY, CoCrAlY, FeCrAlY) présente en effet des propriétés et des caractéristiques spécifiques [20].

- Les revêtements barrières thermiques : l'augmentation de la température des gaz de 50°C à 100°C peut être obtenue par l'utilisation de barrières thermiques à faible coefficient de conductivité thermique constituées par une sous-couche métallique conventionnelle (aluminium de nickel ou MCrAlY) et une couche céramique de zircone stabilisée par l'addition d'oxyde d'yttrium ($ZrO_2-8\%Y_2O_3$).

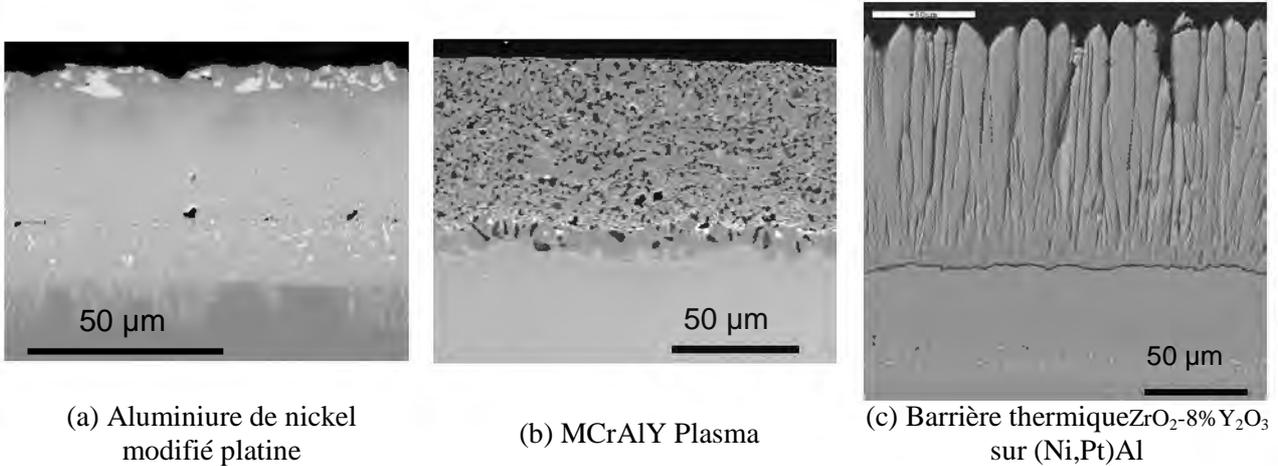


Figure I-3. : Les différents types de revêtements métalliques (MEB-Electrons rétrodiffusés BSE)

I.1.2.b Le revêtement NiCoCrAlY

Les exigences spécifiques des moteurs d'hélicoptères ont conduit TURBOMECA à utiliser les revêtements MCrAlY (M=Ni,Co) comme protection des pales haute pression. Ces revêtements présentent en effet une protection performante contre les phénomènes d'oxydation et de corrosion [20,21,22].

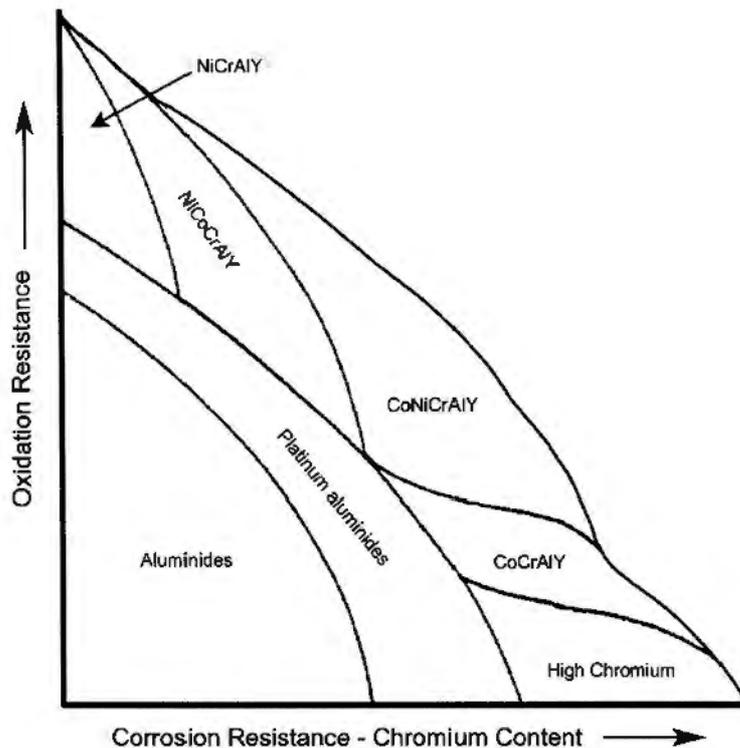


Figure I-4. : Résistance à l'oxydation et à la corrosion de différents revêtements [22]

I.1.2.b.i Microstructure et composition chimique

Les revêtements de type NiCoCrAlY sont composés d'une matrice γ (solution solide de nickel de structure cubique à faces centrées) et d'une dispersion de phases β -(Ni,Co)Al (phase ordonnée de structure cubique type B2) et γ' -(Ni,Co,Cr)₃Al (phase ordonnée de structure L1₂). La microstructure peut également comporter des phases plus complexes tel σ -(Ni,Co)Cr (phase tétragonale), α -Cr, M₅Y (M=Ni,Co) et Y₂O₃, observées par Frances et al. [23] après traitement thermique d'homogénéisation sur le NiCoCrAlYTa projeté. La microstructure et la proportion des phases complexes présentes vont dépendre de la composition chimique fine du revêtement (teneur en cobalt, chrome, aluminium), du type de procédé de dépôt (projection plasma, HVOF, codépôt électrolytique) et du traitement thermique d'homogénéisation [24-30]. Tawancy et al. [31,32] montrent que l'yttrium se solubilise préférentiellement dans la phase γ et proche de la surface du revêtement.

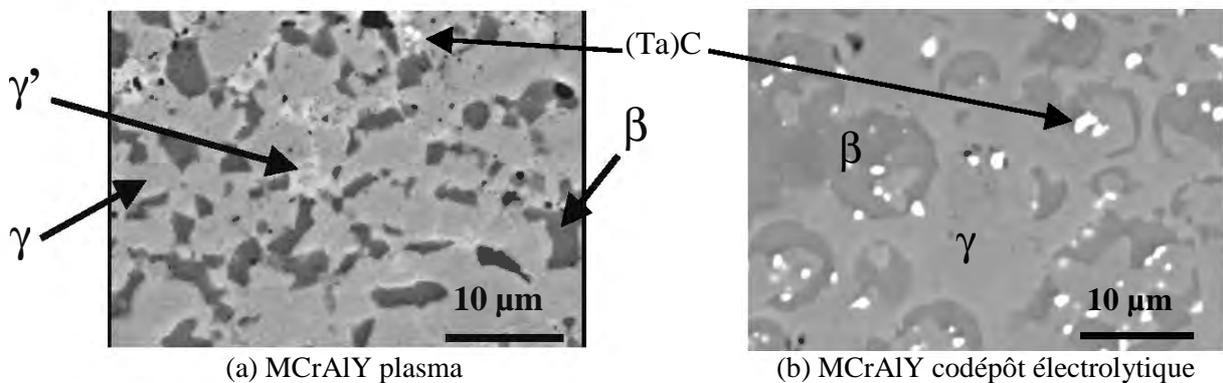
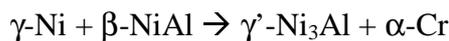


Figure I-5. : Microstructure d'un revêtement MCrAlY (MEB-BSE) [30]

La stabilité des phases dépend également du domaine de température. D'après le diagramme ternaire Ni-Cr-Al établi par Taylor et Floyd (1952), le domaine biphasé γ + β stable à haute température se transforme en γ' -(Ni₃Al) + α -Cr à 1000°C (Figure I-6a).



Cette transformation de phase s'accompagne d'un changement de volume significatif, qui peut être néfaste pour l'intégrité mécanique du système revêtement/substrat (Figure I-6b).

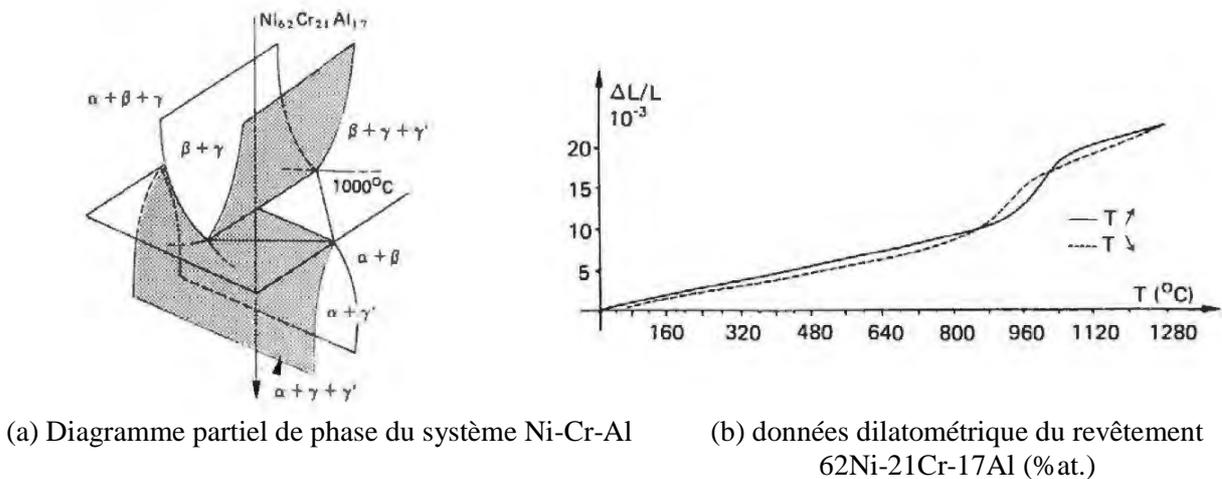
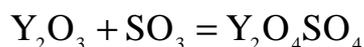


Figure I-6. : Transformations de phases dans un Ni-Cr-Al [33]

I.1.2.b.ii Eléments d'alliages

La composition du revêtement doit être choisie en adéquation avec l'application requise puisque aucune composition d'alliage n'offre une résistance optimale dans toutes les conditions de service. Chaque élément joue un rôle précis et sa teneur doit être optimisée. L'optimisation de la composition d'un revêtement NiCoCrAlY amène à la formation d'un revêtement contenant 20%Co, 20%Cr, 8%-12% Al et <1% Y (% massique) [16].

- L'addition de cobalt à un revêtement NiCoCrAlY augmente la résistance à l'oxydation et à la corrosion [34] en favorisant la formation de la phase β riche en aluminium [35,36]. Le cobalt augmente également la ductilité du revêtement [14,37].
- Le chrome est nécessaire pour une bonne tenue à la corrosion et favorise la formation d'une couche externe et continue d' Al_2O_3 pour des concentrations en Al inférieures [38].
- L'aluminium : des teneurs élevées en aluminium permettent d'augmenter la résistance à l'oxydation mais résultent en une augmentation de la fragilité du revêtement. Saunders et al [13] limitent la teneur en aluminium à 12 %mas. afin de garder une bonne ductilité mais celle-ci doit rester supérieure à 5%mas. pour conserver une bonne protection contre l'oxydation et la corrosion pour des revêtements CoCrAlY.
- Le tantale améliore la résistance à l'oxydation en empêchant la diffusion externe d'éléments néfastes pour la couche d'oxyde. Il piège ainsi le titane venant du substrat en formant des carbures stables de type (Ta,Ti)C [16,24,39,40] et s'oppose à son effet néfaste sur la tenue de la couche d'oxyde à l'écaillage [41]. Les particules riches en Ta sont observées dès le vieillissement thermique dans le revêtement.
- Le premier revêtement dépôt d'alliage contenant de l'yttrium fut développé en 1964 par General Electric [14]. Choquet et al. [42] ont ensuite confirmé que l'addition d'yttrium à un revêtement NiCoCrAl améliorait de façon significative l'adhésion des couches d'oxydes, donc la résistance à l'oxydation cyclique. L'yttrium améliore la nature protectrice de l'alumine par plusieurs mécanismes qui agissent de façon simultanée (réduction des contraintes de croissance, ancrage mécanique, réduction de la vitesse de croissance). Nous ne nous étendons pas sur les mécanismes mis en jeu, qui ont fait l'objet d'une littérature extensive et parfois controversée [31,32,43]. Cependant, l'ajout doit être dosé puisque une teneur trop importante en yttrium peut être néfaste pour la tenue à l'oxydation avec l'oxydation interne d'yttrium et la formation de pores aux joints de grains des oxydes. Steinmetz [44] et Provenzano [45] notent également un effet néfaste de Y pour la résistance à la corrosion à chaud basse température. L'oxyde d'yttrium, qui se forme en cours de corrosion par oxydation des phases contenant cet élément, réagit avec SO_3 contenu dans les gaz de combustion, suivant :



Le sulfate d'yttrium formé ($\text{Y}_2\text{O}_4\text{SO}_4$) se dissout ensuite dans Na_2SO_4 avec lequel il peut former un eutectique.

- D'autres éléments permettent d'augmenter la résistance à l'oxydation des revêtements MCrAlY. L'addition de 1 à 3%at. de rhénium dans les MCrAlY augmente les propriétés des revêtements, notamment la tenue à l'oxydation et à la corrosion [46-48]. L'amélioration des performances en oxydation cyclique des NiCrAlY peut également être assurée en ajoutant des quantités dosées (<1%mas.) de silicium [49], d'hafnium [50-52] ou de zirconium [53]. Mais la thèse de Choquet [33] montre que, entre l'hafnium, le zirconium et l'yttrium, ce dernier est de loin l'élément le plus efficace. De plus, Gurappa [34] montre que les traces de silicium et d'hafnium dans un revêtement NiCoCrAlY diminuent de façon drastique sa résistance à la corrosion en milieu pollué (95%Na₂SO₄+5%NaCl et 90%Na₂SO₄+5%NaCl+5%V₂O₅).
- Enfin, l'addition de platine au revêtement MCrAlY (NiCoCrAlY modifié Pt) a montré de bonnes améliorations de la résistance à l'oxydation à 1050°C [40] ou 1100°C et à la corrosion à 900°C [54,55]. De nombreuses études sur les aluminures de nickel modifié au platine (Ni,Pt)Al ont montré que l'addition de platine améliorerait la résistance à l'oxydation cyclique en augmentant l'adhérence des couches d'oxydes [56-59].

I.2 DEGRADATION DES SYSTEMES ET ESSAIS MIS EN ŒUVRE

Durant les cycles de fonctionnement des turbomachines, les matériaux sont soumis à des variations de température, d'intensité de contraintes et de composition de l'environnement. Ils subissent donc à la fois des dégradations surfaciques liées à l'environnement (oxydation/corrosion, interdiffusion) et des dégradations microstructurales à cœur liées aux contraintes mécaniques (fluage).

I.2.1 Dégradations surfaciques

Les dégradations environnementales auxquelles sont soumises les pales de turbine sont le résultat de réactions superficielles entre certains éléments des matériaux et l'environnement. Dans le domaine de température d'utilisation des pales, les facteurs de dégradation liés à l'environnement sont l'oxydation pour des températures supérieures à 1000°C, la corrosion à chaud haute température ou corrosion de type I (800<T<950°C) et la corrosion à chaud à plus basse température ou corrosion de type II (650<T<750°C) (Figure I-7). Associé à ces phénomènes, le gradient de composition chimique entre le substrat et le revêtement va entraîner un processus d'interdiffusion d'éléments d'autant plus important que la température est élevée.

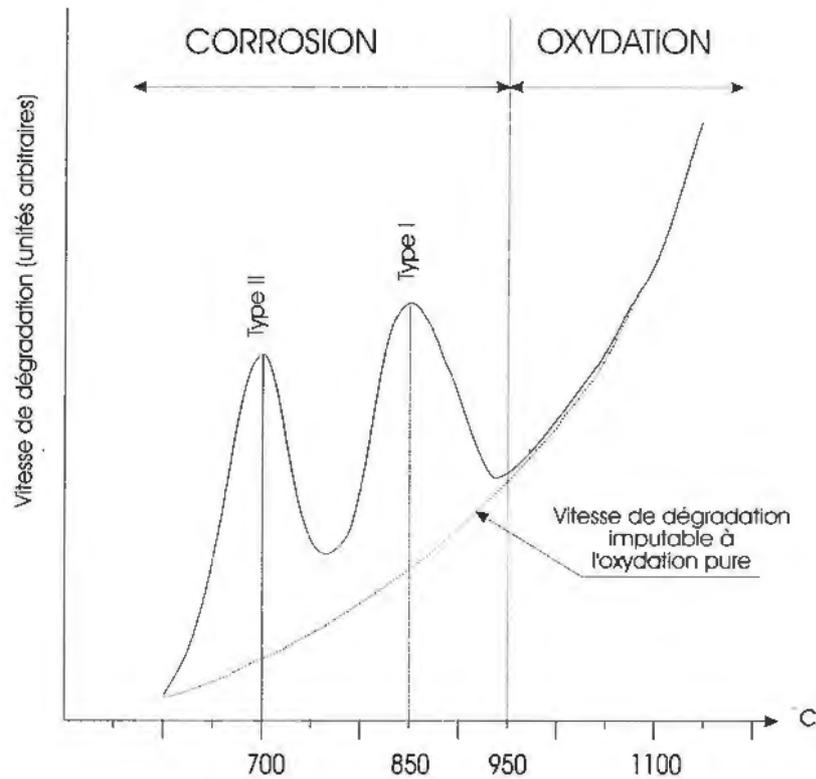


Figure I-7. : Dégradations liées à l’environnement en fonction de la température [d’après 60]

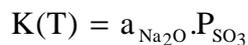
L’importance relative des processus de corrosion et/ou d’oxydation dépend d’un grand nombre de facteurs et, en premier lieu, de la température de la pièce. La corrosion est le plus souvent localisée sur l’intrados et sur le bord d’attaque de l’aube.

I.2.1.a Corrosion haute température

Les gaz de combustion contiennent des polluants conduisant, à des températures intermédiaires ($700^{\circ}\text{C} < T < 950^{\circ}\text{C}$), au dépôt de phases condensées très agressives. La corrosion est en effet limitée par la température de condensation des espèces corrosives, au-delà de laquelle seule une attaque gazeuse est possible. La corrosion à haute température ou corrosion à chaud (« Hot Corrosion », type I et type II) est une oxydation accélérée des matériaux induite par la présence d’un film mince de sels fondus sur la pièce. La phénoménologie et les mécanismes de corrosion à chaud ont été largement étudiés, notamment par Rapp [61,62], Kofstad [63], Pettit [64,65], Meier [43] ou Bornstein [60]. L’ensemble des réactions de corrosion aboutissant à la dissolution des couches protectrices par la formation d’espèces solubles dans le dépôt liquide est appelé réaction de fluxage. Rapp [61] définit deux types de fluxage (fluxage basique et fluxage acide) suivant le caractère acido-basique des solutés. Les notions de basicité et d’acidité sont exprimées en considérant la réaction élémentaire mettant en jeu Na_2SO_4 , composant prédominant des sels fondus consécutivement à sa grande stabilité thermodynamique [62].



$a_{\text{Na}_2\text{O}} = a_{\text{O}^{2-}}$ définit la basicité



P_{SO_3} définit l’acidité

La stabilité des différentes espèces solubles (cations, anions) ou insolubles (oxydes) d'un même élément dans un solvant fondu à haute température dépend des caractéristiques acido-basique et d'oxydo-réduction du milieu. Nous n'entrerons pas dans les détails des mécanismes électrochimiques de la corrosion à chaud, étudiés en détail par Rapp [61], et nous nous intéresserons plutôt aux microstructures de dégradation obtenues. Il existe en effet deux types de corrosion haute température définis par deux microstructures de dégradation distinctes, suivant la température d'exposition [43]. La Figure I-7 montre que la vitesse de corrosion évolue de manière discontinue avec la température et présente deux maxima. Le domaine des températures supérieures à 800°C (800°C- 950°C) correspond au type de corrosion le plus fréquemment rencontré dans les turbines HP : la corrosion de type I. La dégradation de la couche d'oxyde intervient par un flux basique qui affecte les couches d'alumine contenant moins de 15% mas. de Cr ou par un flux acide induit par les oxydes MoO₃, WO₃ formé par oxydation des éléments réfractaires [16,61]. Elle est caractérisée par un front interne de sulfures de chrome et une zone de déplétion en Cr sous une couche d'oxyde non protectrice [60,66] (Figure I-8a).

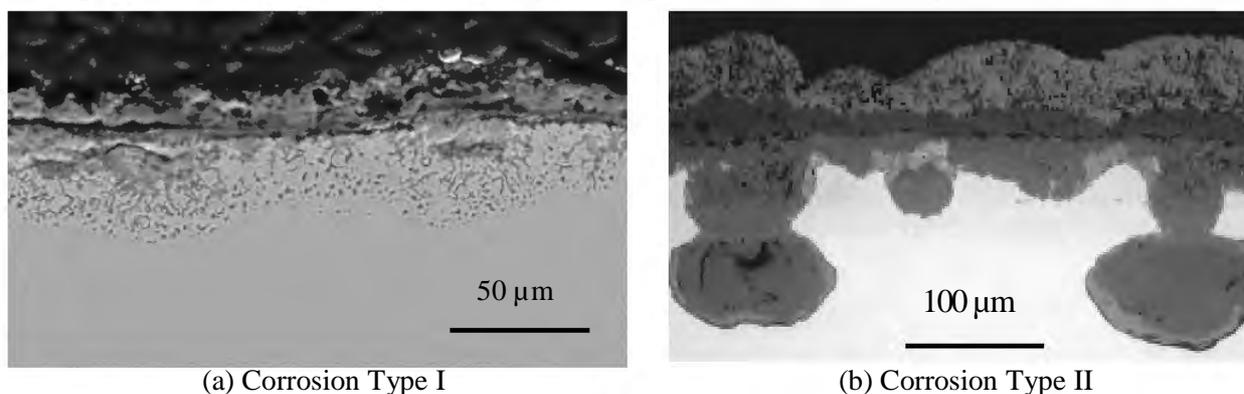


Figure I-8. : Microstructure de dégradation des deux types de corrosion [67]

Pour le domaine de température compris entre 650°C et 800°C, des réactions basses températures entre le revêtement et le dépôt solide Na₂SO₄ conduisent à des phases eutectiques de Ni et Co à bas point de fusion qui fondent pour des températures proches de 700°C. La corrosion de type II est caractérisée par une morphologie en piqûres, avec peu de corrosion interne et l'absence de sulfures sur le front de corrosion [60,66,68,69]. Ce type de corrosion est essentiellement rencontré dans les turbines fonctionnant à bas régime (cas des turbines marines ou de certaines turbines industrielles) (Figure I-8b).

I.2.1.b Oxydation isotherme/cyclique

Le second domaine de température important est celui de l'oxydation : il se situe au-delà de 950°C, lorsque la tension de vapeur de tous les condensats est suffisante pour éviter une accumulation de sels sur les composants. Une protection efficace contre l'oxydation est généralement associée à un oxyde qui croît lentement grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion des espèces dans les couches d'oxydes et/ou dans le substrat. Ce contrôle diffusionnel conduit à une cinétique de croissance décrite par une loi de vitesse parabolique [70] :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad \text{où} \quad \begin{array}{ll} \Delta m = \text{le gain de masse} ; & S = \text{surface de l'échantillon} \\ t = \text{temps} ; & k_p = \text{constante de vitesse parabolique} \end{array}$$

L'utilisation de cette loi pour l'oxydation des métaux et alliages est limitée par la présence d'une oxydation transitoire à cinétique non parabolique en début d'oxydation qui se caractérise par la formation rapide d'oxydes moins protecteurs. Cette croissance et des réactions interfaciales éventuelles associées au transfert de matière ou de défauts aux interfaces sont prises en compte lors de l'utilisation d'une régression polynomiale d'ordre 2 :

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

A, B et C sont des constantes qui prennent en compte les conditions initiales d'essai et la nature protectrice ou non du premier oxyde formé. L'intérêt d'ajuster cette loi sur les cinétiques expérimentales après le régime transitoire est que le coefficient C est indépendant du régime transitoire et est toujours égal à l'inverse de la constante de vitesse parabolique k_p [70].

I.2.1.b.i Oxydation des superalliages

Pieraggi et al. [71] ont étudié l'oxydation isotherme du superalliage à base de nickel CMSX-2 pour des températures comprises entre 900°C et 1300°C. Ils ont montré que l'oxydation du superalliage est marquée par une période transitoire au cours de laquelle plusieurs éléments présents dans l'alliage s'oxydent. Une couche continue de l'oxyde le plus stable est ensuite formée et la cinétique est alors parabolique. La détermination des constantes cinétiques d'oxydation pour le régime stationnaire a été possible pour les essais dont la température était supérieure à 1000°C et pour des durées d'essais de 20h (Tableau I-1). Les valeurs calculées pour le k_p correspondent aux valeurs communément rapportées pour la croissance de l'alumine, suivant les travaux de synthèse de Hindam et Whitle [72] ou l'étude de Brumm et Grabke [73].

Température (°C)	800	900	1000	1100	1150	1200	1250	1300	Référence
CMSX-2	-	-	-	$8.3 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$7.3 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	[71]
CMSX-4	$0.5 \cdot 10^{-7}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$	$10.5 \cdot 10^{-7}$	$9.0 \cdot 10^{-7}$	-	$30 \cdot 10^{-7}$	-	-	[74]

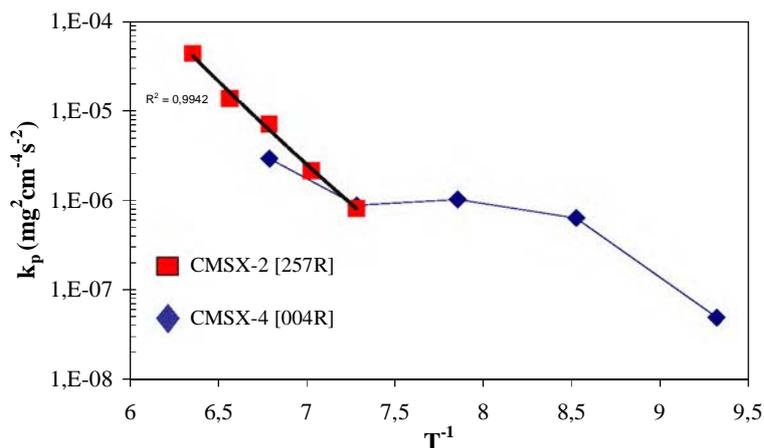
Tableau I-1. : Constantes paraboliques d'oxydation k_p ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-2}$)

Entre 1100°C et 1300°C, la cinétique d'oxydation est d'autant plus élevée que la température augmente, et les valeurs de k_p vérifient une loi de type Arrhénius (Figure I-9).

Cette relation n'est plus vérifiée lorsque la nature des oxydes formés change. L'étude de l'oxydation du CMSX-4 par Bouhanek [74] pour des températures comprises entre 800°C et 1200°C montre que le domaine de température proche de 1000°C apparaît comme un domaine de transition entre les domaines chromoformeur et aluminoformeur des superalliages (Tableau I-1, Figure I-9). La cinétique d'oxydation est en effet régie par la vitesse de croissance de Cr_2O_3 (à 900°C) ou d' Al_2O_3 ($T > 1000^\circ\text{C}$) lorsque le régime stationnaire est établi. Les couches d'oxydes formées dépendent donc de la température d'essai.

$$k_p = k_o \cdot e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}$$

Q = énergie d'activation apparente
 R = constante des gaz parfaits
 k_o = facteur préexponentiel



(a) Loi d'Arrhénius

(b) Vérification de la loi suivant les résultats de Pieraggi [71] et Bouhanek [74]

Figure I-9. : Constante parabolique d'oxydation k_p

L'oxydation sous air pendant plus de 100h de superalliages monocristallins à base de nickel (CMSX-2, CMSX-4, CMSX-6, SRR99, MC2) à des températures comprises entre 800 et 1200°C a été traité par Goebel et al. [75,76] et Bouhanek [74]. Les valeurs des constantes paraboliques obtenues à 800°C, 900°C et 1100°C en oxydation isotherme sont données dans le Tableau I-2 :

Superalliage	CMSX-2	SRR99	CMSX-4	CMSX-6	MC2	Référence
T = 800°C (10 ⁻⁹ mg ² cm ⁻⁴ s ⁻²)	1.3	2.7	6.1	24.0	-	[75]
T = 900°C (10 ⁻⁷ mg ² cm ⁻⁴ s ⁻²)	7.0	10.5	6.5	43.0	14.5	[74]
T=1100°C (10 ⁻⁷ mg ² cm ⁻⁴ s ⁻²)	8.0	26.0	9.0	23.0	11.0	[74]

Tableau I-2. : Cinétique d'oxydation isotherme de divers superalliages (k_p)

La cinétique d'oxydation à 800°C ou à 900°C dépend de la composition chimique des superalliages. Bouhanek montre qu'une augmentation de la teneur en Al en même temps qu'une diminution de celle en Cr entraîne une meilleure résistance à l'oxydation isotherme à 900°C, ce qui se traduit par une diminution de la valeur de k_p. De plus, le CMSX-6 est l'alliage pour lequel le rapport (Ti/Ta) est le plus grand, et le k_p est élevé et la résistance à l'oxydation diminuée. L'analyse des couches d'oxydes par les auteurs montre la présence de Ti en surface du matériau oxydé, néfaste pour la tenue à l'oxydation.

La comparaison d'essais d'oxydation isotherme et cyclique par les auteurs [75-77] montre une accélération de la dégradation des matériaux par suite de l'écaillage des couches d'oxydes pendant le refroidissement lors du cyclage thermique. Les couches d'oxydes formées sur les superalliages sont en effet très peu adhérentes [24,78].

I.2.1.b.ii Oxydation des MCrAlY

➤ Cinétique d'oxydation

Le comportement à l'oxydation des MCrAlY dépend de nombreux facteurs, et en premier lieu de la composition chimique du revêtement qui va déterminer les couches d'oxydes qui vont se former [33,79,80] mais également de la température [30,81]. D'autres paramètres peuvent également influencer la résistance à l'oxydation et l'oxydation sélective de certains éléments, notamment les procédés de dépôts [29,30,82] ou l'état de surface du revêtement [83].

Le processus d'oxydation des revêtements MCrAlY est identique à celui des superalliages. Il commence par la formation d'oxydes transitoires (NiO, spinelles Ni(Al,Cr)₂O₄...) qui croissent rapidement alors qu'une couche d'oxyde stable continue (Al₂O₃ ou Cr₂O₃) se forme au dessous. Le stade stationnaire, régi par une cinétique parabolique, correspond à la croissance de la couche stable. Enfin, l'oxydation accélérée résulte de la dégradation de la couche stable protectrice et de la formation, à nouveau, d'oxydes non protecteurs [16].

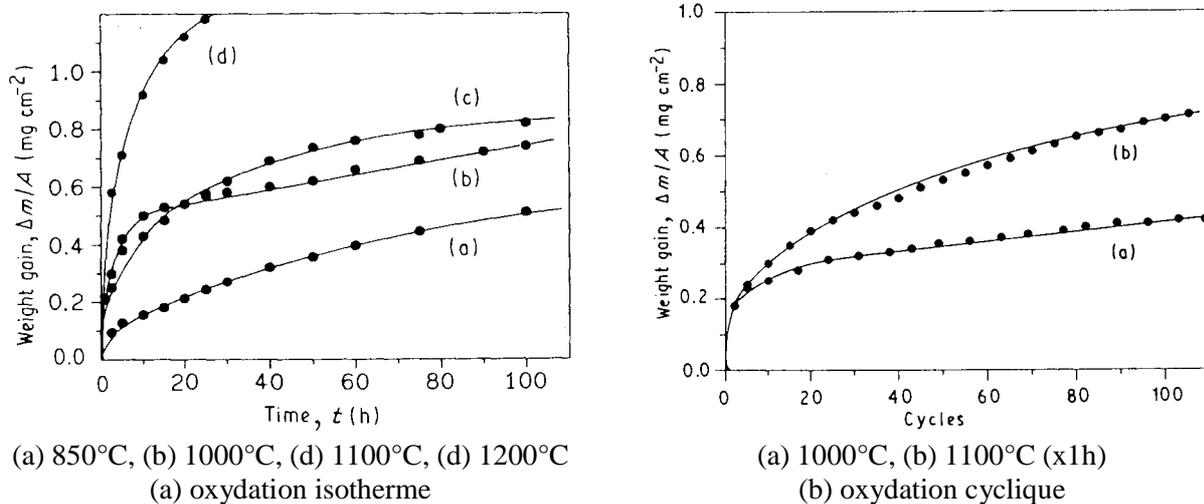


Figure I-10. : Oxydation d'un NiCoCrAlY [84]

Sacré [84] a étudié l'oxydation isotherme et cyclique de NiCoCrAlY massif entre 850°C et 1200°C. Les courbes obtenues lors de l'oxydation isotherme des échantillons sont données Figure I-10a. Boudot [30] a également réalisé des essais de thermogravimétrie isotherme sur des NiCoCrAlYT_a massifs et calculé les constantes paraboliques d'oxydation aux différentes températures Tableau I-3. Ces constantes sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour les superalliages (Tableau I-2).

Température (°C)	k_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Intervalle de temps (h)
825	$3,35 \cdot 10^{-9}$	0-94h
900	$2,13 \cdot 10^{-7}$	0-94h
1000	$5,58 \cdot 10^{-7}$	0-37h
1100	$2.82 \cdot 10^{-6}$	0-6h

Tableau I-3. : Constantes paraboliques de l'oxydation isotherme du NiCoCrAlYT_a plasma massif [30]

Les auteurs montrent que la nature et la morphologie des couches d'oxydes qui se forment sont dépendantes de la température. Pour des températures inférieures à 1000°C, la couche est constituée d' Al_2O_3 et de Cr_2O_3 . A 1000°C et 1100°C, la couche est composée d' Al_2O_3 , de spinelles $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ et d'oxydes mixtes AlTaO_4 et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. 1000°C apparaît comme la température de transition entre les domaines chromino-formeurs et alumino-formeurs, ce qui pourrait expliquer la prise de masse aussi importante à 1000°C qu'à 1100°C observée par Sacré [84] (Figure I-10a).

L'oxydation cyclique montre l'excellente adhérence de la couche d'oxyde sur le revêtement NiCoCrAlY, confirmé par Wang et al. [81] sur le NiCrAlY, contrairement au comportement des superalliages. Pour les températures de 1000°C et 1100°C, on n'observe pas de différence entre l'oxydation isotherme et cyclique pour des durées d'essais de 100h (Figure I-10b).

Enfin, l'étude comparée de l'oxydation cyclique de superalliages nus et revêtus MCrAlY montre bien l'amélioration très nette de la tenue à l'oxydation des superalliages revêtus [21,24] et la nécessité de protéger les superalliages pour améliorer la durée de vie des composants. L'apport des revêtements NiCoCrAlY en oxydation est donc principalement lié à la meilleure adhérence de la couche d'oxyde lors des essais en condition de cyclage thermique.

➤ Evolution de la microstructure

Le comportement et les propriétés du revêtement MCrAlY en température sont directement reliés à sa microstructure. Il est donc impératif de suivre l'évolution des phases présentes dans le revêtement lors de l'exposition du système durant les traitements thermiques et en service. Wood et al. [37] ont étudié l'oxydation cyclique à 1135°C d'un revêtement NiCoCrAlYTaN. Les grains de phase β riches en aluminium sont convertis graduellement en îlots γ' (microstructure γ'/γ après 150h) puis en phase γ (microstructure monophasée γ après 450 x 1h) par consommation de l'aluminium pour former la couche d'alumine protectrice. Les phénomènes de transformation de phase peuvent également être accélérés à haute température par la diffusion des éléments du revêtement vers le substrat.

I.2.1.c Interdiffusion des systèmes

I.2.1.c.i Microstructure de la zone d'interdiffusion

La différence de composition chimique entre le revêtement et le substrat donne naissance à des gradients de potentiels chimiques à l'interface revêtement/substrat. Afin de diminuer ce gradient, les éléments vont diffuser de part et d'autre de l'interface, d'autant plus vite que la température est élevée. Cr, Al et Co diffusent vers le substrat tandis que Ni, Ti, W diffusent vers le revêtement. Ces phénomènes apparaissent lors des traitements thermiques qui clôturent l'étape de dépôt du revêtement, permettant un ancrage chimique du revêtement sur le substrat. La composition du revêtement MCrAlY (M=Ni, Co, Fe) doit être compatible avec celle du substrat afin de limiter au maximum ce processus, qui peut être préjudiciable pour la protection contre l'oxydation par suite de la diffusion des éléments protecteurs vers le substrat. Mazars et al. [19] classent ainsi les systèmes MCrAlY/substrat en trois groupes suivant l'étendue de l'interdiffusion. Pour un superalliage à base de nickel, les systèmes FeCrAlY/Ni (base) et dans une moindre mesure CoCrAlY/Ni(base) présentent une zone d'interdiffusion beaucoup plus développée que les systèmes NiCrAlY/Ni (base) (Figure I-11).

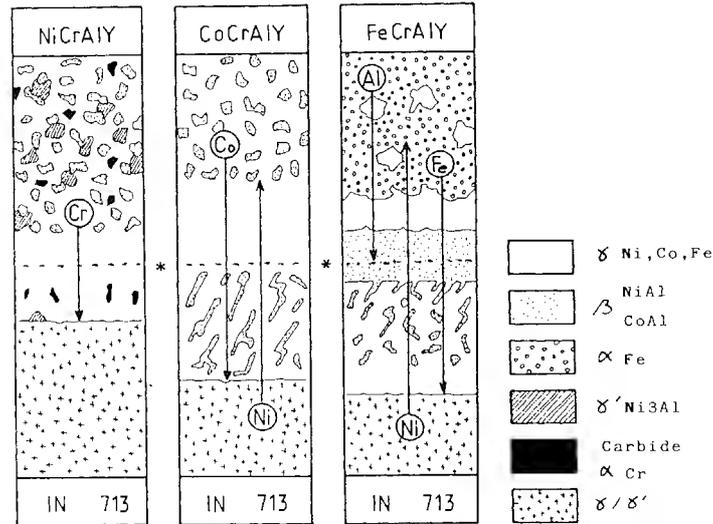


Figure I-11. : Microstructure de la zone d'interdiffusion [19]

Itoh et al. [85] ont également testé différents revêtements sur trois superalliages à base de nickel (IN738LC, CM247LC, CMSX-2). L'analyse des zones d'interdiffusion permet aux auteurs de proposer un classement $\text{NiCrAlY} > \text{CoNiCrAlY} > \text{NiCoCrAlY}$ en terme d'épaisseur de zone, indépendamment du substrat. Le revêtement NiCoCrAlY appliqué sur un superalliage à base de nickel semble donc être le plus résistant aux phénomènes d'interdiffusion.

La microstructure de la zone d'interdiffusion évolue lors d'un maintien à haute température, par suite de la diffusion et de la consommation des éléments formant les couches d'oxydes [19,85,86] (Figure I-12). L'évolution microstructurale et les différentes phases observées sont directement reliées aux compositions chimiques du revêtement et du substrat. Dans le cas d'un superalliage à base de nickel (CMSX-2) revêtu d'un NiCoCrAlY [85], la microstructure obtenue après 4h à 1100°C est une matrice γ (Ni,Co)Cr dans laquelle on retrouve des précipités de β (Ni,Co)Al. Des phases fragiles riches en Ti, W, Ta apparaissent également à l'interface. Après des temps de vieillissement important (>1000h) ou des températures élevées, la microstructure devient biphasée γ/γ' puis monophasée γ .

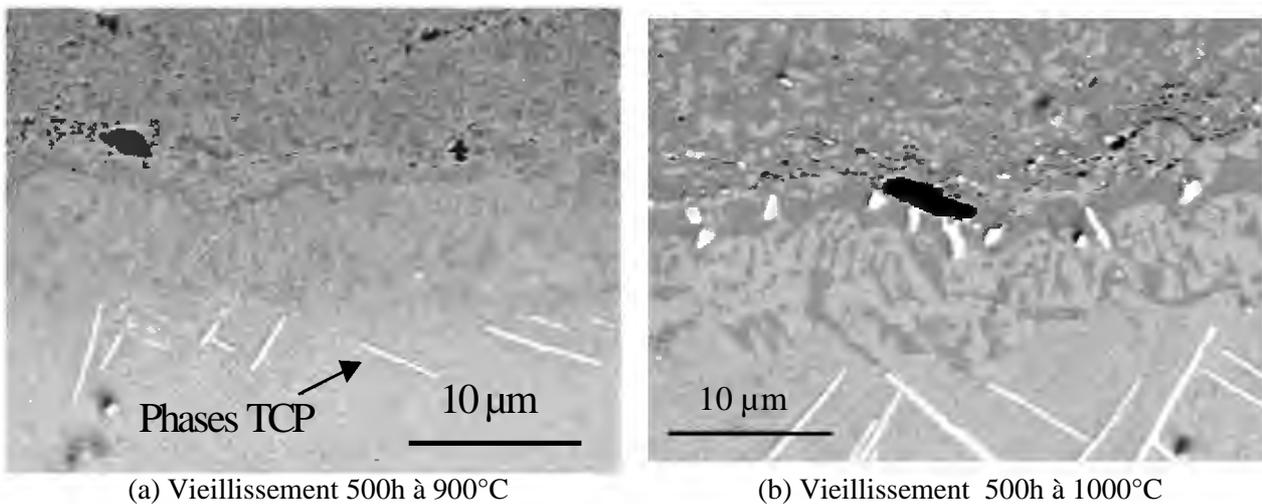


Figure I-12. : Microstructure de la zone d'interdiffusion d'un NiCoCrAlYTa/MC2 [87]

En dessous de la zone d'interdiffusion et dans certains superalliages [9,12,88,89], l'apparition de phases TCP (Topologically Close Packed) va dépendre de la température et du domaine de stabilité des phases γ et γ' .

I.2.1.c.ii Evolution de l'épaisseur de la zone d'interdiffusion

Itoh et al. [85] ont constaté sur plusieurs systèmes superalliage à base de nickel/MCrAlY que l'évolution de l'épaisseur de la zone d'interdiffusion suit approximativement une loi parabolique simple. La dépendance du facteur k en fonction de la température suit une loi du type loi Arrhenius.

$$e = k\sqrt{t} \qquad k = k_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

L'épaisseur de la zone d'interdiffusion augmente donc avec la température et le temps de maintien.

I.2.1.c.iii Influence de l'interdiffusion sur l'oxydation des systèmes

Le comportement à l'oxydation à haute température d'un revêtement peut être affecté par l'interdiffusion qui se produit avec le substrat. Des essais d'oxydation cyclique à 1100°C menés par Mevrel [16,90] sur différents superalliages (IN100, IN738 et CMSX2) protégés par un revêtement CoCrAlY (plasma) ont montré l'importance du substrat dans les phénomènes de dégradation subis par le revêtement (Figure I-13). Le revêtement déposé sur l'IN100 et l'IN738 est fortement dégradé après seulement 250 cycles à 1100°C alors que la durée de vie du revêtement sur le CMSX2 a dépassé les 1000 cycles à la même température. L'examen métallographique montre une importante oxydation interne et un écaillage important des couches d'oxydes dans les deux premiers cas. La formation de la couche d'alumine semble perturbée par la diffusion de titane depuis le substrat (IN100 et IN738) vers l'interface externe. L'addition de Ta dans un MCrAlY permet de limiter l'effet néfaste du titane dans la tenue à l'oxydation (Figure I-13b). Boumaza [41] montre que l'oxydation du CoNiCrAlYTa projeté sur l'IN100 ou le CMSX-2 est identique au bout de 100h à 900°C, mais différente à 1100°C (Tableau I-4). Il y a donc une influence du substrat sur la cinétique d'oxydation et sur la nature des couches d'oxydes à partir de certaines températures où l'interdiffusion des éléments n'est plus négligeable. Ces phénomènes sont vérifiés par d'autres auteurs [90,91].

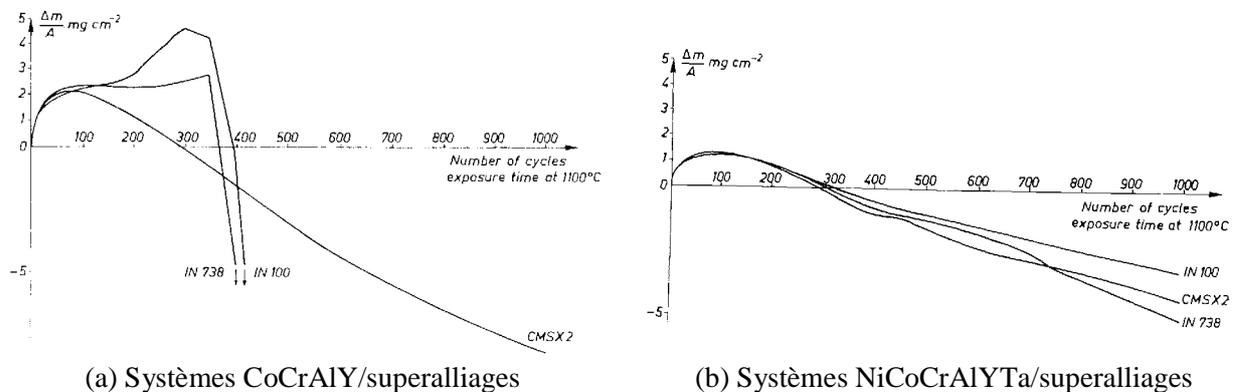


Figure I-13. : Oxydation cyclique à 1100°C de systèmes MCrAlY/superalliages [90]

La différence de composition chimique entre le revêtement et le substrat joue également un rôle important. Le système CoNiCrAlYTa/CMSX-2 présente une prise de masse plus importante durant les quinze premières heures d'oxydation en comparaison avec le système NiCoCrAlYTa/CMSX-2 alors que la cinétique d'oxydation des revêtements massifs est identique (Tableau I-4) [24]. On notera enfin l'augmentation de la cinétique d'oxydation par couplage du revêtement et du substrat en comparaison avec la cinétique d'oxydation du superalliage non revêtu ou du revêtement massif.

Système	k_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) 10^6	Intervalle de temps (h)
CMSX-2	0.70 ± 0.11	4-20
NiCoCrAlYTa (massif)	0.84 ± 0.13	4-20
CoNiCrAlYTa (massif)	0.77 ± 0.12	4-20
NiCoCrAlYTa/CMSX-2	1.45 ± 0.22	5-100
CoNiCrAlYTa/CMSX-2	4.21 ± 0.63	40-100
CoNiCrAlYTa/IN100	5.22 ± 0.78	40-100

Tableau I-4. : Cinétique d'oxydation isotherme de différents systèmes à 1100°C [24]

Les principales conséquences défavorables de l'interdiffusion sont donc un appauvrissement du revêtement en éléments protecteurs (diminution de la résistance à l'oxydation) et des transformations microstructurales complexes qui varient suivant le système, la température et le temps. Ces transformations microstructurales affectent aussi bien le revêtement que le superalliage, et peuvent résulter en une diminution de la section efficace du superalliage vis à vis des sollicitations mécaniques (diminution des propriétés en fluage). Ces effets peuvent être minimisés en utilisant un revêtement dont la composition est proche de celle du substrat.

I.2.1.d Essais d'oxydation/corrosion

Conner et al. [92] ont fait un bilan des différentes techniques utilisées pour caractériser la dégradation des matériaux en oxydation et en corrosion. Les essais d'oxydation isotherme et cyclique sont utilisés pour obtenir des informations sur les cinétiques d'oxydation et sur la résistance à l'écaillage des couches d'oxydes des matériaux. Les essais aux bancs brûleurs permettent de comparer la résistance des matériaux aux dégradations proches de celles rencontrées en service.

- Test d'oxydation statique : les échantillons sont exposés à une température donnée dans une atmosphère statique. C'est l'essai le plus simple à mettre en œuvre, mais il peut être complété par le suivi continu de la prise de masse de l'échantillon (analyse thermogravimétrique, [93]).

- Test d'oxydation cyclique : l'oxydation cyclique induit la fissuration et l'écaillage des couches protectrices et la consommation accélérée des éléments protecteurs, conduisant à l'oxydation catastrophique des systèmes de façon prématurée. Les essais d'oxydation cyclique peuvent être discontinus, avec la mesure périodique de la masse de l'échantillon de façon manuelle, ou continu avec le suivi in-situ [94,95]. Des procédures visant à harmoniser les différents essais d'oxydation cyclique ont été proposées [96-98]. Les paramètres mis en jeu (moyen d'essai, température, géométrie d'échantillons, atmosphère...) et la définition des cycles (temps en température, vitesses de chauffage refroidissement) ont en effet une grande influence sur les résultats obtenus.
- Test de corrosion statique : l'essai est réalisé à des températures de 700°C à 925°C et les sels corrosifs sont appliqués manuellement sur l'échantillon préchauffé (80-120°C) [99].
- Test banc brûleur : les tests au banc brûleur sont à l'heure actuelle les meilleurs outils pour reproduire l'environnement des moteurs et caractériser la résistance des matériaux à la dégradation rencontrée en service [60]. Les échantillons sont placés dans une atmosphère de gaz de combustion et une solution de sel de mer diluée est dispersée pour simuler les conditions maritimes. La concentration en éléments alcalins est le paramètre crucial de risque de corrosion dans les turbines alors que la concentration en soufre, présent dans le kérosène, joue un rôle mineur [50,99,100]. La Figure I-14b représente un cycle thermique complexe développé par General Electric [92] et combinant les effets de la corrosion à chaud et de l'oxydation. Ce cycle est représentatif d'une utilisation en service (Figure I-14a).

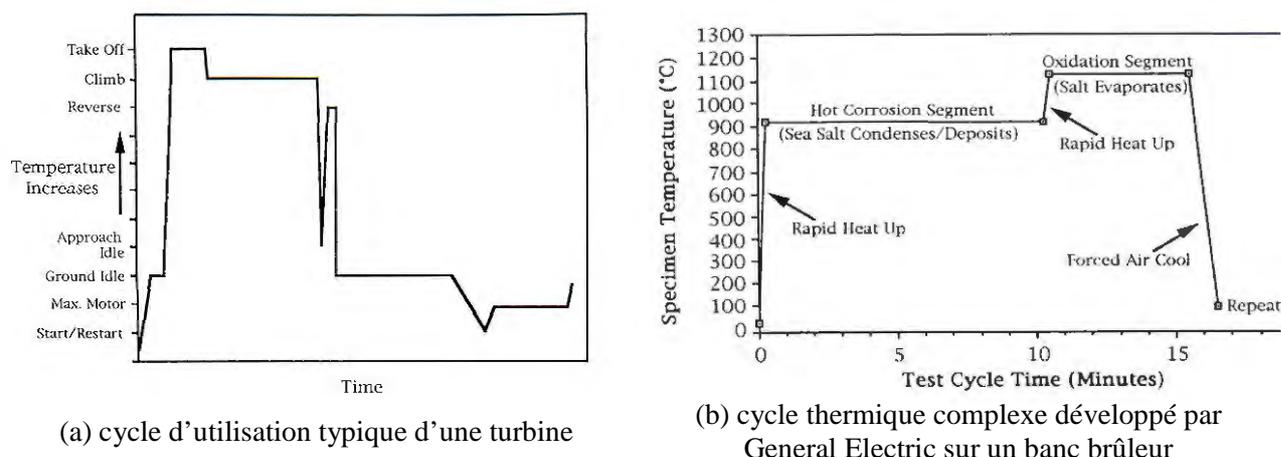


Figure I-14. : Présentation de différents cycles thermiques [92]

I.2.2 Dégradation microstructurale à cœur

Nous nous focaliserons dans ce paragraphe sur le comportement des superalliages à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) pour des chargements tels que l'évolution microstructurale dite de «mise en radeaux» soit observée.

Les superalliages monocristallins à base de nickel sont constitués d'une matrice austénitique γ -Ni renforcée par la phase ordonnée γ' sous forme de précipités cubiques cohérents. Il subsiste cependant un écart paramétrique dû à la différence entre les paramètres de mailles des deux réseaux, qui est à l'origine de contraintes de cohérence. Cet écart est défini comme :

$$\delta = 2 \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}}$$

$a_{\gamma'}$ paramètre de réseau phase γ'
 a_{γ} paramètre de réseau phase γ

Les paramètres de maille sont de l'ordre de 0.36nm pour les superalliages [101] et le désaccord paramétrique, qui dépend de chaque superalliage, est généralement faiblement positif à température ambiante et négatif à haute température [101-103]. L'application d'une charge lors d'un essai de fluage génère une déformation viscoplastique du fait de la mise en mouvement des dislocations au sein du matériau qui va modifier cet état de contrainte et par conséquent la morphologie des précipités γ' . Le fluage des superalliages monocristallins met donc en jeu des mécanismes de déplacement de dislocations et d'évolution morphologique des précipités.

I.2.2.a Coalescence orientée et mise en radeaux

La coalescence orientée sous contrainte a été observée dès 1971 sur des monocristaux par Tien et Copley [104]. Elle a depuis fait l'objet de nombreuses études de manière à comprendre les mécanismes responsables de cette coalescence et à estimer son effet sur les propriétés en fluage [103,105-107].

I.2.2.a.i Evolution microstructurale

Pour des températures supérieures à 900°C, la caractéristique principale du comportement en fluage des superalliages à base de nickel est la coalescence orientée des précipités durcissants de phase γ' qui conduit très rapidement à une microstructure γ/γ' dite « en radeaux », constituée de lamelles alternées de phase γ et de phase γ' [105,107]. L'orientation de la mise en radeaux dépend du sens de la contrainte appliquée et du signe de l'écart paramétrique [108,109]. Le développement d'une structure en radeaux perpendiculaires à la contrainte appliquée en traction indique un désaccord négatif à la température d'essai. Il est communément admis que cette structure en radeaux est favorable à la résistance au fluage à haute température et sous faible contrainte, dans les conditions mêmes où elle se développe. Le contournement des particules de phase γ' par les dislocations de matrice opère à haute température par des combinaisons de glissement et de montée. La grande longueur des radeaux (par rapport à leur épaisseur) limite les possibilités de contournement par glissement des dislocations. Le mécanisme de déformation par montée joue alors un grand rôle dans ces conditions. Ce mécanisme contrôle la restauration des réseaux de dislocations d'interface par annihilation des dislocations de signes inverses. Le maintien d'une densité constante de dislocations dans les interfaces est alors assuré par l'arrivée de nouvelles dislocations. La déstabilisation de la structure en radeaux favorise ensuite le cisaillement local par les dislocations de matrice. La durée de vie en fluage est donc d'autant plus longue que la structure en radeaux est stable [103,105].

I.2.2.a.ii Force motrice de la coalescence

La coalescence orientée est fortement dépendante du signe de la contrainte appliquée, du désaccord réticulaire et des constantes élastiques des phases γ et γ' . Pour une microstructure typique γ/γ' à désaccord paramétrique négatif, les contraintes internes en l'absence de contrainte externe appliquée sont schématisées Figure I-15a [107]. La présence d'une contrainte externe modifie les composantes et la distribution des contraintes internes (Figure I-15b). La tendance à réduire les énergies interfaciales est alors la force motrice de la coalescence orientée.

L'application d'une contrainte externe de traction suivant la direction [001] conduit à des niveaux de contraintes différents dans les couloirs horizontaux et verticaux de la matrice. La contrainte est ainsi diminuée dans les couloirs verticaux et augmentée dans les couloirs horizontaux (Figure I-15b).

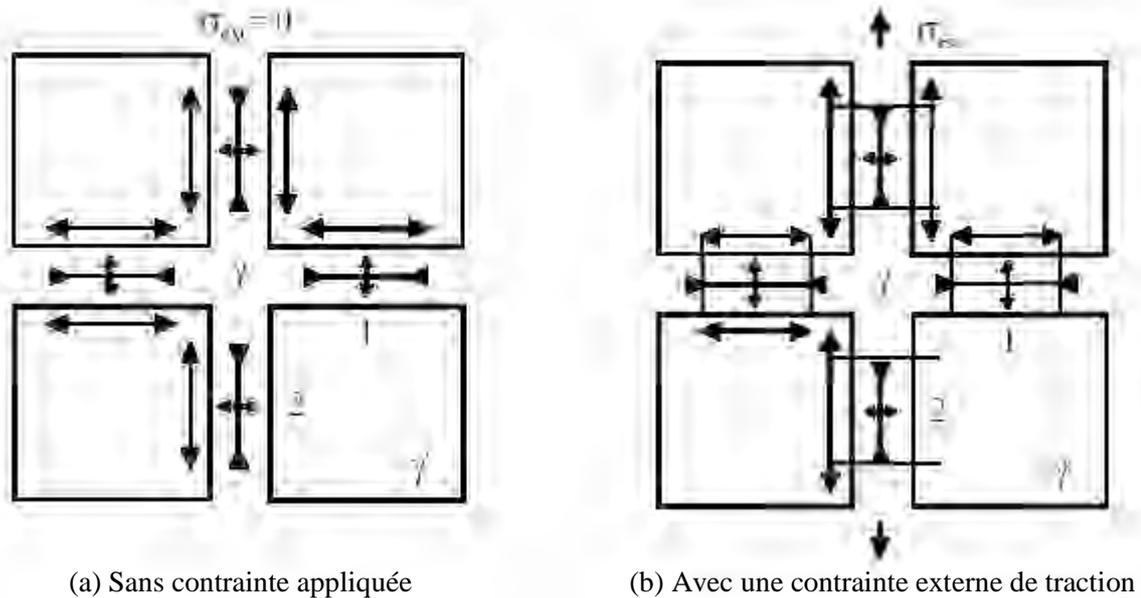


Figure I-15. : Distribution des contraintes internes dans une microstructure γ/γ' [107]

La relaxation plastique des canaux horizontaux suite à la formation d'un réseau de dislocations d'interface [103,110] induit l'existence d'un gradient d'énergie élastique et de potentiel chimique entre les différents couloirs. Ces gradients contribuent à la naissance de flux atomiques entre les interfaces d'un même précipité. Kolbe et al. [111] émettent également l'hypothèse que les dislocations qui tapissent progressivement les interfaces pourraient jouer le rôle de court-circuit de diffusion et accélérer ainsi le processus de mise en radeaux.

I.2.2.b Processus de fluage

Les différents mécanismes impliqués dans le fluage des monocristaux (glissement des dislocations, cisaillement des précipités) sont très dépendants de la chimie et de la microstructure du matériau. La comparaison du fluage à 1050°C des superalliages MC2 et MCNG par Caron et al. [112] met clairement en évidence des différences en terme de comportement et donc de mécanismes impliqués. Les processus décrits ci-après correspondent au fluage du superalliage monocristallin à base de nickel MC2 à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) et faible contrainte ($\sigma < 200\text{MPa}$).

La courbe de fluage typique d'un superalliage monocristallin est donnée Figure I-16 [113]. Elle comprend trois stades distincts : fluages primaire, secondaire et tertiaire. La durée de chacun des types de fluage dépend de la température et de la contrainte appliquée.

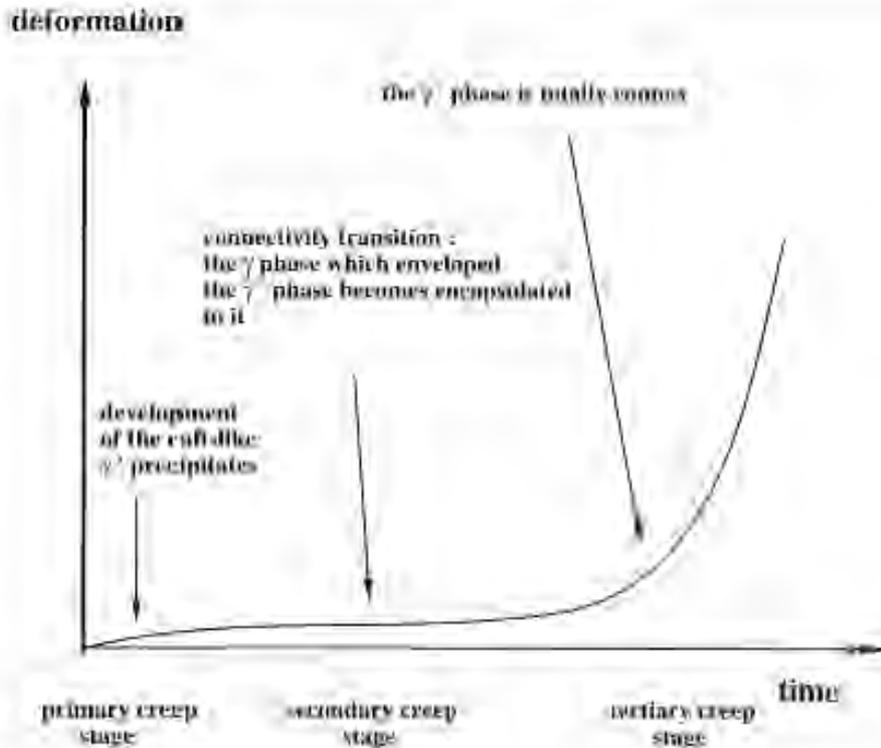


Figure I-16. : Courbe schématique du fluage d'un superalliage monocristallin [113]

I.2.2.b.i Fluage primaire

Lors du fluage primaire, on assiste principalement à l'étalement des dislocations dans les couloirs γ perpendiculaires à l'effort autour des précipités de γ' . Pollock [114,115] démontre que l'écart paramétrique négatif observé dans le CMSX-3 à 850°C est à l'origine d'une contrainte additionnelle dans les couloirs perpendiculaires à la direction de traction (couloirs horizontaux). La mobilité des dislocations est donc beaucoup plus importante dans ces couloirs. Cet état de contrainte particulier n'existe qu'au tout début du fluage primaire puisque les contraintes de cohérence sont ensuite éliminées par la création d'un réseau de dislocations d'interface qui va relaxer progressivement l'écart paramétrique. Au fur et à mesure de la relaxation, la contrainte totale dans les couloirs horizontaux et donc la mobilité des dislocations diminuent. Cette relaxation des contraintes est également responsable de la mise en radeaux des γ' . Le durcissement (diminution de la vitesse de fluage) constaté pendant le fluage primaire peut donc avoir plusieurs origines :

- les contraintes de cohérence qui favorisaient le déplacement des dislocations diminuent du fait de la diminution de l'écart paramétrique,
- le réseau de dislocations d'interface ajoute un champ de contrainte limitant le déplacement des dislocations dans γ ,
- la disparition des canaux γ' verticaux limite la montée des dislocations.

Le fluage primaire correspond finalement à la transition entre une dispersion de fins précipités γ' et une structure en radeaux résultant de la coalescence orientée des particules γ' .

I.2.2.b.ii Fluage secondaire

La mise en radeaux est accompagnée de la formation d'un réseau dense et régulier de dislocations, parfaitement établi sur les interfaces γ/γ' [108,116]. La propagation dans la phase γ diminue du fait de la superposition de 3 champs de contraintes [117,118] : contrainte appliquée, contrainte de cohérence et contrainte liée à la présence des dislocations. Le fluage secondaire correspond donc à la présence d'un réseau de dislocations d'interface qui freine la pénétration de nouvelles dislocations dans les couloirs. La microstructure en radeaux (Figure I-17b) s'oppose de manière très efficace au mouvement des dislocations par montée (mécanisme de déformation prédominant dans des conditions de fluage à haute température sous faible contrainte) du fait des très longues distances à parcourir le long des interfaces γ/γ' avant de pouvoir glisser dans la matrice γ . Un équilibre dynamique (« steady-state ») s'établit entre les mécanismes de durcissement (accumulation de dislocations) et de restauration, ce qui conduit à une vitesse de fluage constante. La vitesse de fluage secondaire dépend alors de la restauration de ces réseaux de dislocations et du cisaillement de la phase γ' . La restauration des réseaux de dislocations interfaciales peut avoir lieu par restauration dynamique (mouvement de dislocations par glissement dévié et par montée, contrôlé par la diffusion) ou restauration statique (uniquement pour des températures supérieures à 950°C, l'activation thermique permet de se passer de l'apport de la contrainte externe).

Le fluage secondaire est également caractérisé par une évolution de la connexité. La phase γ qui enveloppait les précipités γ' devient enveloppée par γ' . L'inversion de connexité correspond à la fin du stade secondaire. La température et la contrainte peuvent influencer sur le phénomène d'inversion de connexité [113]. Ce phénomène est également plus ou moins susceptible de se produire en fonction de l'alliage concerné. S'il est particulièrement favorisé dans le cas de l'alliage MCNG, il l'est moins dans le cas de l'AM1 et très peu marqué dans le cas du MC2.

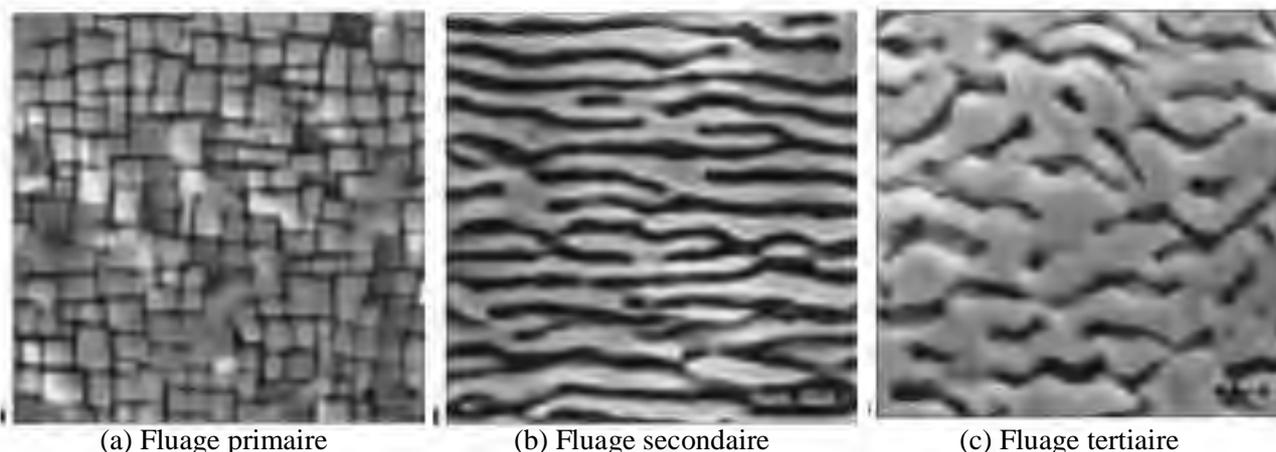


Figure I-17. : Microstructures correspondant aux différents stades de fluage sur de l'AM1 [113]

I.2.2.b.iii Fluage tertiaire

Le fluage tertiaire est caractérisé par la localisation et l'accélération de la déformation. L'accélération de la vitesse de fluage est associée à son début à un développement important de la plasticité favorisé par la déstabilisation de la structure en radeaux [112] et le cisaillement massif des précipités γ' qui en découle. Ce cisaillement résulte d'une part de l'accumulation de dislocations aux interfaces parallèles à l'axe de sollicitation et d'autre part de l'inversion des propriétés de connexité de l'alliage. L'observation microscopique révèle quelques dislocations sur chacune des faces des précipités [113]. L'alignement des radeaux devient alors de plus en plus perturbé et la microstructure résultante est une structure en radeaux légèrement distordue (Figure I-17c). Le stade ultime du fluage tertiaire est généralement associé à un phénomène de striction qui augmente de manière considérable la contrainte locale.

I.2.2.c Essai de fluage en conditions de cyclage thermique

Les essais de fluage mis en place pour caractériser les matériaux des pales de turbine sont réalisés à température et contrainte constantes [119]. Les sollicitations en service vont pourtant inclure des périodes de chauffage et de refroidissement, mais l'influence possible du cyclage thermique sur les propriétés en fluage n'est pas prise en compte lors de l'estimation de la durée de vie des pièces. Il serait donc pertinent d'effectuer des essais de fluage anisotherme (cyclage thermique), plus représentatifs des conditions d'utilisation en service du matériau. Ce type d'essai est pourtant très peu développé dans la littérature et les quelques résultats obtenus n'ont pas abouti sur des études complètes [120-127]. Dans des travaux récents, Cormier [128] étudie l'influence d'une augmentation de la température (1050°C à 1200°C) sur la durée de vie résiduelle en fluage à 1050°C.

Solberg [124] a étudié l'influence du cyclage thermique lors d'un essai de fluage sur deux superalliages polycristallins à base de nickel. Les variations de température (cycle Figure I-18a) à charge constante induisent une diminution de la résistance au fluage, une diminution du temps en température avant rupture ($t_{900^\circ\text{C}}$, Tableau I-5) et une augmentation de la ductilité. L'effet endommageant du cyclage thermique est causé selon les auteurs par la rupture des couches d'oxydes lors du refroidissement suite à la différence de coefficients d'expansion thermique entre le métal et l'oxyde et par l'initiation de microfissures aux joints de grain du matériau. Ces fissures vont ensuite se propager dans le superalliage causant la rupture précoce du matériau.

Fréquence des cycles (h^{-1})	$t_{900^\circ\text{C}}$ (h)	Allongement (%)	Nombre cycles
0	84	6.7	0
2	72	11.0	175
3	51	13.7	206
5	37	9.6	307

Tableau I-5. : Résultats des essais de fluage anisotherme de Solberg [124]

Plus récemment, Sundar et al. [127] ont étudié le comportement d'un alliage NiAl-Cr en fluage anisotherme (fluage compression), avec des cycles thermiques triangulaires (Figure I-18b). Ils ont montré que pour des contraintes faibles, la vitesse de fluage cyclique est plus élevée que la vitesse de fluage isotherme et augmente avec l'amplitude de température lors de l'essai. Ils mettent en avant la nature transitoire de la déformation après chaque cycle et l'existence d'une contrainte interne induite par la différence de coefficient d'expansion thermique des différents constituants.

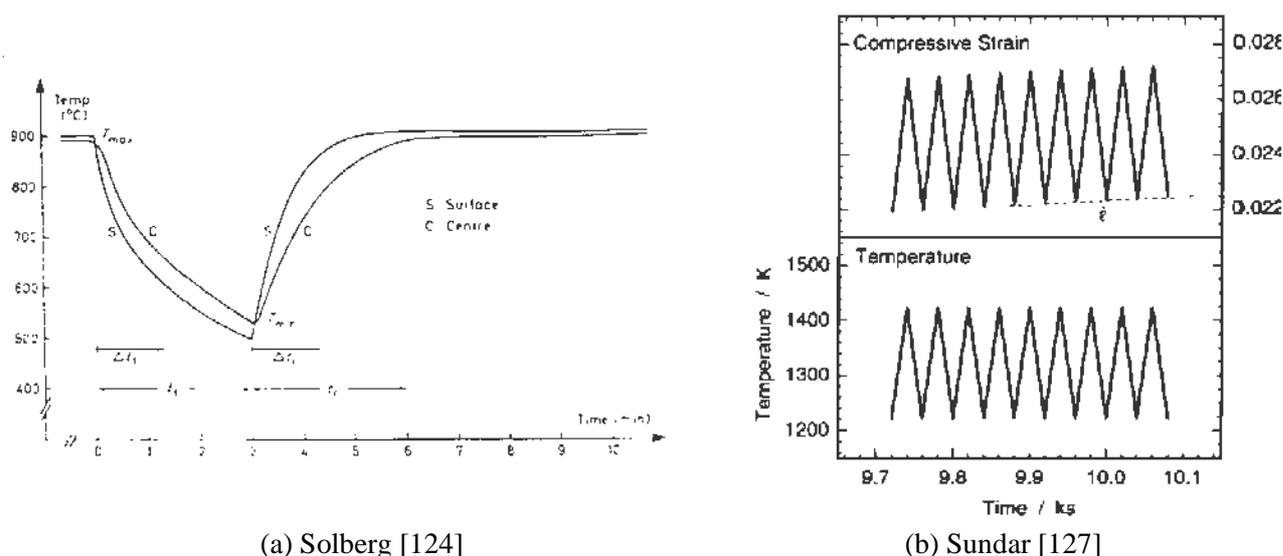


Figure I-18. : Cycles thermiques et de contraintes définis lors d'essais de fluage anisotherme

Le cyclage thermique semble donc influencer la durée de vie à haute température des matériaux dans le cas d'essais de fluage anisotherme. Les mécanismes mis en jeu dans la diminution de la durée de vie semblent être liés à des comportements à cœur [127] (présence de contraintes internes) ou de surface (écaillage des couches d'oxydes) [124]. Nous allons donc étudier dans la dernière partie de ce chapitre l'influence du cyclage thermique sur les différents paramètres du système, en surface comme au cœur du superalliage.

I.3 COMPORTEMENT DES SYSTEMES EN CYCLAGE THERMIQUE

Le fonctionnement des turbines à gaz se décompose en différentes étapes, depuis le décollage, régime de croisière jusqu'à l'atterrissage. Le cyclage thermique qui en résulte affecte à la fois le matériau à cœur (microstructure) et le revêtement en surface (écaillage), ainsi que l'interface suite à la différence de coefficients d'expansion thermique entre le revêtement et le superalliage.

I.3.1 Comportement en surface

Les matériaux et revêtements utilisés possèdent des différences en terme de composition chimique et de microstructure (paragraphe I.1) mais également en terme de propriétés mécaniques et de propriétés physiques (coefficient d'expansion thermique). Ces désaccords et les interactions qui en résultent lors de maintiens à haute température ou de cyclage thermique peuvent influencer les propriétés du système revêtement/substrat.

I.3.1.a Compatibilité mécanique revêtement-substrat

I.3.1.a.i Le coefficient d'expansion thermique

La valeur du coefficient d'expansion thermique du revêtement dépend de sa composition chimique fine (Figure I-19). Ainsi les revêtements NiCrAlY ont des coefficients d'expansion inférieurs au revêtement CoCrAlY, NiCoCrAlY ou CoNiCrAlY [27,80,129-131].

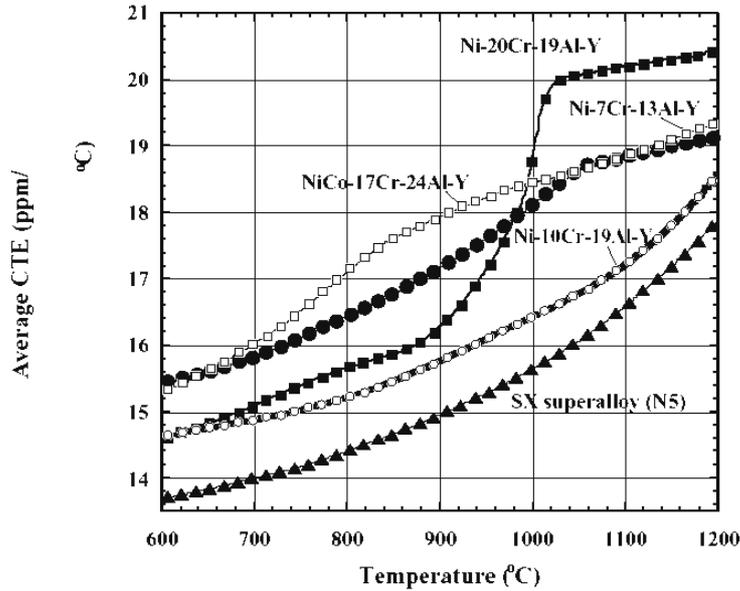
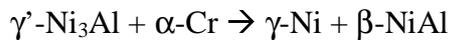


Figure I-19. : Coefficient d'expansion thermique moyen de différents MCrAlY (%at.) [80]

Taylor et al. ont modélisé l'expansion thermique (mm/m) des MCrAlY en fonction de la composition chimique fine (teneur en Ni, Co, Cr, Al) pour les revêtements MCrAlY élaborés par projection plasma [129] et par codépôt électrolytique [131]. Certains revêtements de composition NiCrAlY (avec des teneurs précises en Cr et Al ; Ni-20Cr-10Al %mas.) présentent une augmentation rapide de leur coefficient d'expansion thermique pour des températures proches de 950°C [80,129,132]. Cette modification des valeurs est due à la transformation de phase précédemment décrite (paragraphe I.1.2.b, Figure I-6)



La phase α présente en effet une expansion thermique inférieure aux autres phases mais disparaît à haute température [129]. Les revêtements NiCoCrAlY ne sont pas soumis à ce phénomène.

Les revêtements métalliques ont en général un coefficient d'expansion thermique légèrement supérieur au superalliage ($15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [80]. La différence entre les coefficients d'expansion thermique du revêtement et du substrat conduit à des contraintes thermomécaniques résiduelles à l'intérieur du système (interface revêtement/substrat) [133].

$$\epsilon_{th} = \Delta\alpha \cdot \Delta T \qquad \sigma = \frac{E_c \Delta\alpha \Delta T}{1 - \nu}$$

α = Coefficient d'expansion thermique
 E = Module d'Young du revêtement
 ν = coefficient de Poisson

La réduction de la différence de coefficient thermique entre le revêtement et le substrat minimise les contraintes à l'intérieur du revêtement et augmente d'autant mieux la résistance à l'écaillage des couches d'oxydes. Selon Grunling et al. [133], la différence entre les deux coefficients ($\Delta\alpha$) ne doit pas excéder $2 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ afin de limiter au maximum les contraintes ou les déformations d'origine thermique. Cette condition est respectée pour les systèmes MCrAlY/superalliages à base de nickel puisque le coefficient d'expansion thermique d'un superalliage typique est 6% inférieur à celui d'un MCrAlY [134], et les contraintes d'origine thermique sont partiellement dissipées par plasticité du revêtement.

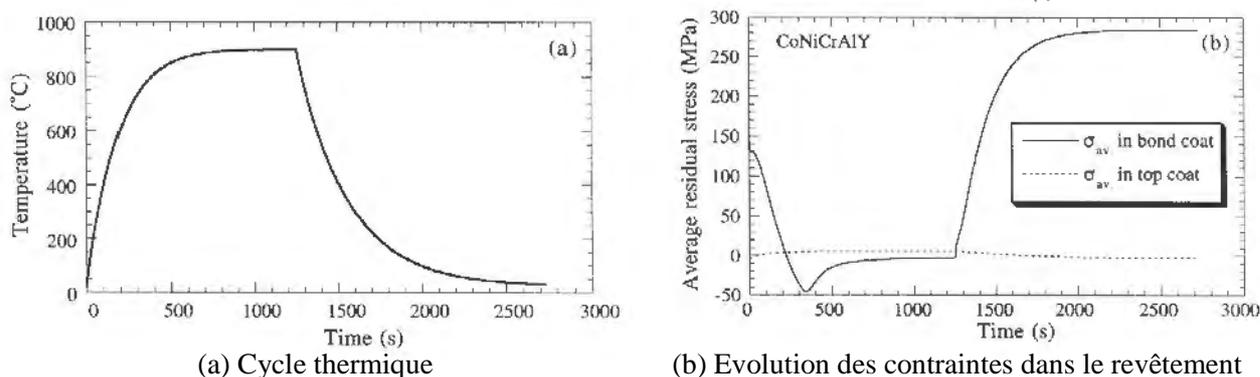


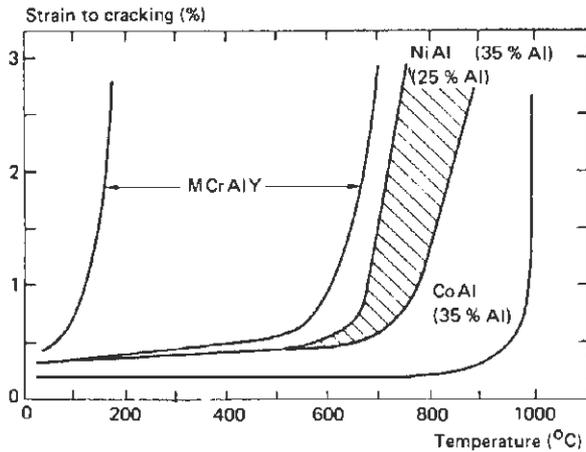
Figure I-20. : Relaxation des contraintes dans un revêtement lors d'un cycle thermique [130]

Thompson et al. [130] ont étudié l'évolution lors d'un cycle thermique des contraintes résiduelles à l'intérieur d'un revêtement CoNiCrAlY déposé sur un superalliage à base de nickel (IN718) (Figure I-20). Les différences de coefficient d'expansion thermique induisent des contraintes de compression en température dans le revêtement. Les contraintes sont relaxées par fluage lors du maintien en température pour des temps de l'ordre de 100s à 900°C. Le refroidissement régénère les contraintes de tension, qui deviennent significatives à basse température. L'amplitude de la relaxation des contraintes dans le revêtement va également dépendre du rapport entre l'épaisseur du revêtement et celle du substrat.

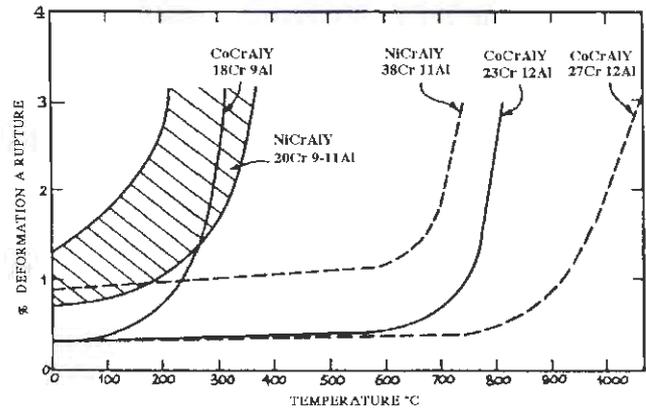
I.3.1.a.ii La température de transition ductile-fragile (DBTT)

Les différences de propriétés mécaniques entre le revêtement et le substrat vont induire la création de contraintes résiduelles qui peuvent causer la fissuration puis l'écaillage du revêtement. Les propriétés les plus importantes sont le module d'Young E , la limite d'élasticité, le coefficient d'expansion thermique et la résistance à la fissuration induite par les contraintes d'origine thermique.

Les propriétés du revêtement en fatigue thermique sont gouvernées par la transition fragile-ductile. La ductilité d'un revêtement est généralement caractérisée par la déformation à laquelle apparaît la première fissure dans le revêtement lors d'un essai mécanique. En augmentant la température de l'essai, cette déformation à fissuration est constante jusqu'à une température de transition ductile-fragile (DBTT) au-delà de laquelle elle augmente très rapidement. La DBTT des MCrAlY est généralement inférieure à la DBTT des revêtements de diffusion (Figure I-21a), mais la température de transition peut être modifiée en jouant sur la composition des revêtements. Certains MCrAlY, à forte teneur en Al et en Cr, présentent ainsi une DBTT équivalente à NiAl ou CoAl (Figure I-21b).



(a) Comparaison de la DBTT des MCrAlY et des aluminure de nickel [18]

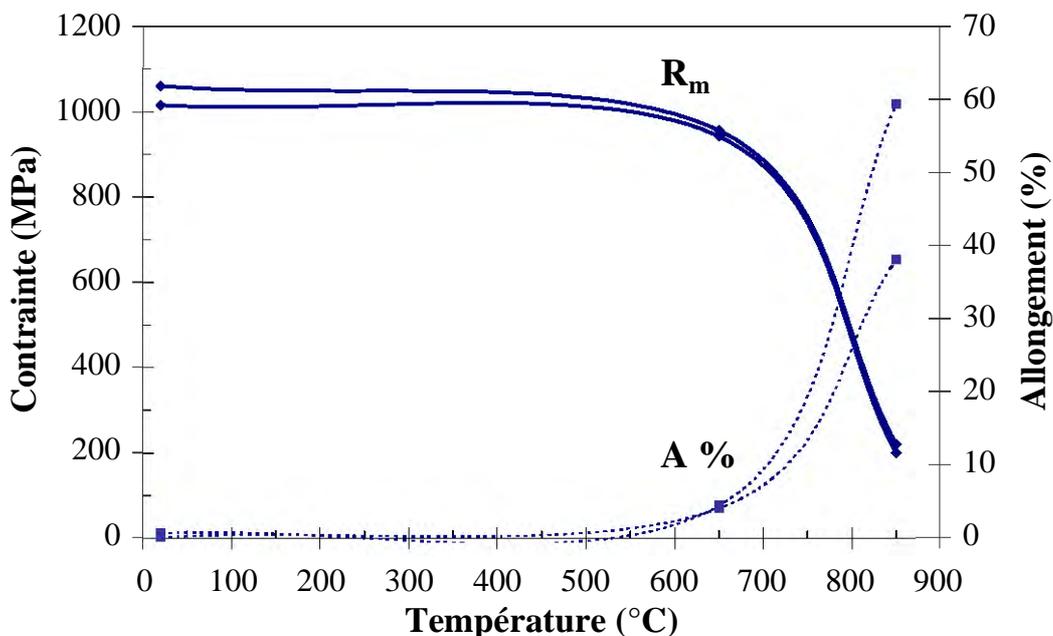


(b) Influence de la composition des MCrAlY sur la DBTT [135]

Figure I-21. : Température de transition ductile-fragile (DBTT)

Au dessus de la température de transition, le revêtement NiCoCrAlYT_a (plasma) est non seulement ductile mais superplastique [136]. Il présente ainsi lors des essais de traction à vitesse de déformation comprise entre $10^{-3}s^{-1}$ et $10^{-4}s^{-1}$ un allongement très important et une absence de striction. Ceci explique le fait que le revêtement ne présente pas de fissures pendant les essais de fluage isotherme à haute température.

Les revêtements MCrAlY présentent une contrainte maximale à la rupture en traction de l'ordre de 800MPa à 1000MPa à basse température ($T < 600^{\circ}C$) puis cette valeur chute rapidement pour des températures supérieures (Figure I-22) [30,40]. A haute température, le revêtement MCrAlY n'est pas capable de transmettre les contraintes dues à la différence de coefficient d'expansion à la couche d'oxyde puisqu'il relaxe les contraintes [130].



Revêtement NiCoCrAlYT_a projection plasma sous vide [30]

Figure I-22. : Contrainte maximale à la rupture en traction

I.3.1.b Ecaillage des couches d'oxydes

La fissuration et l'écaillage des couches d'oxydes lors du cyclage thermique font suite à l'apparition de contraintes qui résultent de la différence entre les coefficients d'expansion thermique des couches d'oxydes et des alliages. Ces contraintes d'origine thermique viennent se superposer aux contraintes générées par la croissance des couches et aux éventuelles contraintes externes. Evans [137] distingue deux modes de rupture de la couche d'oxyde conduisant à l'écaillage. L'importance des phénomènes d'écaillages dépend de l'interaction entre :

- les défauts (porosités, fissures) qui se développent dans la couche ;
- les contraintes de croissance et d'origine thermique ;
- la relaxation des contraintes par la déformation plastique en température. Dans le cas d'un comportement ductile, la relaxation des contraintes est possible par les mécanismes de fluage ou de plasticité locale [138,139].

Les contraintes résiduelles d'origine thermique dans la couche d'oxyde après refroidissement sont estimées en fonction du module d'Young (E), de l'amplitude thermique (T-T_i) et des coefficients d'expansion thermique α .

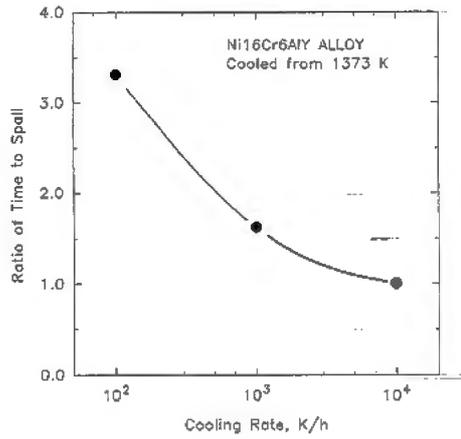
$$\sigma_{ox(T)} = \frac{E_{ox}(\alpha_{ox} - \alpha_{coat})(T - T_i)}{1 + 2 \cdot \frac{E_{ox}}{E_{coat}} \cdot \frac{e_{ox}}{e_{coat}}}$$

α = coefficient d'expansion thermique linéaire.
 e_{ox} , e_{coat} = épaisseur de l'oxyde, du revêtement
 T_i = température initiale

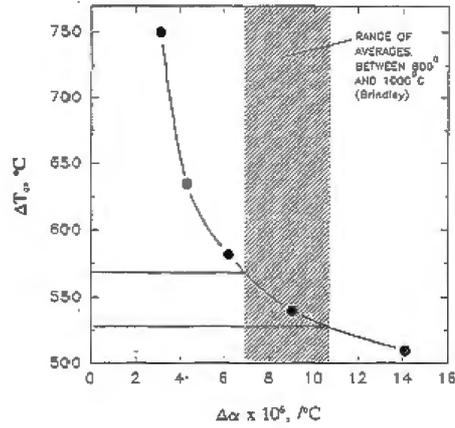
L'alumine ($\alpha = 8.7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) a un coefficient d'expansion thermique inférieur au revêtement métallique ($\alpha_{ox} < \alpha_{coat}$) [133,140] donc l'oxyde qui se forme à température ($T < T_i$) est sollicité en compression lors du refroidissement ($\sigma_{ox} < 0$).

Evans a étudié le refroidissement d'un NiCrAlY depuis 1100°C [139]. Il définit une amplitude thermique critique (ΔT_c) amenant à l'écaillage de la couche d'oxyde. Cet écaillage dépend de nombreux paramètres expérimentaux [97] (température maximum d'essai, amplitude thermique, temps cumulé à haute température, vitesse de chauffage et de refroidissement, atmosphère). Le temps passé en température détermine l'épaisseur de la couche d'oxyde et la vitesse de refroidissement détermine le degré de relaxation des contraintes à chaque transition thermique (Figure I-23a). Lors d'un refroidissement lent (100°C/h=1.6°C/min), le ΔT_c est estimé par Evans à 750°C pour le NiCrAlY étudié. Pour des vitesses de refroidissement élevées (10⁶°C/h), le ΔT_c est fortement diminué. Un refroidissement lent augmente donc la résistance à l'écaillage en augmentant l'amplitude thermique ΔT_c nécessaire pour l'écaillage des couches d'oxydes.

La différence de coefficient d'expansion thermique ($\Delta\alpha = \alpha_{ox} - \alpha_{coat}$) a une influence du second ordre sur la valeur de ΔT_c (Figure I-23b) pour des valeurs supérieures à $6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Haynes et al. [80] ont réalisé une étude détaillée des coefficients d'expansion thermique et de la résistance à l'écaillage des couches d'oxydes pour plusieurs compositions de MCrAlY. Ils n'ont pas pu directement corréler l'adhérence des couches d'oxydes aux différents coefficients d'expansion thermique des MCrAlY.



(a) Influence de la vitesse de refroidissement sur le temps d'exposition en température avant écaillage [138]



(b) Influence de la différence de coefficients d'expansion thermique sur la température critique d'écaillage [139] ($T=1100^{\circ}\text{C}$, $V=10^{4^{\circ}}\text{Ch}^{-1}$)

Figure I-23. : Influence de différents paramètres sur la résistance du revêtement à l'écaillage des couches d'oxydes

L'écaillage des couches d'oxydes provoque un appauvrissement en éléments protecteur du revêtement, et conduit à une dégradation accélérée. Des modèles numériques d'oxydation cyclique ont été développés pour évaluer l'influence de l'écaillage successif des couches d'oxydes sur la consommation des éléments protecteurs. Ces modèles sont également utilisés pour déduire les constantes paraboliques d'oxydation et les fractions d'oxydes écaillées à partir d'une cinétique expérimentale d'oxydation cyclique. Un modèle statistique fut proposé par Smialek [141,142] puis développé numériquement [143]. Plus récemment, Poquillon et Monceau [144] ont développé un modèle d'écaillage statistique simple en quantifiant la protection de la couche d'oxyde à travers deux paramètres (probabilité d'écaillage p et constante parabolique d'oxydation k_p). Ces auteurs ont ainsi proposé de quantifier la résistance des matériaux à l'oxydation cyclique dans une carte de performance p - k_p dont un exemple est donné Figure I-24 [145]. La prise en compte de ces paramètres est nécessaire pour évaluer l'endurance des revêtements haute température et donner une estimation de la durée de vie des systèmes.

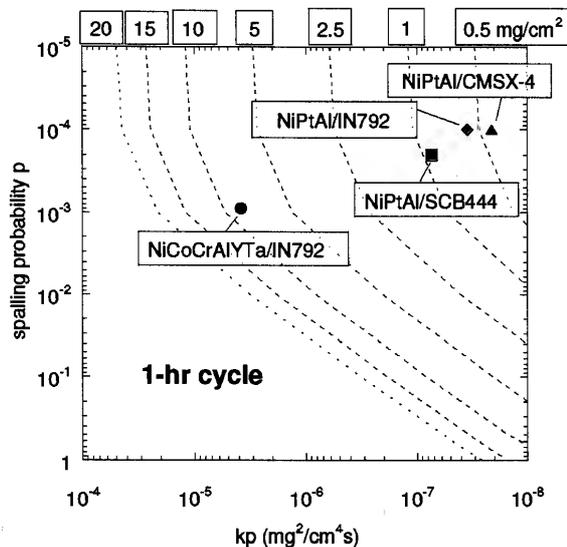


Figure I-24. : Carte de performance p - k_p [145]

I.3.2 Comportement à cœur

I.3.2.a Transformations de phase

Ces transformations ont lieu de façon significative pour des températures supérieures à 1050°C et impliquent une modification importante de la fraction volumique et de la morphologie des précipités γ' lors du cyclage thermique.

I.3.2.a.i Fraction volumique de γ'

La connaissance de la fraction volumique du superalliage et de son évolution avec la température est un paramètre important puisque la phase γ' conditionne une bonne partie de la tenue mécanique des superalliage. L'analyse de la fraction volumique fait apparaître les résultats suivants :

- La fraction volumique de γ' dépend du superalliage. Elle est généralement sensiblement égale à 70% à température ambiante et reste constante jusqu'à 950°C. La valeur diminue doucement jusqu'à environ 50% (1150°C dans la plupart des cas) puis chute rapidement pour des températures supérieures, pour atteindre une dissolution complète vers 1275°C dans le cas du superalliage monocristallin AM1 [113,116]. La Figure I-25 présente l'évolution de la fraction volumique de γ' pour les superalliage monocristallins AM1 et MCNG [116] et MC2 [128].

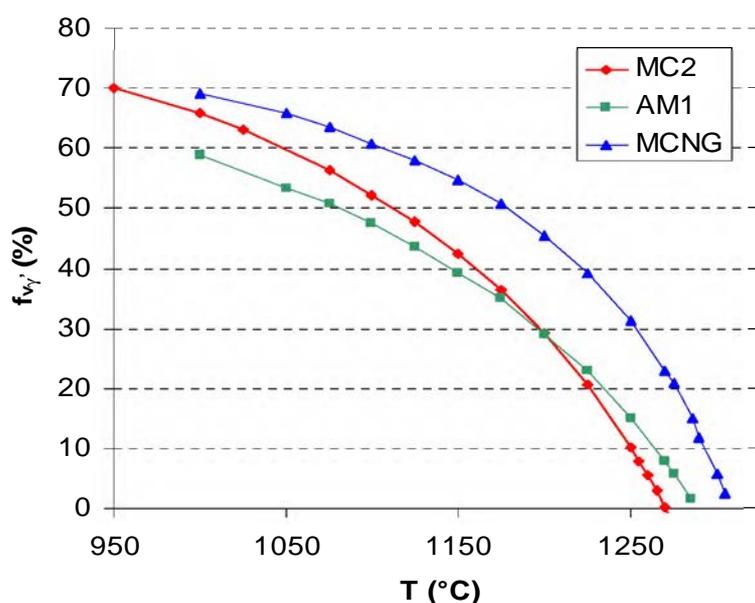
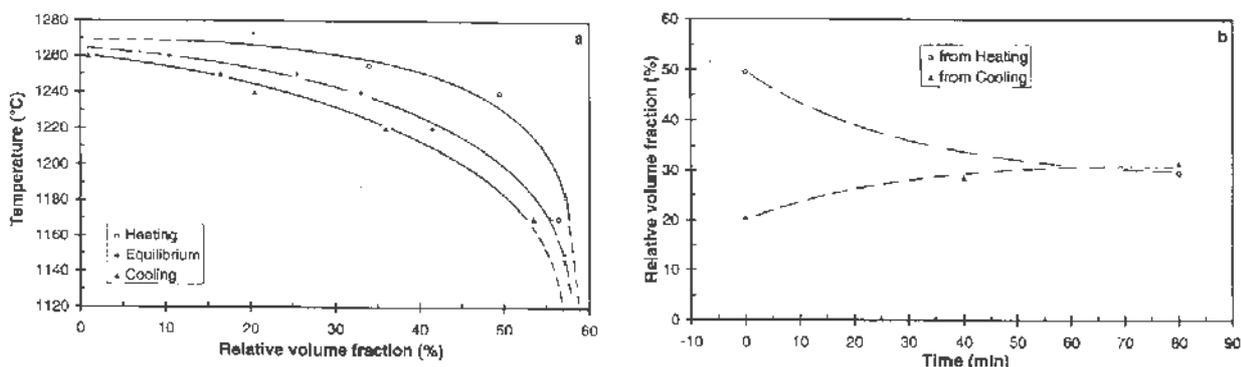


Figure I-25. : Evolution de la fraction volumique de γ' pour le MC2, l'AM1 et le MCNG [116,128]

- L'évolution de la fraction volumique en fonction de la température semble indépendante de l'histoire thermomécanique du matériau, au moins jusqu'à une certaine déformation. Royer et al. [113] ont mesuré la valeur de la fraction volumique pour des échantillons ayant subi des déformations différentes (contraintes-températures). La variation est identique pour tous les échantillons, sauf pour un échantillon très déformé (fluage tertiaire) à structure isotrope (perte de la structure en radeaux).

- La fraction volumique de γ' obtenue lors d'un chauffage ou d'un refroidissement est différente de celle obtenue à l'équilibre thermodynamique (Figure I-26a). La fraction volumique de la phase γ' pendant la dissolution est plus éloignée de l'équilibre que ne l'est la fraction volumique de γ' obtenue par refroidissement (à iso-vitesse, $v=9.6^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$). Ceci peut être dû à la possible augmentation de la densité de précipités lors de la trempe. L'hypothèse supplémentaire est que les précipités γ' cohérents résistent à la dissolution [102].
- Lors d'un maintien en température, la fraction volumique tend vers celle de l'équilibre thermodynamique. La durée nécessaire du maintien est de 1h à 1240°C pour l'AM1 [102] (Figure I-26b).



(a) Influence du chauffage et du refroidissement ($v=9.6^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) sur l'écart à l'équilibre

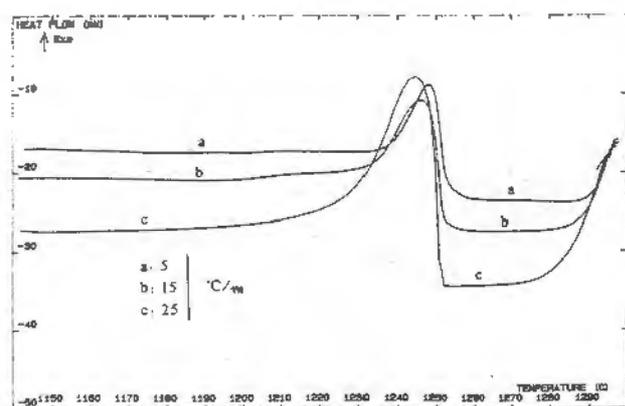
(b) Retour à l'équilibre de la fraction volumique lors d'un maintien en température à 1240°C

Figure I-26. : Evolution de la fraction volumique de γ' [102]

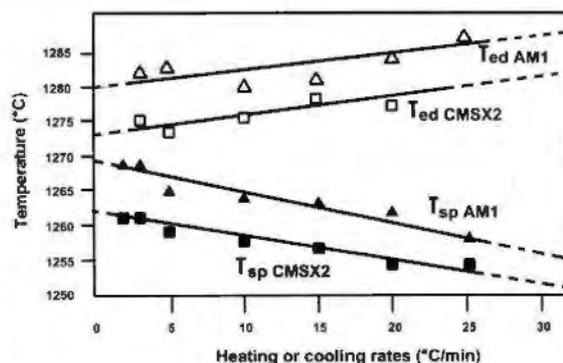
- Caron et al. [9] ont montré qu'il existe une bonne corrélation entre la teneur résiduelle en précipités γ' et la température de solvus de γ' à haute température ($T>1100^{\circ}\text{C}$) pour les superalliages MC2 ($T_{\gamma' \text{ solvus}}=1265^{\circ}\text{C}$) et MCNG ($T_{\gamma' \text{ solvus}}=1292^{\circ}\text{C}$). Une valeur élevée de la température de solvus laisse donc présager un meilleur comportement mécanique du superalliage à très haute température [116].

I.3.2.a.ii Dissolution/précipitation des γ'

Les résultats d'analyse thermique différentielle réalisés par Grosdidier [146] sur l'AM1 montrent que la dissolution des précipités γ' pendant le chauffage est un procédé endothermique (Figure I-27a). Ces expériences ont été réalisées sous atmosphère d'hélium sans creuset d'alumine. Dans ces conditions, les auteurs ont quelquefois pu observer un second pic exothermique très atténué qui correspond à une précipitation secondaire de phase γ' dans les couloirs de matrice désaturée.



(a) Analyse thermique différentielle du superalliage AM1 [146]



(b) Evolution des températures de fin de dissolution T_{ed} et début précipitation T_{sp} en fonction de la vitesse de chauffage ou refroidissement pour l'AM1 et le CMSX-2 [102]

Figure I-27. : Dissolution et précipitation des γ' dans les superalliages à base de nickel

Le refroidissement est caractérisé par un pic exothermique synonyme de précipitation des γ' . Pour des vitesses de refroidissement comprises entre $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ et $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, un second pic peut être détecté. Celui-ci est associé à la précipitation secondaire de la phase γ' [102]. De plus, lors du suivi dilatométrique d'un échantillon, le début de la précipitation est mis en évidence au refroidissement par une contraction significative de l'échantillon [9].

Les températures de fin de dissolution (T_{ed}) et de début de précipitation (T_{sp}) des précipités γ' sont des fonctions de la vitesse de chauffage et de refroidissement (Figure I-27b). Il est possible d'obtenir par extrapolation la température de transformation $\gamma \Leftrightarrow \gamma + \gamma'$ à l'équilibre thermodynamique (1275°C AM1 ; 1266°C CMSX-2 [102]). La température de dissolution est d'autant plus élevée et la température de précipitation est d'autant plus basse que les vitesses de chauffage/refroidissement sont élevées. L'écart peut atteindre 150°C dans le cas de la vitesse de refroidissement la plus élevée [102].

La dissolution de la phase γ' lors d'un traitement thermique sans charge ne consiste pas en un amincissement continu de chacun des précipités γ' [102]. La sélection des précipités qui se dissolvent en priorité est déterminée par les différences de stabilité locale associée aux interactions élastiques entre les précipités. Mais dans le cas d'une contrainte appliquée, un réseau de dislocation peut se former à l'interface γ/γ' , et le procédé de dissolution est plus uniforme et continu [147].

La forme et la taille des précipités formé lors du refroidissement dépendent fortement de la vitesse de refroidissement [102]. Les précipités ont une forme arrondie dans le cas de vitesses très élevées ($9000^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) et sont cubiques voire à structure dendritiques dans le cas d'un refroidissement lent (1 à $30^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$). La fraction volumique des précipités secondaires augmente avec la diminution des vitesses de refroidissement qui déterminent le taux de germination et la cinétique de croissance. A la fin du refroidissement, la présence de petits précipités de différentes tailles dans la matrice γ le long des précipités primaires illustre bien la compétition qui existe entre la formation de nouveaux précipités et la croissance des précipités existants. Pendant le refroidissement, un alignement préférentiel des précipités suivant la direction $\langle 001 \rangle$ est généré. Lors d'un refroidissement sans charge, la précipitation des γ' se fait par un simple épaissement des précipités présents. Le refroidissement sous charge favorise la précipitation sur certaines interfaces et la formation de précipités distordus [147].

L'évolution morphologique des précipités lors de la dissolution ou de la précipitation est fortement influencée par les vitesses de cyclage et par les distorsions élastiques associées au désaccord paramétrique γ/γ' . La microstructure obtenue est donc dépendante de l'histoire thermique et mécanique du matériau.

I.3.2.b Composition des phases

Le Tableau I-6 présente la répartition des éléments dans les deux phases de quelques superalliages, relevée dans la littérature. Le coefficient de partage k_i est défini tel que :

$$k_i = \frac{C_{\gamma}^i}{C_{\gamma'}^i} \quad C_{\gamma}^i ; C_{\gamma'}^i = \text{concentrations atomiques respectives de l'éléments } i \text{ dans la phase } \gamma \text{ et } \gamma'$$

Alliage	Cr	Co	W	Mo	Re	Al	Ti	Ta	Référence
MC2	14.4	2.6	1.3	4.7	-	1/6.5	1/10.3	1/7.3	[148]
CMSX-2	12	2.9	1	3	-	1/5.8	1/2.4	1/6.7	[149]
CMSX-4	9.4	3.3	1.6	2.8	16	1/9.8	1/8.5	1/14	[150]
PWA 1480	15.7	3.6	1.3	-	-	1/5.5	1/16.8	1/8.2	[149]

Tableau I-6. : Coefficient de partage k_i entre les phases γ et γ' pour les éléments chimiques de différents superalliages à base de nickel [116]

Il existe une dispersion des valeurs de k_i pour un même élément entre les superalliages, mais le type de répartition entre les deux phases reste toujours le même. Ainsi, les éléments Cr, Co, Mo, Re vont préférentiellement dans la matrice γ alors que Al, Ti, Ta sont plus concentrés dans les précipités γ' . Le tungstène se répartit de façon équitable, avec une légère préférence pour la phase γ .

L'élévation de la température et la diminution de la fraction volumique qui en résulte se traduisent par une diminution dans la phase γ des concentrations des éléments γ -gènes (Co, Cr, Mo, W), et un enrichissement en éléments γ' -gènes (Al, Ti, Ta). La solubilité des éléments Cr et Co dans la phase γ' augmente dans le même temps, alors que celle de W diminue. Les coefficients de partage sont ainsi légèrement modifiés lors de l'élévation de la température [125R]. La modification de la répartition des éléments chimiques va influencer la valeur des paramètres de maille et donc du désaccord réticulaire.

I.3.2.c Paramètres de maille et désaccord réticulaire

I.3.2.c.i Paramètre de maille

Les paramètres de maille sont reliés à la composition chimique des phases par la formule de Watanabe (cité par Caron [9]) :

$$a_\gamma = a_{Ni} + \sum V_i C_i \quad V_i \text{ et } V'_i \text{ sont les coefficients de Vegard pour l'élément } i \text{ dans } \gamma \text{ et } \gamma'$$

$$a_{\gamma'} = a_{Ni3Al} + \sum V'_i C'_i \quad C_i \text{ et } C'_i \text{ sont les fractions atomiques de l'élément } i \text{ dans } \gamma \text{ et } \gamma'.$$

Les paramètres réseaux pour Ni et Ni₃Al sont pris à 3.524 Å et 3.570 Å [115]. En utilisant les coefficients de Vegard fournis par Mishina et al. [151], Caron et al. [9] obtiennent alors les formules suivantes :

$$a_\gamma (\text{Å}) = 3.524 + 0.0196 C_{Co} + 0.110 C_{Cr} + 0.478 C_{Mo} + 0.444 C_W + 0.441 C_{Re} + 0.3125 C_{Ru} + 0.179 C_{Al} + 0.422 C_{Ti} + 0.7 C_{Ta} + 0.7 C_{Nb}$$

$$a_{\gamma'} (\text{Å}) = 3.570 - 0.004 C'_{Cr} + 0.208 C'_{Mo} + 0.194 C'_W + 0.262 C'_{Re} + 0.1335 C'_{Ru} + 0.258 C'_{Ti} + 0.5 C'_{Ta} + 0.46 C'_{Nb}$$

L'évolution de la composition chimique des phases lors de l'augmentation de température va donc influencer de manière directe les paramètres réseaux.

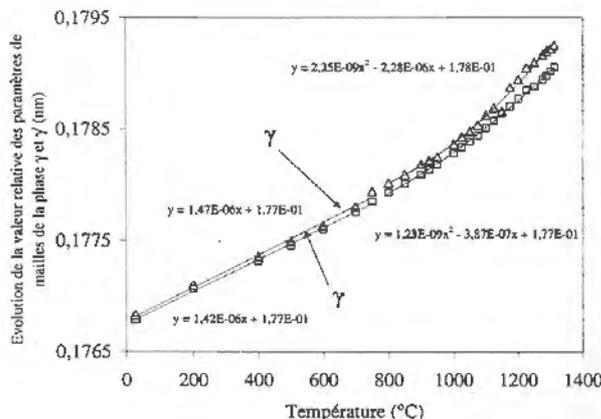
I.3.2.c.ii Ecart paramétrique

La différence entre les paramètres de mailles des deux phases γ et γ' induit l'existence d'un écart paramétrique δ :

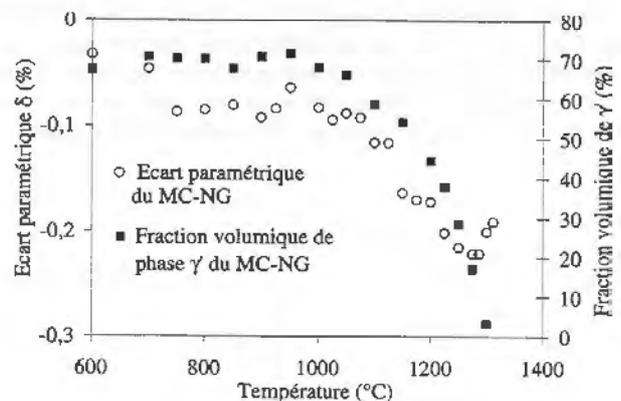
$$\delta = 2 \frac{a_{\gamma'} - a_\gamma}{a_{\gamma'} + a_\gamma}$$

$a_{\gamma'}$ paramètre de réseau phase γ'

a_γ paramètre de réseau phase γ



(a) Evolution de la valeur relative des paramètres de maille γ et γ'



(b) Corrélation entre l'évolution de la fraction volumique de γ et l'écart paramétrique du MCNG

Figure I-28. : Paramètre de maille et désaccord réticulaire [116]

Le coefficient de dilatation de la phase γ est plus élevé que celui de la phase γ' , ce qui induit une augmentation du désaccord (en valeur absolue) lors de la montée en température (Figure I-28a). De plus, la fraction volumique de la phase γ' diminue en température et les compositions chimiques des phases γ et γ' évoluent. Le calcul de la variation de l'écart paramétrique à partir des coefficients de Vegard a été effectué par Fredholm [108]. Ce calcul prévoit que l'élévation de température se traduit pour tous les alliages étudiés par l'auteur (AM1, U700, MarM200, CMSX-2...) par une augmentation (en valeur absolue) de δ , qui va s'ajouter à celle due à la différence de coefficient de dilatation des deux phases. L'augmentation importante de l'écart paramétrique pour des températures supérieures à 950°C montre le rôle de la remise en solution des éléments γ' -gènes (Figure I-28b). L'influence des éléments et de leur répartition va donc influencer l'évolution de la valeur de δ en modifiant à la fois les paramètres de maille et les coefficients de dilatation [108].

Alliage	$F_V^{\gamma'}$ (20/1050°C)	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	Δa ($\times 10^3 \text{ \AA}$)	$\Delta \delta$ $\times 10^3$	
CMSX-2	68/62.5	γ	-1.91	-3.03	+0.04	+0.40	+4.21	+0.42	+0.90	10.46	-3.4
		γ'	+0.62	-0.07	-0.06	-0.28	-1.47	-0.12	0.29	-1.61	

Tableau I-7. : Influence de la variation de la composition des phases γ et γ' entre 20°C et 1050°C (%at.) sur les paramètres de maille et sur δ pour le CMSX-2 [108]

Synthèse

Les superalliages monocristallins sont utilisés dans les pales haute pression pour leurs bonnes propriétés mécaniques en température et notamment leur bonne résistance au fluage. Mais l'utilisation en service nécessite la protection des matériaux par des revêtements de type MCrAlY qui présentent une bonne résistance à l'oxydation/corrosion. Les dégradations (oxydation/corrosion, fluage) affectent à la fois la surface et le cœur des systèmes. Les évolutions chimiques résultant de l'interdiffusion et de la dégradation des revêtements vont diminuer la résistance à l'oxydation et à la corrosion. La stabilité microstructurale des superalliages est quant à elle essentielle pour assurer de bonnes propriétés mécaniques à haute température. L'influence du cyclage thermique sur l'écaillage des couches d'oxydes protectrices et sur la modification des paramètres internes (morphologie des précipités, contraintes de cohérence) des systèmes est indéniable. Notre démarche expérimentale va donc être axée sur l'étude de l'influence de ce cyclage thermique afin d'identifier les mécanismes et quantifier l'accélération de l'endommagement des systèmes.

CHAPITRE II

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II :

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux (superalliage, revêtement et systèmes associés) utilisés au cours de ce travail de thèse, des essais réalisés et des moyens d'essais mis en œuvre pour caractériser les comportements en oxydation/corrosion et en fluage, dans des conditions isothermes et de cyclage thermique.

II.1 SUPERALLIAGE, REVETEMENTS ET SYSTEMES

Le système étudié dans le cadre de cette thèse est composé du superalliage monograin à base de nickel MC2 revêtu d'un revêtement NiCoCrAlYTa obtenu par codéposition électrolytique (par abus de langage, nous utiliserons la dénomination superalliage monocristallin à base de nickel).

II.1.1 Le superalliage monocristallin MC2

Le MC2 est un superalliage monocristallin à base de nickel qui a été développé par l'ONERA pour répondre aux besoins spécifiques définis par TURBOMECA en matière de résistance au fluage à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$), avec une température de fonctionnement de 30°C à 40°C supérieure à celle du CMSX-2 (alliage de référence) [152,153]. Le MC2 est un superalliage monocristallin dit de deuxième génération, il est considéré comme le meilleur superalliage monocristallin sans rhénium [9].

II.1.1.a Traitements thermiques et microstructure

Le superalliage monocristallin MC2 utilisé a été fourni par la société Aubert&Duval (Coulée VM4088). La microstructure brute de solidification du MC2 présente un espacement interdendritique moyen de $350\mu\text{m}$ [153]. Cet espace interdendritique dépend en fait des conditions de solidification (gradient thermique ($40^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$) et vitesse de solidification ($10\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$)). Les zones intradendritiques sont constituées de phase γ et de précipités γ' secondaires tandis que les régions interdendritiques sont constituées de phase γ , de précipités grossiers de phase γ' secondaire et d'amas eutectiques ($\gamma + \gamma'$ primaire) d'une taille variant de 10 à $50\mu\text{m}$. Le traitement thermique d'homogénéisation est dans la fenêtre thermique 1290°C - 1320°C [152], sous pression réduite d'argon (0.3 mBar). Les premiers maintiens (5min à 1250°C et 10min à 1280°C) visent à homogénéiser partiellement les dendrites afin de remonter la température de fusion commençante et de permettre d'appliquer un maintien à plus haute température (1300°C) qui élimine les phases eutectiques γ/γ' , sans risque d'apparition de brûlures. Une durée du traitement de 3h à 1300°C permet d'obtenir une ségrégation chimique résiduelle atténuée. Un refroidissement rapide et contrôlé ($V_{\text{ref}} > 130^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 850°C) sous argon est indispensable pour une maîtrise correcte de la géométrie et de la taille des précipités.

Les traitements thermiques suivants se font en deux étapes distinctes. Un traitement de précipitation (6h à 1080°C) optimisé en fonction des températures d'utilisation de l'alliage et des performances mécaniques désirées, et un traitement de vieillissement de 20h à 870°C destiné à faire disparaître les petits précipités par coalescence et atteindre la fraction d'équilibre de phase γ' à cette température.

La microstructure finale du MC2 est présentée sur la Figure II-1. Elle se caractérise par la précipitation de la phase γ' sous forme de cubes alignés suivant la direction $\langle 100 \rangle$ dont la taille avoisine les 400 nm [112,153,154]. La fraction volumique de précipité γ' est estimée à environ 70% à température ambiante [153,154]. Caron et al. [5] ont montré que cette microstructure particulière conduit à une tenue en fluage optimale selon l'orientation [001].

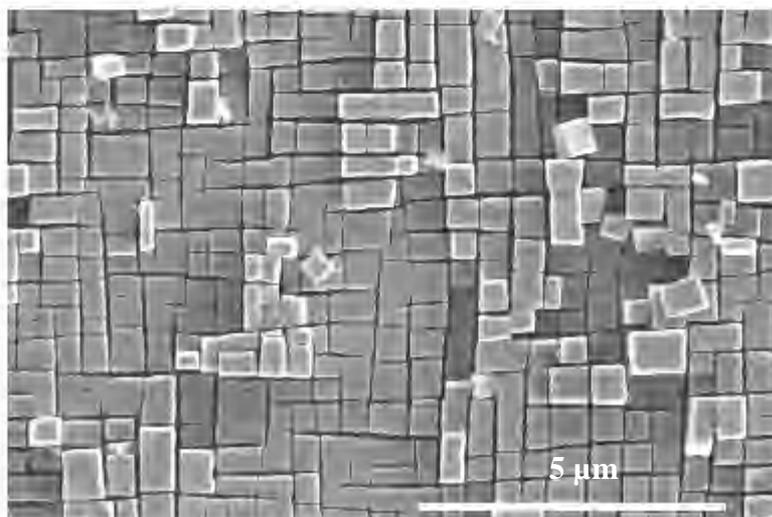


Figure II-1. : Microstructure du MC2 après traitement thermique (ce travail)

II.1.1.b Composition chimique

Le superalliage monocristallin MC2 se distingue des autres superalliage de deuxième génération par l'absence de rhénium (Re), et par sa richesse en tantale (Ta) et tungstène (W) en comparaison avec l'AM3, superalliage de première génération. L'analyse de la composition chimique de l'alliage MC2 étudié est donnée dans le Tableau II-1.

MC2	Ni	Co	Cr	Al	Ta	W	Mo	Ti
%massique	Bal	5.2	7.8	5.0	5.8	8.0	2.1	1.5
%atomique	Bal	5.1	9.3	11.2	2.0	2.6	1.3	2.5

Tableau II-1. : Composition nominale du superalliage monocristallin MC2

II.1.1.c Caractéristiques physiques

II.1.1.c.i Densité

Le MC2 présente une densité de 8.62 g.cm^{-3} , ce qui est relativement plus faible que les superalliage monocristallins de deuxième génération comme le CMSX-4 (8.70 g.cm^{-3}), le PWA 1484 de Pratt et Whitney (8.95 g.cm^{-3}) ou le René N5 de General Electric (8.70 g.cm^{-3}) [3]. Ce

gain de densité est apporté par l'absence de rhénium, élément lourd présent dans les superalliages récemment développés et pénalisant pour les pales HP et les disques de turbines.

II.1.1.c.ii Températures de transformation

Des mesures de la température de solvus de la phase γ' ont été réalisées par l'ONERA par analyse dilatométrique [155]. Le début de la précipitation de la phase γ' est mis en évidence au refroidissement par une contraction significative de l'échantillon. Cette température de transformation est assimilée à la température de solvus de la phase γ' secondaire. La valeur de température de solvus γ' obtenue pour le MC2 est égale à 1266°C. Les températures de transformation de l'alliage ont été déterminées par analyse thermique différentielle (ATD) [156] sur des échantillons n'ayant subi qu'un traitement d'homogénéisation. Le cycle est conduit jusqu'à la fusion totale de l'alliage pour permettre la mesure des températures correspondant à la fin de mise en solution de la phase γ' , au début de fusion (solidus) et à la fin de fusion (données mesurées au chauffage) ainsi qu'au début de solidification (liquidus), formation de l'eutectique γ/γ' et précipitation de la phase γ' (données mesurées au refroidissement). Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau II-2.

Au chauffage			Au refroidissement		
Fin de mise en solution de la phase γ' Solvus	Solidus (début de fusion)	Fin de fusion	Liquidus (début de solidification)	Formation de l'eutectique γ/γ'	Pic de précipitation γ'
1280°C	1334°C	1393°C	1365°C	1295°C	1220°C

Tableau II-2. : Températures de transformation du superalliage monocristallin MC2 [156]

II.1.1.c.iii Ecart paramétrique

L'écart paramétrique pour le MC2 est $+1.37 \cdot 10^{-3}$ à température ambiante (Donnée ONERA). Le coefficient de dilatation de la phase γ' est plus faible que celui de la phase γ , ce qui entraîne une inversion de signe de l'écart paramétrique lorsque la température augmente [112]. Les coefficients d'expansion thermique (CTE) ont été estimés par Pollock et al. [103] :

$$\alpha_{\gamma} = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} ; \alpha_{\gamma'} = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

A partir de l'écart paramétrique à température ambiante et en prenant en compte les CTE des phases γ et γ' , le désaccord contraint calculé par Caron et al. [112] vaut $-2.4 \cdot 10^{-3}$ à 1050°C. La valeur de l'écart paramétrique non contraint est de $-4.5 \cdot 10^{-3}$ à 1050°C. Cette valeur a été calculée en mesurant la distance d entre les dislocations après 120h de fluage à 1050°C/150MPa.

II.1.1.c.iv Coefficient de dilatation thermique

Les valeurs des coefficients de dilatation (α) pour le MC2 [157] sont indiquées dans le Tableau II-3. Ces valeurs sont des moyennes (écart type associé : 0.538).

T (°C)	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
α ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	14.05	14.23	14.46	14.73	15.03	15.39	15.78	16.21	16.69	17.21

Tableau II-3. : Valeurs moyennes des coefficients de dilatation thermique en fonction de la température pour le superalliage monocristallin MC2 [157]

L'ONERA fournit également une expression polynomiale de degré 2 exprimant le coefficient de dilatation thermique du MC2 en fonction de la température :

$$\alpha (10^{-6}/^{\circ}\text{C})= 8.390 10^{-6} T^2 - 7.663 10^{-3} T + 15.49$$

II.1.1.c.v Propriétés en élasticité

- Module d'Young (MPa) direction <001>

Le module d'Young du MC2 est estimé par la formule ci dessous suivant la direction de sollicitation <001> [157] :

$$E_{\langle 001 \rangle} (\text{MPa})= - 0.0449 * T^2 - 0.3859 * T + 126051 \text{ (T en } ^{\circ}\text{C)}$$

Les valeurs du module d'Young pour les températures supérieures à 1050°C sont données dans le Tableau II-4.

T (°C)	1050	1100	1150	1200
E (GPa)	76.1	71.3	66.2	60.9

Tableau II-4. : Valeurs du module d'Young suivant la direction de sollicitation [001] pour le superalliage monocristallin MC2 [157]

- Coefficient de poisson ν et module de cisaillement G direction <001>

Dans le domaine de température 20°C-850°C, le coefficient de poisson et le module de cisaillement sont donnés par les équations suivantes :

$$\nu_{\langle 001 \rangle} = 0.408 * (1 + 0.61 10^{-4} * T)$$

$$G_{\langle 001 \rangle} = 124800 * (1 - 2.13 10^{-4} * T - 6.46 10^{-8} * T^2)$$

L'extrapolation de ces données au-delà de 850°C est discutable mais elle est valable en tant que première approximation.

II.1.1.d Caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques du MC2 sont bien connues jusqu'à des températures de l'ordre de 1050°C à 1100°C par la réalisation d'essais de traction et de fluage. Les données à très haute température (T>1100°C) sont beaucoup plus rares du fait de la difficulté de réalisation des essais.

II.1.1.d.i Traction

De nombreux essais ont été réalisés sur le MC2 jusqu'à 1050°C [6,153], mais très peu d'essais ont été réalisés à des températures supérieures. Le Tableau II-5 présente les résultats obtenus à 1050°C sur des éprouvettes cylindriques dont le diamètre de la zone utile est de 4 mm avec une vitesse de déformation imposée de $1.1 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [6].

Très récemment, Cormier [128] a étudié le comportement du MC2 en traction pour des températures allant de 1050°C à 1200°C, en faisant varier la vitesse de déformation imposée. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-6.

T (°C)	R _{0.2%} (MPa)	R _m (MPa)	R _m -R _{0.2%} (MPa)	A _r (%)	Référence
1050	399	493	94	18.8	[153]
	377	462	85	15.2	[6]
	374	467	93	15.8	[6]

Tableau II-5. : Résultats des essais de traction à T=1050°C pour le MC2

R_{0.2%} (MPa) = Limite élastique à 0.2% de déformation plastique

R_m (MPa) = Résistance maximale

R_m-R_{0.2%} (MPa) = Ecart entre la limite élastique et la résistance maximale

A_r (%) = Allongement à rupture

T (°C)	Vitesse (s ⁻¹)	E (GPa)	R _{0.2%} (MPa)	R _m (MPa)	A _r (%) (courbe)
1050	1. 10 ⁻³	95.0	399	489	23.3
	1. 10 ⁻⁴	91.8	357	396	16.4
	1. 10 ⁻⁴	88.9	356	406	20.1
	1. 10 ⁻⁵	92.2	281	305	arr. 4.3 plast.
1150	1. 10 ⁻³	80.8	225	272	23.4
	1. 10 ⁻⁴	72.5	170	199	18.6
	1. 10 ⁻⁵	60.8	117	158	arr. 2.5 plast.
1200	1. 10 ⁻³	62.3	127	160	23.0
	1. 10 ⁻⁴	57.7	94	116	22.1
	1. 10 ⁻⁴	69.7	109	130	20.7
	1. 10 ⁻⁵	60.4	64	88	arr. 4.6 plast.

Tableau II-6. : Résultats des essais de traction à T>1050°C pour le MC2 [128]

Aux températures élevées, la résistance maximale est atteinte très rapidement après la limite élastique. La limite élastique du MC2 à 1150°C est de 225 MPa pour une vitesse de déformation de 10⁻³s⁻¹.

II.1.1.d.ii Fluage

Dryepondt [8], faisant suite aux travaux de Boudot [30], a montré dans le cadre de sa thèse l'importance d'utiliser des éprouvettes parois minces pour modéliser la durée de vie en fluage des pales de turbine. Un abattement important est en effet observé à 1050°C dans le cas d'éprouvettes parois minces en comparaison avec des éprouvettes massives [8,30]. Deux températures d'essais, 1050°C et 1150°C, avaient été définies dans cette étude. Le Tableau II-7 donne les résultats obtenus par Dryepondt [8] sur des éprouvettes à parois minces (épaisseur 1 mm) en MC2 à 1150°C/80MPa.

Revêtement	Vitesse de fluage (10^{-4} h^{-1})	Temps à rupture (h)	Allongement à rupture (%)
-	1.4	37	8.8
-	1.8	32	7.9
-	-	38	16.4
-	-	35	10.0
-	-	62	8.1
NiCoCrAlYT _a 70 μm	-	54	13.6
NiCoCrAlYT _a 70 μm	-	36	18.2
NiCoCrAlYT _a 70 μm	-	60	6.1

Tableau II-7. : Résultats des essais de fluage isotherme à 1150°C/80MPa sur éprouvettes parois minces en superalliage monocristallin MC2 [8]

Peu d’essais en fluage sont réalisés à des températures supérieures à 1100°C à cause de la difficulté de mise en œuvre de l’essai, et les essais sont souvent éloignés de l’histoire thermique d’une pale de turbine. Il est donc nécessaire de faire évoluer les essais de fluage vers des cycles thermiques plus complexes.

II.1.1.e Comportement en Oxydation

Bouhanek [74] a étudié le comportement à l’oxydation du MC2 à 900°C et 1100°C sous flux d’oxygène. Les courbes d’oxydation sont caractérisées par un stade d’oxydation transitoire puis par un régime stationnaire. La constante parabolique k_p a été calculée sans tenir compte des premiers stades de l’oxydation, elle est donc représentative de l’état stationnaire (Tableau II-8). C’est une valeur moyenne calculée entre 8h et 24h d’essai.

Température (°C)	k_p ($10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	Atmosphère	Durée (h)	Référence
900	1.45	O ₂	24	[74]
1100	1.10	O ₂	24	[74]
1150	1.68	Air	7	[8]
1150	1.44	Ar+5% vol H ₂	7	[8]

Tableau II-8. : Constantes paraboliques d’oxydation du superalliage monocristallin MC2

Dryepontd [8] a réalisé des essais de thermogravimétrie sur du MC2 à 1150°C sous air et sous argon hydrogéné (Tableau II-8). Il apparaît à cette température que les constantes paraboliques d’oxydation du régime stationnaire sont similaires pour les deux atmosphères. La différence de comportement se situe au niveau de la phase d’oxydation transitoire, avec une prise de masse plus importante dans le cas de l’essai sous flux d’air synthétique. Les valeurs des constantes ont été calculées lors du régime stationnaire entre 1h et 7h d’essai.

Il apparaît nécessaire de déterminer ces coefficients pour les cinétiques d’oxydation cyclique. L’écaillage des couches d’oxydes lors des refroidissements entre deux cycles peut avoir une influence sur les constantes d’oxydation.

Caron et al. [78] ont étudié le comportement du MC2 en oxydation cyclique à 1100°C sous air ainsi que l'influence d'un ajout simultané de Si (0.1%mas) et Hf (0.11%mas). Les essais sur le MC2 ont été interrompus après 400 cycles de 1h suite à une dégradation sévère et des pertes de masses proche de 70mg.cm⁻². L'analyse microstructurale révèle une couche d'oxyde écaillée et peu protectrice, riche en Ni et Cr, et la présence de nitrures internes. Au contraire, les résultats montrent que Si et Hf améliorent de façon spectaculaire le comportement du MC2 à 1100°C avec un gain de 0.6mg.cm⁻² après 1000 cycles. La couche d'oxyde est alors fine et protectrice. L'utilisation du MC2 non modifié par des ajouts de Si ou Hf à des températures élevées similaires à celles rencontrées en service nécessite donc la protection du matériau par des revêtements appropriés.

II.1.2 Le revêtement NiCoCrAlYTa obtenu par codéposition électrolytique

II.1.2.a Procédé de dépôt

Le revêtement électrolytique a été déposé sur les éprouvettes en MC2 par la société Praxair Surface Technologies (OldMixon, Angleterre). Il est obtenu par codéposition de particules CrAlYTa en suspension dans une solution de nickel-cobalt [158]. La composition du bain est choisie de telle sorte que la composition moyenne du revêtement final soit proche des spécifications définies par TURBOMECA [159] et détaillées dans le Tableau II-9.

Eléments	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
% min	Bal	17	17	7	0.3	4
% max	Bal	31	21	9	0.5	5

Tableau II-9. : Spécification de la composition massique du revêtement NiCoCrAlYTa en codéposition électrolytique [159]

La codéposition électrolytique est un procédé très intéressant pour l'obtention des revêtements de type MCrAlY, tant du point de vue de la facilité de mise en œuvre que du point de vue économique [17]. Ce procédé permet une flexibilité au niveau des compositions des revêtements et également un contrôle rigoureux des épaisseurs déposées. Un schéma du principe est présenté sur la Figure II-2. Le composant à revêtir est placé dans un cylindre creux recouvert d'une membrane imperméable aux particules mais perméable à l'électrolyte. Les fines particules (10µm) de poudre de CrAlY sont en suspension dans un solution de Ni et Co maintenu en mouvement pendant tout le temps du dépôt pour faciliter la distribution homogène des particules dans le dépôt. Les pièces revêtues sont ensuite soumises à des traitements thermiques de diffusion pour homogénéiser la composition et obtenir la microstructure désirée ainsi que de bonnes propriétés mécaniques et chimiques.

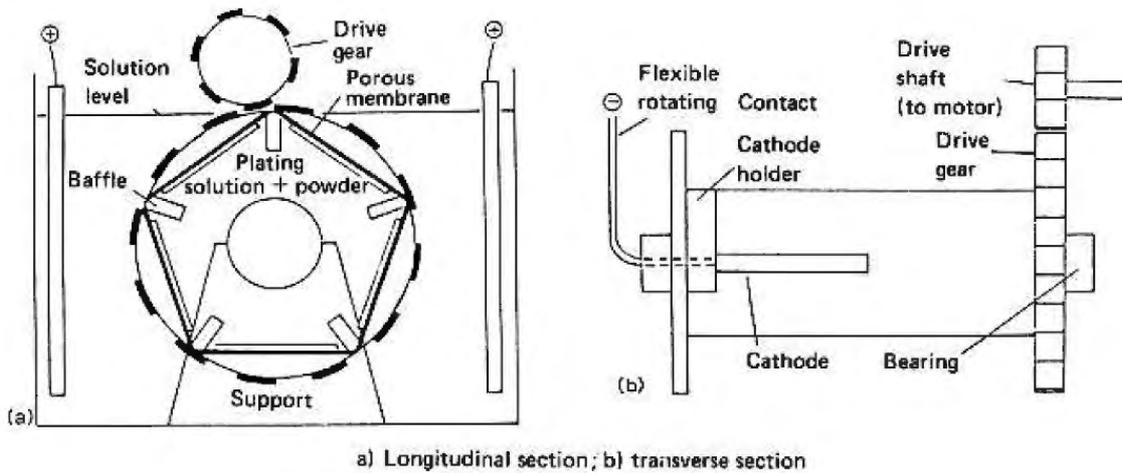


Figure II-2. : Schéma de principe de l'installation de codéposition électrolytique [17]

II.1.2.b Microstructure et composition

II.1.2.b.i Revêtement NiCoCrAlYT a

Le dépôt électrolytique est suivi d'un traitement thermique de 6h à 1080°C puis d'un traitement de vieillissement 20h à 870°C, identiques aux traitements thermiques appliqués au superalliage monocristallin. La microstructure du revêtement obtenu est illustrée par la Figure II-3a.

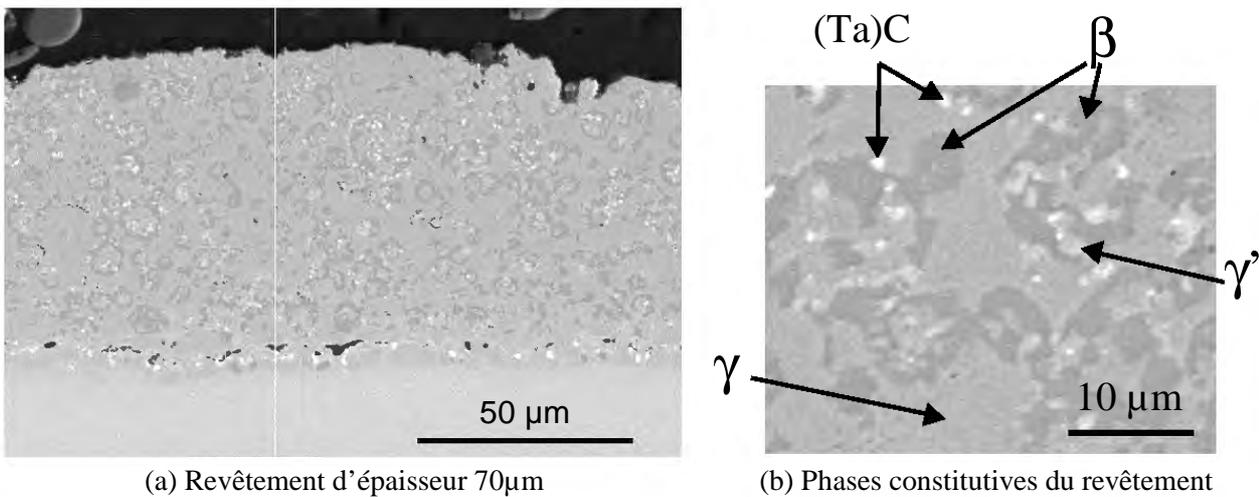


Figure II-3. : Micrographies M.E.B (électrons rétrodiffusés, BSE) de la microstructure du revêtement NiCoCrAlYT a électrolytique

L'analyse par microscopie à balayage en mode électrons rétrodiffusés de la microstructure du revêtement montre l'existence de différentes phases (Figure II-3b). Des grains de β -(NiAl) (sombres) et γ' -(Ni,Cr)₃Al (clairs) sont dispersés dans la solution solide γ (matrice). Des précipités riches en tantale (précipités blancs, carbures de tantale) sont également présents. Les compositions chimiques ont été analysées et sont données dans le Tableau II-10. (Une étude sur la dispersion des résultats obtenus lors de l'analyse EDS d'une même zone du revêtement est faite au paragraphe II.2.7.b)

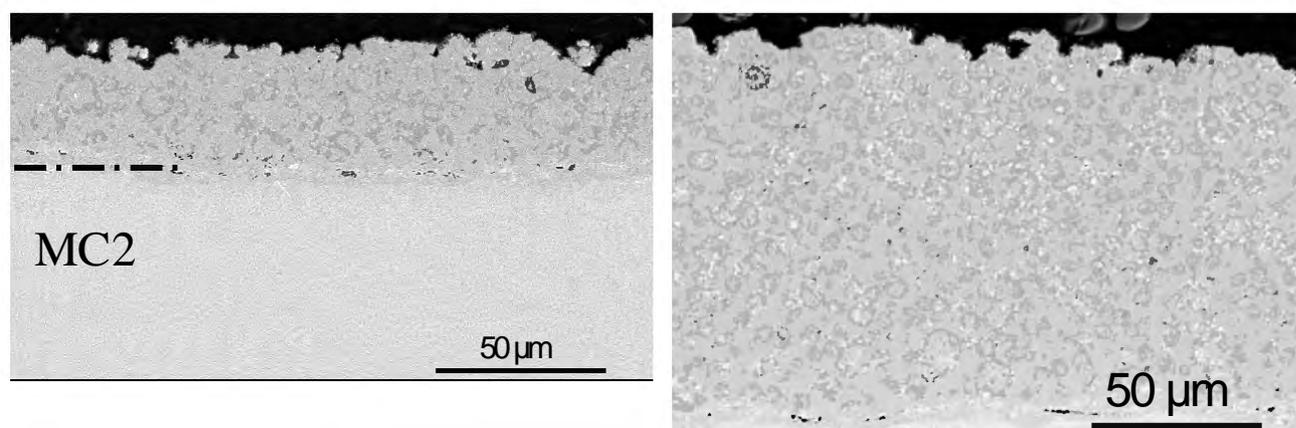
Boudot [30] a fait une étude en microscopie électronique à transmission du revêtement massif. Les observations révèlent des grains assez homogènes de 3 à 7µm, mais la microstructure est très

tourmentée et les différentes phases ne se différencient pas clairement. Boudot constate également la présence d'oxydes et de précipités riches en yttrium ainsi que des précipités riches en Cr qui doivent traduire la présence de phase α -Cr.

Phase	Composition	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
Globale	%mass	44.1 ± 0.4	22.8 ± 0.6	19.7 ± 0.5	8.6 ± 0.5	0.4 ± 0.4	4.4 ± 0.2
	%ato	40.3 ± 0.2	20.8 ± 0.7	20.3 ± 0.5	17.1 ± 0.9	0.2 ± 0.2	1.3 ± 0.1
γ	%mass	41.8	25.0	23.9	4.3	0.4	3.4
β	%mass	56.9	13.2	8.8	19.4	0.7	0.5
γ'	%mass	54.3	12.3	7.5	7.7	1.9	13.1

Tableau II-10. : Composition chimique du revêtement NiCoCrAlYTa en codéposition électrolytique

Les différentes utilisations potentielles du revêtement (sous-couches de barrières thermiques, protection standard et épaisseur maximale) vont être étudiées grâce à des dépôts de trois épaisseurs différentes : 30, 70 et 110 μ m (Figure II-3a et Figure II-4). La composition chimique est supposée identique pour les trois épaisseurs de revêtement considérées. Puisque le revêtement consiste en un dépôt de particules CrAlYTa dans une matrice nickel-cobalt, la composition varie en fait avec le nombre de particules incorporées. Une étude de la dispersion des résultats sur différentes zones analysées d'un même revêtement est faite au paragraphe II.2.7.b.



(a) Revêtement NiCoCrAlYTa de 30 μ m

(b) Revêtement NiCoCrAlYTa de 110 μ m

Figure II-4. : Epaisseurs de revêtement étudiées

L'analyse par diffraction RX des revêtements NiCoCrAlYTa après traitement de diffusion permet de détecter principalement la présence de la phase γ (Figure II-5a). Le pic principal de la phase β est confondu avec le pic principal de la matrice γ . Seul un pic de diffraction secondaire de la phase β a pu être mis en évidence.

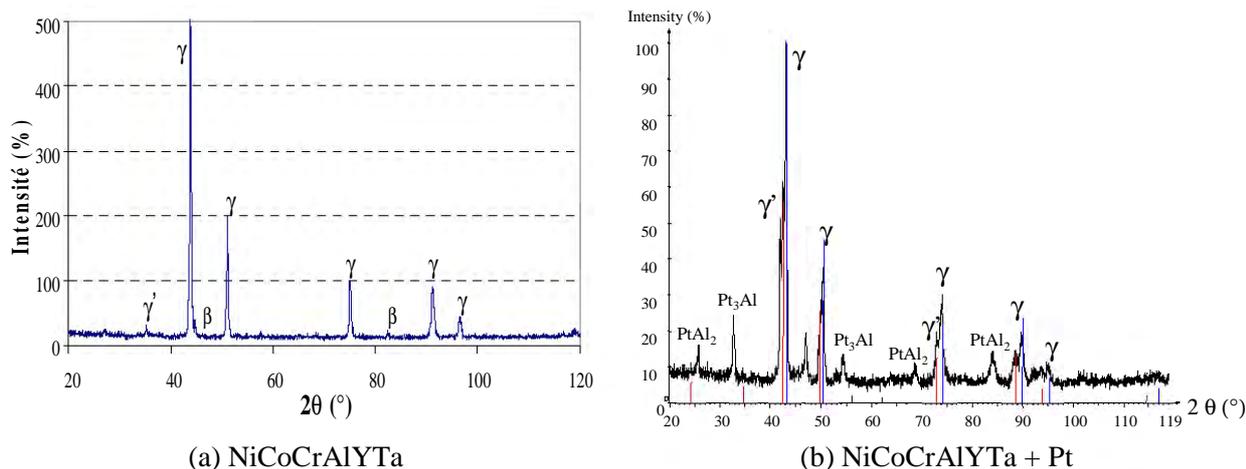


Figure II-5. : Diagrammes DRX des revêtements NiCoCrAlYTa

II.1.2.b.ii Revêtement NiCoCrAlYTa modifié au platine

La composition chimique d'une partie des revêtements NiCoCrAlYTa a été modifiée par un ajout électrolytique de platine (7 μ m) en surface, afin de caractériser l'influence du platine sur la résistance aux phénomènes d'oxydation et de corrosion haute température (Figure II-6). Cet ajout a été suivi des traitements thermiques standards. La microstructure du revêtement est ainsi modifiée sur environ 20 μ m de la zone externe, avec l'apparition de phases riches en Pt (phase blanche, mode électrons rétrodiffusés) dans une matrice γ . La partie inférieure du revêtement est également modifiée par la diffusion du platine et les différentes phases β , γ' et γ ne sont plus distinguables que dans la zone proche de l'interface initiale revêtement/substrat.

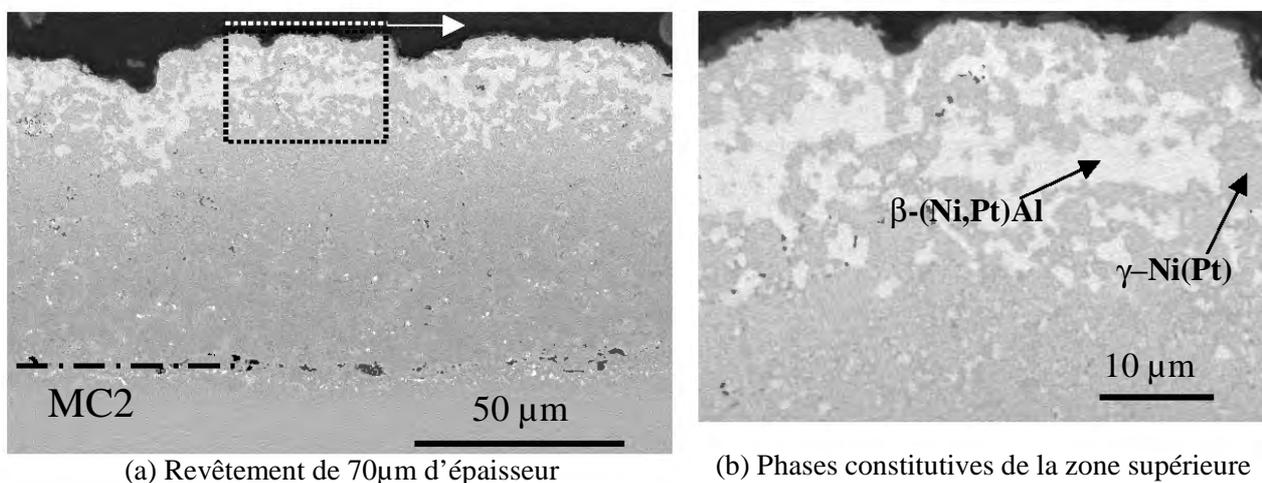


Figure II-6. : Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de la microstructure du revêtement NiCoCrAlYTa modifié au platine

Un diagramme DRX du revêtement NiCoCrAlYTa + Pt (Figure II-5b) a été réalisé afin d'analyser les phases présentes dans la partie supérieure du revêtement. En comparaison avec le revêtement NiCoCrAlYTa, l'indexation des pics pour le revêtement modifié au platine est plus complexe. Elle permet de retrouver deux phases principales identifiées comme étant γ -(Ni,Pt) et γ' -(Ni,Pt)₃Al avec des paramètres de maille modifiés (a_{γ} = 3.61Å, $a_{\gamma'}$ = 3.655Å) par rapport à γ -Ni et γ' -Ni₃Al (a_{γ} = 3.575Å, $a_{\gamma'}$ = 3.6Å). D'autres pics peuvent être indexés avec PtAl₂ et Pt₃Al, et un

pic à droite du pic principal n'a pu être identifier. La phase β n'a pu être mis en évidence. Cela s'explique par le fait que les pic principaux de cette phase sont confondus avec les pics de la matrice γ .

La composition globale du revêtement est maintenant dépendante de son épaisseur, avec le revêtement d'épaisseur $30\mu\text{m}$ qui contient 30% massique de Pt, alors que le revêtement de $110\mu\text{m}$ contient moins de 15% massique de Pt en moyenne (Tableau II-11).

Revêtement	Composition	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Pt
NiCoCrAlYTaNi + Pt $30\mu\text{m}$	% mass	37.1	15.7	11.6	4.3	2.7	28.6
	% ato	43.8	18.5	15.5	11.0	1.0	10.2
NiCoCrAlYTaNi + Pt $70\mu\text{m}$	% mass	39.4	19.1	16.3	5.9	4.0	15.3
	% ato	41.2	19.9	19.3	13.4	1.4	4.8
NiCoCrAlYTaNi + Pt $110\mu\text{m}$	% mass	40.1	20.3	16.3	6.5	3.2	13.5
	% ato	40.9	20.6	18.8	14.4	1.1	4.2
γ -Ni(Pt) (II-6.b)	% mass	28.4	18.3	16.5	4.5	3.5	28.8
β -(Ni,Pt)Al (II-6.b)	% mass	27.1	6.0	4.3	11.2	0.9	50.5

Tableau II-11. : Composition chimique du revêtement NiCoCrAlYTaNi + Pt en fonction de l'épaisseur

Les profils de concentration massique ont été tracés pour les éléments platine, chrome et aluminium (Figure II-7). Après les deux traitements thermiques de diffusion, le platine a diffusé depuis les zones externes vers l'interface revêtement/substrat. La zone externe est légèrement enrichie en aluminium et appauvrie en chrome, en comparaison avec les zones centrales du revêtement.

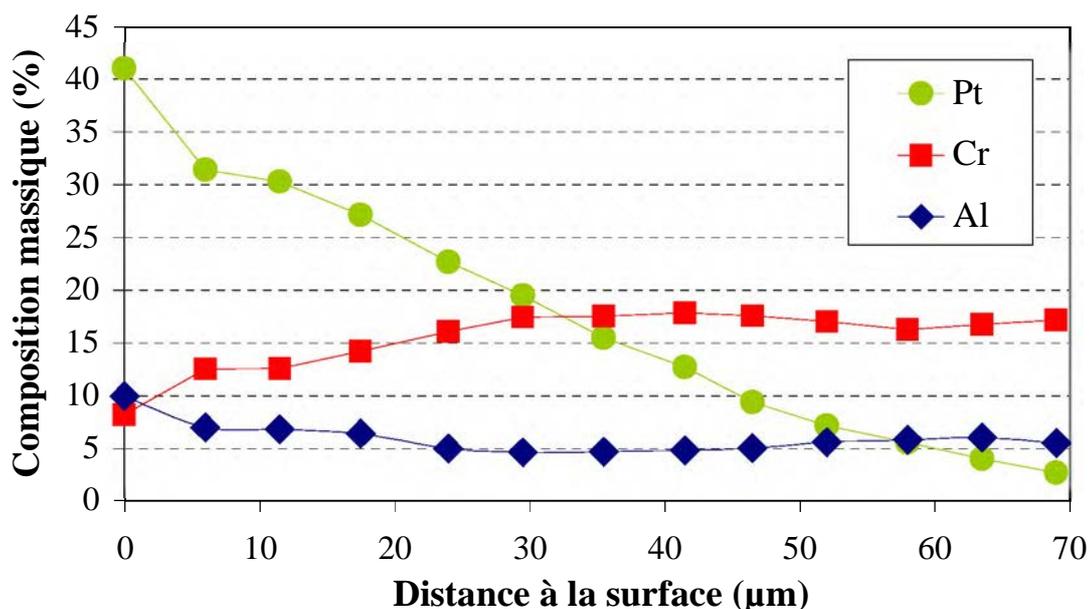


Figure II-7. : Profil de concentration sur le revêtement NiCoCrAlYTaNi ($70\mu\text{m}$) modifié au platine

II.1.2.c Caractéristiques physiques

II.1.2.c.i Dilatométrie

Boudot [30] a déterminé le coefficient de dilatation du revêtement NiCoCrAlYTa massif par dilatométrie. Ce coefficient est légèrement supérieur à celui du MC2 (Tableau II-3). Entre 20°C et 1050°C, il vaut $18.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Les courbes dérivées montrent une transformation de phase aux alentours de 950°C (Figure II-8).

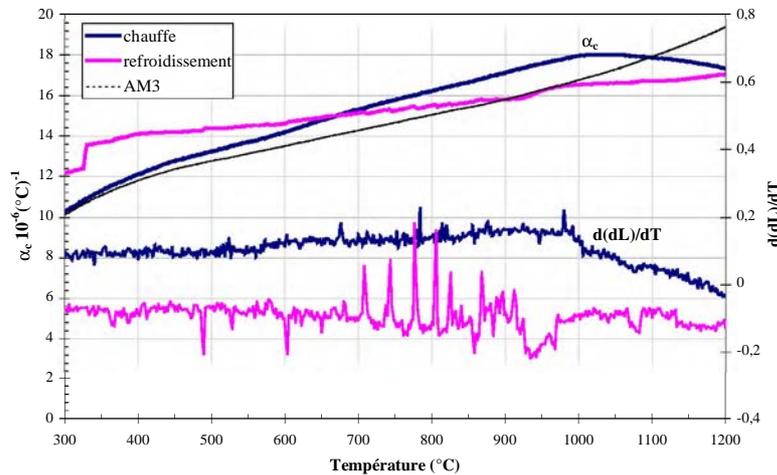


Figure II-8. : Coefficient de dilatation du NiCoCrAlYTa électrolytique massif [30]

Taylor et al. [131] ont modélisé l’expansion thermique (mm/m) de revêtements MCrAlY électrolytique en fonction de la composition chimique fine (teneur en Ni, Co, Cr, Al). L’expression obtenue pour le revêtement NiCoCrAlYTa étudié dans ce travail est :

$$\frac{L(T) - L(25^\circ\text{C})}{L(25^\circ\text{C})} = -0.1833 + 0.0108 * T + 6.604 * T^2 \text{ (mm / m) (température maximale } 1050^\circ\text{C)}$$

Les coefficients d’expansion thermique calculés à partir de cette équation sont donnés dans le Tableau II-12. On retrouve la même valeur que celle obtenue par Boudot [30] à 1050°C.

T (°C)	200	400	600	800	900	1000	1050
α ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	12.8	13.8	15.1	16.4	17.0	17.7	18.0

Tableau II-12. : Coefficient d’expansion thermique du revêtement NiCoCrAlYTa électrolytique

Boudot montre également que le coefficient de dilatation du Ni₂₃Co₁₈Cr₇AlY₃Ta électrolytique est légèrement inférieur à celui du revêtement plasma Ni₂₄Co₁₉Cr₉AlY₄Ta dont la valeur moyenne entre 20 et 1050°C est $19.6 \text{ } 10^{-6}\text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Cette tendance est confirmée par Taylor et al. [131] (comparaison à composition chimique de revêtement identique).

Enfin, l’addition de platine à un revêtement CoNiCrAlY [40] apporte une diminution du coefficient d’expansion thermique du revêtement (après traitement thermique, 2h à 1100°C).

II.1.2.c.ii Module d’Young

Le module d’Young du revêtement NiCoCrAlYTa électrolytique massif a été déterminé par Boudot [30] par la méthode vibratoire (essai de flexion libre). Le module D’Young dynamique diminue lentement jusqu’à 700°C puis plus rapidement jusqu’à 1000°C. Sa valeur à basse température est légèrement supérieure à 180 GPa alors qu’elle est d’environ 105 GPa à 1000 °C.

La précision de ces mesures est ± 1 GPa.

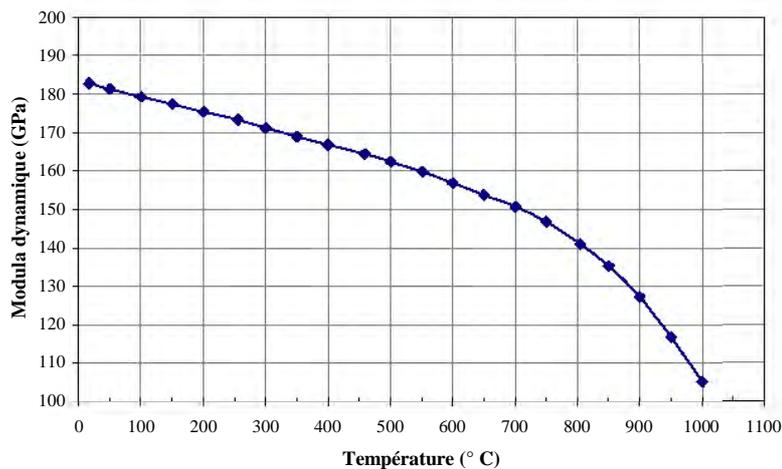
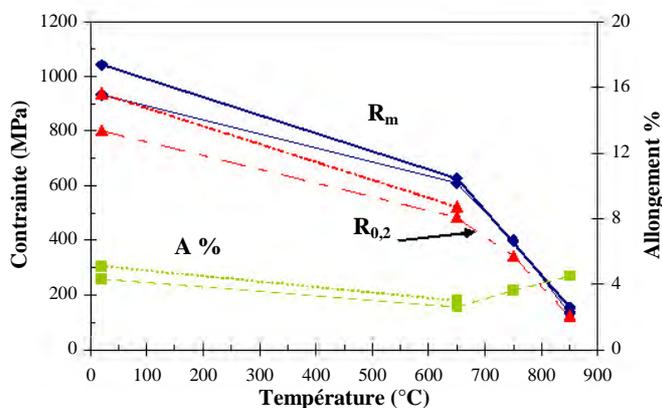


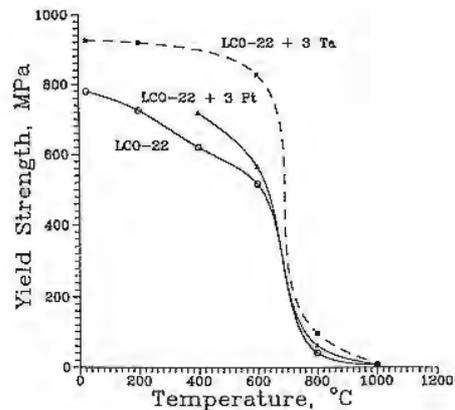
Figure II-9. : Module d'Young dynamique du NiCoCrAlYTa électrolytique massif [30]

II.1.2.c.iii Propriétés en traction

Boudot [30] a réalisé des essais de traction à 20, 650 750 et 850°C avec une vitesse de déformation de l'ordre de 10^{-4} s⁻¹. La résistance élastique et la résistance mécanique du NiCoCrAlYTa électrolytique chutent très nettement avec l'augmentation de la température (Figure II-10a). La limite à rupture passe de 1000MPa à moins de 200MPa entre 20 et 850°C alors que la limite élastique passe de 850 à 100MPa. L'allongement à rupture est relativement stable quelle que soit la température, il est de l'ordre de 4 % à 20°C comme à 850°C, avec un minimum de ductilité à 2,5 % à 650°C.



(a) revêtement NiCoCrAlYTa électrolytique [30]



(b) revêtement CoNiCrAlY modifié [40]

Figure II-10. : Propriétés en traction

Taylor et al. [40] ont étudié l'effet d'une addition de tantale et platine sur les propriétés mécaniques d'un CoCrAlY (LCO-22). La limite élastique du revêtement est légèrement améliorée à basse température par l'addition de platine, et largement améliorée de 20 à 700°C par l'addition de tantale (Figure II-10b), sans que la température de transition ne soit modifiée. Ces éléments vont également réduire la déformation à rupture lors d'un essai de fluage.

II.1.3 Le système NiCoCrAlYTa/MC2

La différence de concentration en éléments d'alliages entre le revêtement et le substrat entraîne la diffusion croisée des éléments. Cette interdiffusion a lieu lors des traitements thermiques qui suivent l'étape de dépôt. Elle permet un « ancrage chimique » du revêtement sur le substrat.

L'interface initiale entre le revêtement et le substrat est marquée par la présence de carbures de Ta, Ti et Cr, [30] (précipités blancs, Figure II-11), ainsi que par des particules abrasives issues du sablage (grains d'alumine,).

Sous la zone d'interdiffusion, les cubes γ' coalescent lors des traitements thermiques et forment des radeaux parallèles à l'interface revêtement/substrat, indépendamment de l'orientation cristallographique. Veys estime cette zone à 30 ou 40 μm dans le cas d'un revêtement NiCoCrAlYTa plasma déposé sur du CMSX-2 [136]. Cette coalescence peut résulter des contraintes résiduelles issues du sablage. Biermann conclut, après différents essais de grenailage suivis de recuits, que cette mise en radeaux est due aux micro-contraintes résultant de la déformation de la phase γ par rapport à la phase γ' lors de l'usinage [160]. Le procédé de dépôt électrochimique nécessite un sablage moins important que le procédé de projection plasma, où une bonne activation de la surface de dépôt est nécessaire. L'épaisseur de la zone modifiée ne dépasse ainsi pas 20 μm dans le cas du NiCoCrAlYTa électrolytique. D'autre part, les phénomènes de recristallisation cellulaire observé par Veys [136] et Biermann [160] ne sont pas observés sur le système MC2+NiCoCrAlYTa codépôt électrolytique. Enfin, les phases TCP ne sont pas observées dans cette zone après les traitements thermiques de diffusion et de vieillissement.

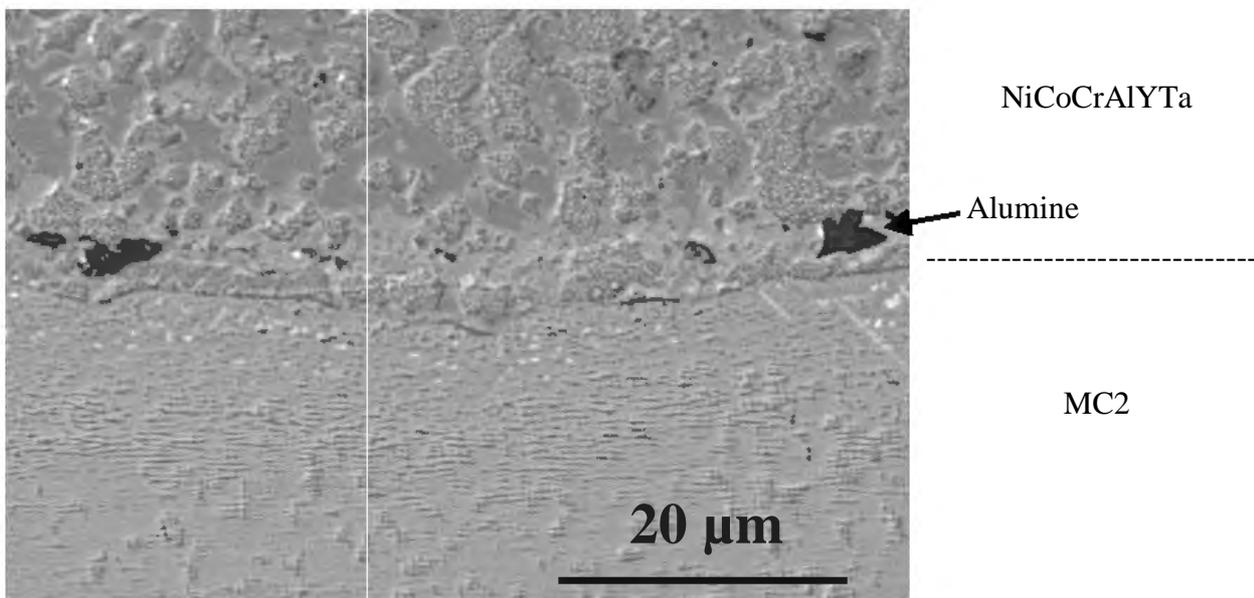


Figure II-11. : Zone d'interdiffusion du système MC2 + NiCoCrAlYTa électrolytique

II.2 METHODES ET MOYENS EXPERIMENTAUX

II.2.1 Introduction

Le retour d'expérience sur turbines montre que la durée de vie des pales est limitée par les contraintes d'origine environnementale (durée de vie du revêtement) du fait des conditions d'utilisation faiblement endommageantes d'un point de vue mécanique pour le superalliage. Il est donc important de connaître l'évolution de la dégradation du revêtement en fonction des températures et des durées d'utilisation, et de caractériser la résistance des matériaux aux phénomènes *d'oxydation/corrosion* rencontrés en service. Pour cela, des essais d'oxydation isotherme à différentes températures (900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C et 1100°C) sont mis en place afin de servir de références microstructurales et permettre un étalonnage des microstructures en fonction de la température et du temps. Des essais d'analyse thermogravimétrique (ATG) sont menés afin de déterminer les cinétiques d'oxydation des systèmes étudiés. Enfin, des essais plus complexes et représentatifs de l'application pale de turbine ont été réalisés sur les moyens d'essais de TURBOMECA, combinant les différentes étapes d'un cycle d'utilisation d'un moteur et les effets de l'oxydation et de la corrosion sous atmosphère de gaz de combustion.

Cependant, les conditions de certification des turbines pour hélicoptères peuvent se rapprocher des limites d'utilisation des superalliages et que l'on retrouve dans les régimes d'urgence (OEI, One Engine Inoperative). Ceci impose de tenir compte des conditions de sollicitations extrêmes (contrainte et température) dans les règles de dimensionnement des pales. Les extrapolations par calcul à partir des essais de coloration ont conduit à estimer des températures pouvant approcher les 1200°C dans la zone critique pour les régimes d'urgences. Ceci a suscité un besoin de données en *fluage* pour ces très hautes températures, sachant que le comportement du MC2 en fluage est assez bien connu jusqu'à 1050°C mais que peu d'essais ont été effectués à des températures plus élevées.

Afin de se rapprocher au mieux des conditions de service, des conditions de *cyclage thermique* sont appliquées. Les cycles thermiques augmentent considérablement l'écaillage des couches d'oxydes et génèrent des états de contraintes à l'intérieur des systèmes revêtement/substrat, à cause de la différence entre les coefficients d'expansion thermique des matériaux. Des essais en conditions isothermes ont également été réalisés afin d'évaluer l'influence du cyclage thermique sur les cinétiques d'oxydation (essais de thermogravimétrie) et sur la durée de vie des systèmes. Dans le cas des essais de fluage, les résultats disponibles sont généralement obtenus dans le cas d'essais isothermes, ce qui ne reflète pas vraiment l'utilisation réelle du matériau. L'étude du comportement mécanique de l'alliage sous des régimes thermiques évolutifs est devenue nécessaire.

Il est nécessaire d'utiliser lors des essais d'oxydation/corrosion et de fluage des éprouvettes dont la **géométrie** est représentative d'une zone critique des pales HP. Les pales HP TURBOMECA présentent en effet une baignoire (partie centrale évidée, Figure II-12) dont l'épaisseur de paroi est comprise entre 0.5 et 1mm, tout comme la partie arrière du profil de la pale (bord de fuite). L'augmentation du ratio surface/volume qui en découle donne plus de poids à la dégradation par oxydation ou corrosion à haute température. Les éprouvettes usinées ont une épaisseur de 1 mm et une géométrie prismatique. Elles sont détaillées dans le paragraphe suivant.



Figure II-12. : Exemple de pale de turbine haute pression avec « baignoire »

Au final, il est donc important de travailler simultanément sur deux points dans un souci de représentativité de l'application pales de turbine:

- Des essais d'oxydation et de corrosion en conditions isotherme et de cyclage thermique qui permettent :
 - l'évaluation des revêtements en terme de performance anti-oxydation/corrosion et de compatibilité avec le substrat ;
 - la prévision de la durée de vie du revêtement dans des conditions d'utilisation en service en fonction de ses caractéristiques (nature, épaisseur...)
- Des essais de fluage en conditions isothermes et de cyclage thermique à 1150°C/80MPa pour évaluer la résistance du système à des sollicitations thermomécaniques très sévères.

Type d'essais	Conditions thermiques	Températures	Durée d'essai
Oxydation isotherme	Isotherme	900°C – 950°C	3600h
		1000°C-1050°C- 1100°C	1000h
Analyse Thermogravimétrique (ATG)	Isotherme	1150°C	100h
	Cyclique	1150°C	70h et 165h
Bancs brûleurs TURBOMECA	Cyclique	900°C–1000°C– 1100°C	950 cycles (x1h)
		900°C < T < 1000°C	950 cycles (x1h)
Fluage	Isotherme	1150°C/80MPa	Rupture éprouvette
	Cyclique		

Tableau II-13. : Matrice des essais effectués

II.2.2 Eprouvettes

Les éprouvettes ont été usinées à partir de barreaux cylindriques en MC2 élaborés suivant l'axe cristallographique $\langle 001 \rangle$ et ayant subi le traitement de remise en solution 3h à 1300°C. Tous les barreaux monocristallins utilisés ont été contrôlés afin de vérifier que leur désorientation éventuelle par rapport à l'axe $\langle 001 \rangle$ est inférieure à 10°.

Les éprouvettes utilisées pour les essais d'oxydation et de corrosion sont des éprouvettes parallélépipédiques d'épaisseur 1 mm, largeur 10 mm et de longueur 15 mm (Type CIRIMAT C) ou 30 mm (Type TURBOMECA T) (Figure II-13). Le bord des éprouvettes est rayonné ($r = 1\text{mm}$) de façon à limiter les effets de bords et l'écaillage des couches d'oxydes (ou du revêtement) dans ces zones critiques.

Cette géométrie permet d'augmenter le ratio surface/volume de l'éprouvette par rapport à la géométrie précédemment utilisée dans le cadre des essais de TURBOMECA (géométrie cylindrique, diamètre 9 mm) et de se rapprocher de la géométrie des pales de turbine à baignoire.

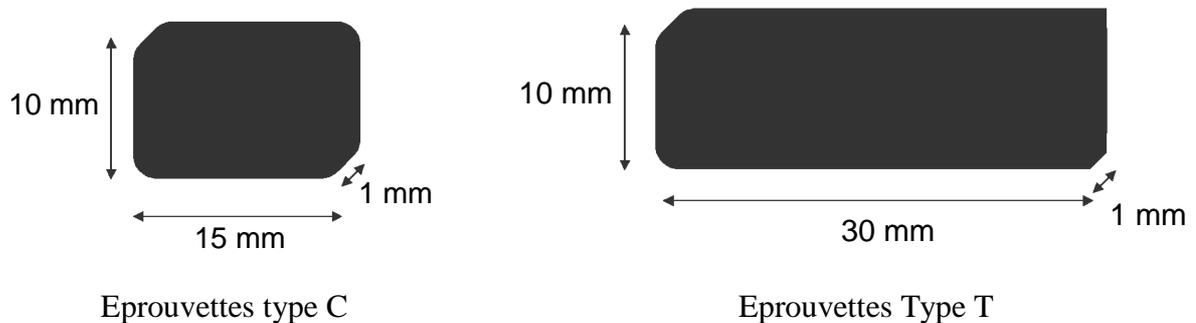


Figure II-13. : Plan des éprouvettes d'oxydation/corrosion

Les éprouvettes utilisées pour les essais de fluage (Type F) sont des éprouvettes parois minces prismatiques de 1 mm d'épaisseur analogues à celles utilisées dans le cadre de la thèse de Dryepondt [8] (Figure II-14). Cette géométrie permet d'obtenir le meilleur compromis entre le dimensionnel des pales HP et la faisabilité de l'essai.

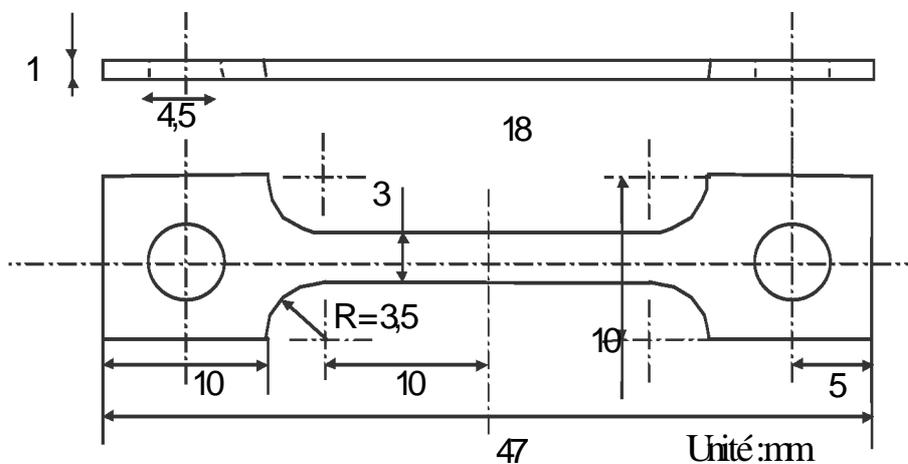


Figure II-14. : Plan des éprouvettes de fluage à paroi mince

La partie utile des éprouvettes est usinée de telle sorte que sa longueur soit suivant la direction [001] et sa largeur soit orientée suivant l'axe secondaire des dendrites. Les éprouvettes non revêtues sont polies miroir à la pâte diamantée 3 μ m. Les éprouvettes revêtues sont tribofinies suivant la même procédure que les pales TURBOMECA.

II.2.3 Essais d'oxydation isotherme longue durée

Ils ont été réalisés sous air du laboratoire dans des fours à porte guillotine Carbolite CWF13/13, dont la température maximale d'utilisation est 1300°C. La température est réglée par un thermocouple de contrôle de type S placé dans l'enceinte du four. Les échantillons sont maintenus en suspension par des crochets en Pt/Rh. Tous les échantillons sont nettoyés dans l'acétone, puis dans l'éthanol avant l'essai.

II.2.4 Essais de thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) est une technique permettant de déterminer les cinétiques et les mécanismes de croissance des couches d'oxydes [93]. Elle consiste à suivre de façon continue la variation de masse d'un échantillon soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée.

Ces essais ont été réalisés à l'aide d'une thermobalance SETARAM TAG24 à fléau symétrique, de sensibilité de l'ordre du microgramme et fonctionnant sous atmosphère contrôlée. La thermobalance possède deux fours identiques, qui contiennent l'échantillon à tester et un échantillon inerte en alumine de géométrie semblable. Les échantillons sont nettoyés dans l'acétone puis l'éthanol avant d'être suspendus dans le four à l'aide de crochet en platine. La symétrie permet de compenser les perturbations provenant de l'effet de la poussée d'Archimède, de l'écoulement des gaz et de la convection d'air résultant du chauffage. Un micro-ordinateur permet l'acquisition et l'enregistrement des données. L'analyse des résultats obtenus après des essais d'analyse thermogravimétrique cyclique a été traitée par Monceau et al. [94].

D'autres essais ont été effectués sur une thermobalance cyclique développée au CIRIMAT et capable de caractériser 5 échantillons simultanément en cyclage thermique rapide [161-163]. Cet appareillage permet la mesure simultanée et individuelle de la masse des échantillons placés dans la même atmosphère contrôlée.

II.2.5 Essais d'oxydation/corrosion sur bancs brûleurs TURBOMECA

Les essais ont été effectués sur des moyens d'essais spécifiques capables de reproduire les atmosphères des turbines à gaz. TURBOMECA dispose de deux bancs brûleurs (banc 3 zones et banc 1 zone) consacrés à l'étude des phénomènes de dégradation pour des températures supérieures à 900°C.

II.2.5.a Banc 3 zones

Cet équipement de conception TURBOMECA comporte les éléments suivants (Figure II-15):

- un générateur de gaz de combustion (brûleur) ;

- un four avec une zone de préchauffe et trois zones d'essais maintenues aux températures souhaitées par l'intermédiaire de thermocouples de régulation de type S (Platine, 10% Rhodié/Platine). Les trois zones étant programmées indépendamment, le banc permet de soumettre les échantillons à différentes températures simultanément ;
- un ensemble hydraulique permettant des cyclages automatiques entre l'intérieur et l'extérieur du four ;
- un gicleur alimenté par un réservoir d'eau salée génère un brouillard salin afin de reproduire l'atmosphère marine ;
- un mandrin porte-échantillons circulaire dans chacune des trois zones permettant le cyclage simultané de plusieurs éprouvettes (jusqu'à 24), comportant un thermocouple de contrôle en son centre.

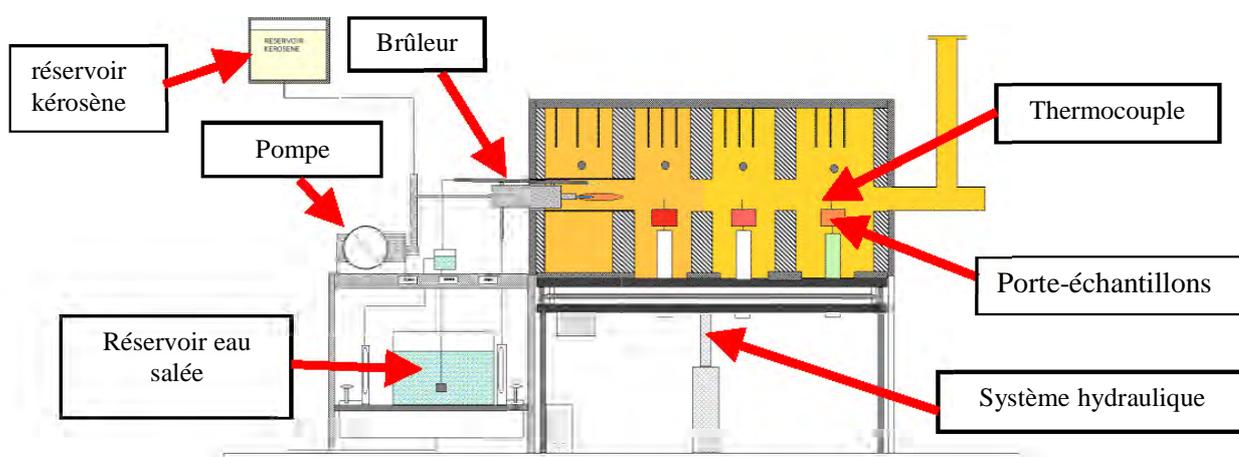


Figure II-15. : Banc d'oxydation/corrosion 3 zones

Les conditions standards d'essais sont les suivantes [164]:

- zones d'essais : les trois zones d'essais sont réglées à 900°C (corrosion cyclique), 1000°C et 1100°C (oxydation cyclique)
- brûleur :
 - Kérosène : JetA1 avec un débit de 0.5 L.h⁻¹
 - Agent soufrés : TPS27 (C₉H₁₉)₂S₂₃) à 0.2% massique
 - Débit d'air : 3.5 m³.h⁻¹
- solution saline
 - Eau osmosée + 1.0 g.L⁻¹ de NaCl ; Débit 0.4 L.h⁻¹
 - Débit d'air porteur : 1.5 m³.h⁻¹

Ces conditions d'essais provoquent un dépôt de Na₂SO₄ d'environ 1mg.cm⁻².100h⁻¹. L'expérience montre que ce taux n'est pas constant sur 100h et peut varier de 0.5 à 2.1mg.cm⁻².100h⁻¹, Un contrôle de cette vitesse de dépôt a été effectué par chromatographie anionique tous les 30 à 70 cycles à l'aide d'éprouvettes céramiques témoin, en considérant une loi linéaire de cinétique de déposition.

Le calcul montre que le débit de S est de l'ordre de 0.015 mole.h⁻¹, alors qu'il est d'environ 0.0035 mole.h⁻¹ pour Na et Cl. La vitesse de dépôt de Na₂SO₄ est donc contrôlée par le débit de NaCl. La concentration en SO_x (avec l'hypothèse que la totalité du S est transformée) est estimé

entre 100 et 150 vpm. En revanche, il est difficile d'évaluer les compositions en vapeur d'eau et en gaz chlorés (environ 25 vpm pour les gaz chlorés).

II.2.5.b Banc 1 zone

Le banc brûleur fourni par la société AET Technologies comprend essentiellement :

- un générateur de gaz de combustion (brûleur) ;
- une alimentation kérosène avec une pompe doseuse ;
- un injecteur de brouillard salin (cuve 50 L+pulvérisateur) ;
- deux zones thermiques de préchauffe et d'essai, équipées de thermocouples type S ;
- un bâti support avec un système mécanique de convoyage des éprouvettes. Les mouvements verticaux sont assurés par un vérin pneumatique fixé sur le bâti ;
- un caisson de sortie des gaz ;
- un porte-échantillons animé d'un mouvement de rotation (vitesse de rotation nominale 10 tr/mn) et muni d'un thermocouple situé aux $\frac{3}{4}$ de la hauteur des éprouvettes ;
- une armoire de contrôle permettant la programmation du banc par l'intermédiaire de deux Eurotherm indépendants de type 2408 ;
- un ventilateur utilisé en position basse (éprouvettes hors du four) qui souffle l'air ambiant en direction des éprouvettes (utilisation facultative).

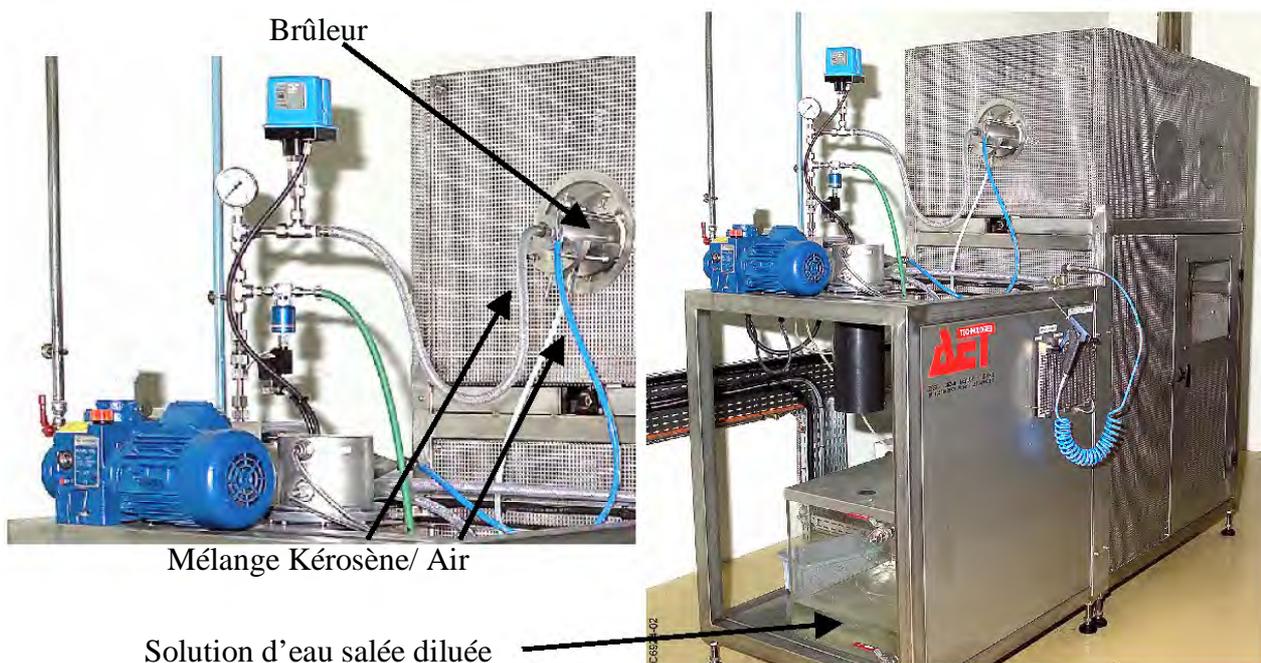


Figure II-16. : Banc brûleur 1 zone

Ce banc d'oxydation/corrosion permet de recréer les conditions de température et d'atmosphère (gaz brûlés, brouillards salins) que rencontrent les pièces en aval de la chambre de combustion. Il permet de faire différents types d'essais :

- oxydation/corrosion : températures typiquement de 900°C à 1100°C.
- chocs thermiques par refroidissement accéléré (utilisation du ventilateur)
- cyclages thermiques complexes programmables.

Le réglage du brûleur et donc la qualité de la flamme est primordial pour obtenir une bonne régulation des zones de préchauffe et d'essai. Une flamme trop chaude empêche la régulation aux températures plus faibles que celles de la flamme (aux alentours des 900°C). Le débit d'air porteur du kérosène et de la pompe kérosène doivent donc être soigneusement réglés, ainsi que les conditions d'injection du brouillard salin (débit pulvérisateur et débit d'air porteur).

Les conditions standards d'essais effectués dans le cadre de la thèse sont les suivantes :

- Kérosène : JetA1 + TPS27 (agent soufré) ;
- Débit kérosène : 0.5 L.h⁻¹ ;
- Débit air de combustion = 3.2 m³.h⁻¹ ;
- Eau osmosée + 1g.L⁻¹ de NaCl ;
- Débit air pulvérisation : 1.0 m³.h⁻¹ ;
- Débit air porteur : 1.0 m³.h⁻¹.

Ces conditions permettent d'obtenir un dépôt de Na₂SO₄ avoisinant les 1mg/cm²/100h. La quantité de sulfate de sodium déposée est mesurée par chromatographie anionique (dosage des ions SO₄²⁻).

Il est préférable d'effectuer les dosages d'ions sulfates pour des durées inférieures à 50 cycles pour éviter le phénomène de saturation des éprouvettes, puis d'extrapoler à 100 cycles.

Lorsque le dosage d'ions sulfates est effectué au cours d'un essai, il a été constaté que la quantité d'ions dosés est supérieure à celle récoltée lors d'un dosage en tout début d'essai. Ceci s'explique simplement par le fait que le porte-échantillons est saturé en sulfate de sodium après plusieurs cycles et devient lui même source d'ions sulfates pour les éprouvettes.

II.2.5.c Procédure d'essais [96,97,165]

Les essais comportent des paliers à haute température de courte durée (1h) et un nombre de cycle élevé. Un cycle thermique consiste en une mise en température, un maintien en température, une phase de refroidissement et un maintien à basse température (aussi bas que possible pour favoriser l'écaillage des couches d'oxydes). Les cycles et les vitesses de chauffage et de refroidissement seront détaillées dans le chapitre III. La durée totale de l'essai est au moins de 1000h (durée cumulée en température) pour permettre une oxydation significative des échantillons. Certains échantillons sont amenés jusqu'à leur durée de vie maximale.

La géométrie utilisée est une géométrie parallélépipédique plate de 15*10*1 soit 350 mm². La surface optimum des échantillons doit être comprise selon les études entre 4 et 6 cm² [97,165]. Les échantillons sont nettoyés à l'alcool/ultrason, séchés à l'air et pesés. Ils sont ensuite mis en place sur le mandrin. Chaque système est doublé (échantillon témoin) afin d'assurer la reproductibilité de l'essai. Tous les systèmes sont répartis sur le même mandrin. Les échantillons sont donc testés lors de la même campagne.

Une fois les zones d'essais en température, les programmes thermiques sont lancés avec la montée des porte-échantillons dans les zones d'essais par l'intermédiaire des vérins.

Le suivi des essais sur les bancs d'oxydation/corrosion de TURBOMECA se fait de manière discontinue avec la pesée des échantillons en cours d'essai. Périodiquement, les échantillons sont retirés, pesés, puis replacés sur autre mandrin afin d'éviter la saturation du mandrin par les sels en cours d'essais. La pesée s'effectue sur une balance sensible à 0.01mg. Cette méthode modifie

les paramètres expérimentaux dans le cas d'atmosphère corrosive puisque l'échantillon est soumis à un écaillage des couches d'oxydes et à une modification des pressions d'agents corrosifs lors de sa sortie du four. L'évaluation périodique est optimisée afin d'avoir suffisamment de données sans fausser les résultats.

II.2.6 Essais de fluage

Les essais de fluage ont été réalisés sur des moyens d'essais développés au CIRIMAT dans le cadre de travaux menés sur le thème du couplage mécanique/environnement [thèses INPT : Brucelle 2001, Panter 2002, Dryepondt 2004]. Dryepondt [8] a apporté dans le cadre de sa thèse de nombreuses améliorations techniques permettant de travailler à très haute température ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) sous atmosphère contrôlée (Equipement MTS) ou pour des essais de fluage longues durées (Banc de fluage).

II.2.6.a Equipement MTS

Certains essais, réalisés sous atmosphère contrôlée (air synthétique et argon hydrogéné), ont été conduits sur une installation constituée d'une machine électromécanique MTS et d'un four développé au CIRIMAT. Cette installation comprend :

- une ligne d'amarrage adaptée à la géométrie des éprouvettes plates, et de faible section afin de diminuer les pertes de chaleur par conduction ;
- un four à lampe (4x1500W) développé spécifiquement pour permettre des montées et descentes en température très rapides ($V > 10^{\circ}\text{C/s}$) jusqu'à 1000°C . La régulation en température se fait à l'aide d'un Eurotherm de type 2408 et un multiplexeur HP permet l'acquisition de plusieurs températures ;
- un système d'extensométrie laser d'une précision de l'ordre du micromètre. Un émetteur et un récepteur laser sont placés de chaque côté du four, et des hublots en quartz permettent au faisceau laser de traverser l'enceinte. Il suffit de souder des petits drapeaux au niveau des congés de raccordement de l'éprouvette pour utiliser ce laser comme extensomètre ;
- un ensemble « bâti plus four » étanche avec différents passages pour les thermocouples ainsi qu'une arrivée et une sortie pour les gaz. Une pompe turbomoléculaire permet de réaliser un vide à l'intérieur de l'enceinte jusqu'à 10^{-5} mbar. Il est donc possible d'effectuer des essais tant sous vide que sous atmosphère contrôlée (air synthétique, argon, argon hydrogéné). Le refroidissement du bâti est assuré par un système interne de circulation d'eau ;
- une cellule de charge placée à l'intérieur de l'enceinte. Cette cellule permet de s'assurer que les variations de pression et les frottements sur la ligne nécessaire à l'étanchéité ne perturbent pas la mesure des efforts.

L'acquisition des données autres que la température se fait enfin grâce au logiciel Testwork de MTS.

II.2.6.b Banc de fluage

Les essais de fluage réalisés sur les éprouvettes revêtues ont été menés sur une machine spécifiquement dédiée aux essais de fluage longue durée. Cette machine, mise au point et expérimentée dans le cadre de la thèse de Dryepondt [8], a malheureusement présenté de

nombreux problèmes découlant de l'utilisation en cyclage thermique et quelques modifications ont dû être apportées au niveau du four (mis en place d'un bâti plus solide et étanche). Ces modifications ont été nécessaires pour permettre la réalisation d'essais de fluage à très haute température (1150°C) en conditions de cyclage thermique. L'expérience acquise sur le développement de l'équipement MTS a été mise à profit et il en résulte un banc d'essais aux caractéristiques suivantes :

- un bâti de type machine de fluage Adamel avec un bras de levier de rapport 20 pour mettre en charge, en utilisant des poids « morts » ;
- un four à lampe utilisant quatre lampes de 1500W;
- un laser permettant la mise en place d'un système d'extensométrie ;
- un PC et des programmes développés sous Labview pour l'acquisition des données ;
- un capteur mécanique qui coupe l'alimentation du four au moment de la rupture ce qui assure un refroidissement très rapide de l'éprouvette car l'enceinte du four à lampes est froide.

Une température d'essai de 1150°C constitue la limite supérieure d'utilisation du four pour des essais de fluage de plusieurs dizaines d'heures en température.

II.2.6.c Procédure d'essais

L'allongement des éprouvettes est mesuré et enregistré tout au long de l'essai par l'intermédiaire d'un système d'extensométrie laser. Des drapeaux en IN718 nécessaires à la mesure de la déformation sont soudés par point sur la tête des éprouvettes et transmettent la variation dimensionnelle de la zone utile de l'éprouvette.

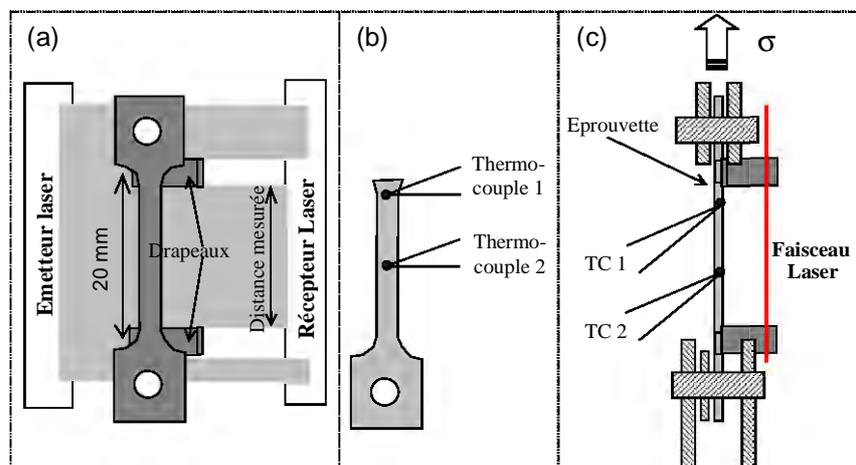


Figure II-17. : Préparation de l'éprouvette de fluage (a) positionnement du laser et des drapeaux (b) thermocouples et (c) vue de côté

La température est régulée et contrôlée tout au long de l'essai au moyen de deux thermocouples de type S (platine/platine rhodié) dont les soudures sont positionnées au contact du fût de l'éprouvette. Le thermocouple central (TC2) sert pour la régulation. Le thermocouple de contrôle (TC1) et de mesure du gradient est soudé à la limite supérieure de la zone utile. Un petit écran thermique est ajouté de manière à masquer la zone centrale de l'éprouvette et ainsi chauffer d'avantage les têtes. Le résultat est un gradient inférieur à 10°C sur la zone utile à 1150°C. L'obtention d'une homogénéité de température acceptable sur toute la partie utile de l'échantillon est très délicate pour ces températures. Après la mise en place du système de

thermocouples et d'extensométrie, l'éprouvette est nettoyée à l'alcool puis mise en place avec des gants de manière à ne pas polluer la surface de l'échantillon. Un effort d'environ 40N est alors appliqué pour maintenir l'éprouvette tendue pendant la montée en température.

Le système est ensuite chauffé jusqu'à la température nominale de l'essai suivant une rampe bien définie et détaillée dans le paragraphe IV. La charge est appliquée dès l'arrivée en température. La mise en charge s'effectue manuellement à l'aide de poids calibrés par l'intermédiaire du système amplificateur de bras de levier. Le calcul de la charge à appliquer dans le cas des essais sur matériau revêtu est réalisé en considérant la section nominale de l'éprouvette avant le dépôt du revêtement NiCoCrAlYTa, soit une section de $3 \times 1 \text{ mm}^2$.

La réalisation de ce type d'essai est très délicate et des difficultés techniques ont été rencontrées lors de leur mise en place (montée en température, température maximale). Ces conditions extrêmes (température, cyclage thermique) entraînent une utilisation des machines d'essais dans les limites de leur capacité, tant au point de vue des systèmes de chauffage que des mesures de déformation en température. L'utilisation des moyens d'essais en conditions de cyclage thermique accélère d'autant plus le vieillissement des lignes d'amarrage par écaillage successif des couches d'oxydes, ce qui nécessite l'utilisation de matériaux très résistants. De plus, la succession de chauffage et refroidissement peut entraîner lors de certains essais une modification de la position des drapeaux en IN718 qui donnent la mesure de la déformation. Certains essais, menés jusqu'à rupture, n'ont pas permis une exploitation en terme de vitesse de fluage du fait de ces difficultés.

Il existe également des incertitudes de mesures inhérentes aux moyens d'essais (extensométrie, régulation de la température, gradient thermique), et il est apparu que ces incertitudes expérimentales peuvent avoir de grandes répercussions sur les durées de vie. L'étude de la dispersion des résultats liée aux incertitudes expérimentales menée par Dryepont [8] a confirmé les variations importantes en termes de vitesse de fluage et de durée de vie, liées à la maîtrise des très hautes températures. Une variation de $+ 4^\circ\text{C}$ à $- 4^\circ\text{C}$ autour de la consigne conduit ainsi à des rapports de presque 2 à 1150°C sur les durées de vie. Ces résultats mettent ainsi en avant l'importance de la répétitivité des essais, et donc de la procédure expérimentale mise en place. Les incertitudes de mesure étant inévitables, il apparaît nécessaire de disposer d'un nombre d'essais suffisant pour chaque condition de manière à prendre en compte la dispersion expérimentale.

La modification microstructurale liée au soudage du thermocouple pourrait induire une zone de résistance mécanique plus faible et pourrait mener à une rupture prématurée de l'éprouvette. Cependant, il n'a été observé sur l'ensemble des essais de fluage menés à rupture (18 essais) qu'une seule rupture au niveau du thermocouple de régulation. La dispersion matière a quant à elle été limitée au maximum avec l'usinage de l'ensemble des éprouvettes à partir d'un même barreau de MC2.

II.2.7 Observations et analyses

II.2.7.a Métallographie

Les matériaux ont été préparés pour les observations post essais suivant des techniques de métallographie classiques : tronçonnage, enrobage sous pression à chaud, polissage automatique sur disques abrasifs en carbure de silicium puis sur feutre avec suspension de diamant 3 et 1 microns. Dans le cas de l'étude des systèmes revêtements/superalliage et notamment de la zone d'interdiffusion, une attaque électrolytique dans une solution de CuSO_4 à 0.5% sous 4 volts permet de révéler la microstructure γ/γ' des superalliages et $\gamma/\gamma'/\beta$ des revêtements par attaque de la phase γ .

II.2.7.b Microscopie

II.2.7.b.i Matériel

Les examens et analyses ont été réalisés en microscopie optique (microscope optique OLYMPUS) couplée à un logiciel d'analyse d'images (ANALYSIS) et en microscopie électronique à balayage sur un microscope HITACHI S-3500N, équipé d'un système d'analyse X par dispersion d'énergie, en mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. Une légère métallisation à l'or est nécessaire pour améliorer l'évacuation des charges électroniques sur les échantillons enrobés.

II.2.7.b.ii Analyses chimiques

Une étude de la dispersion des résultats obtenus lors de l'analyse de la composition chimique des revêtements a été réalisée sur une zone rectangulaire du revêtement (plusieurs analyses) et sur des zones différentes d'un même échantillon (1 analyse par zone). Les analyses sont effectuées avec une tension de 20kV, une distance de travail de 15mm et un temps d'analyse de 30s. La zone analysée correspond à une zone rectangulaire définie sur l'épaisseur de revêtement.

Analyse	Composition	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
Analyse 1	Massique (%)	44,2	23,3	20,0	8,4	0,3	3,7
	Atomique (%)	40,3	21,2	20,6	16,7	0,2	1,1
Analyse 2	Massique (%)	44,3	22,8	19,4	8,9	0,3	4,3
	Atomique (%)	40,3	20,7	20,0	17,5	0,2	1,3
Analyse 3	Massique (%)	44,2	22,8	19,9	8,7	0,1	4,3
	Atomique (%)	40,3	20,7	20,5	17,2	0,1	1,3
Moyenne	Massique (%)	44,2	23,0	19,8	8,6	0,3	4,1
Ecart type		0,0	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3
Moyenne	Atomique (%)	40,3	20,9	20,4	17,1	0,2	1,2
Ecart type		0,0	0,3	0,3	0,4	0,1	0,1

Tableau II-14. : Dispersion des résultats lors de trois analyses EDX successives sur la même zone de revêtement

La première étude rend compte de la dispersion des résultats liée à la technique d'analyse sur ce type de microstructure. Trois analyses successives sont réalisées sur la même zone de revêtement. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-14. L'écart type dépend de l'élément chimique mais reste inférieur à 0.4%.

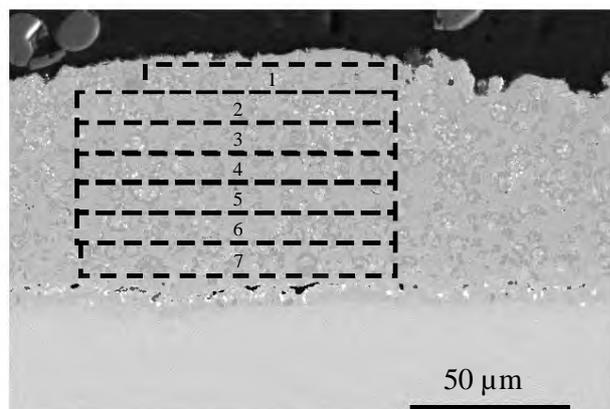
La seconde étude caractérise la variation de composition du revêtement NiCoCrAlYTa électrolytique. En effet, ce procédé met en jeu une solution électrolytique de nickel et cobalt dans laquelle sont dispersées les particules de CrAlYTa. Le nombre de particules incorporées dans l'épaisseur du revêtement varie d'une zone de l'éprouvette à une autre, faisant ainsi varier les compositions chimiques. L'analyse de cinq zones distinctes d'une même éprouvette donne des dispersions plus élevées que la dispersion liée à l'analyse, notamment pour la teneur en aluminium (Tableau II-15). Les compositions chimiques mesurées peuvent donc varier de quelques % suivant les zones analysées C'est pourquoi toutes les mesures de composition chimique effectuées dans ce travail seront calculées à partir de la moyenne de trois analyses sur trois zones distinctes du revêtement. Les données obtenues seront surtout utilisées pour donner une estimation de la consommation en aluminium et en chrome, en comparant les échantillons oxydés avec les références.

Analyse	Composition	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
Zone 1	Massique (%)	44.2	22.8	19.9	8.7	0.1	4.3
	Atomique (%)	40.3	20.7	20.5	17.2	0.1	1.3
Zone 2	Massique (%)	44.2	22.3	19.0	9.0	1.0	4.6
	Atomique (%)	40.4	20.3	19.6	17.8	0.6	1.4
Zone 3	Massique (%)	43.9	23.6	20.2	7.9	0.3	4.1
	Atomique (%)	40.3	21.6	21.0	15.8	0.2	1.2
Zone 4	Massique (%)	44.7	22.1	19.7	9.0	0.1	4.4
	Atomique (%)	40.6	20.0	20.2	17.9	0.1	1.3
Zone 5	Massique (%)	43.6	23.4	19.7	8.3	0.3	4.7
	Atomique (%)	40.0	21.4	20.4	16.6	0.2	1.4
Massique (%)	Moyenne	44.1	22.8	19.7	8.6	0.4	4.4
	Ecart type	0.4	0.6	0.5	0.5	0.4	0.2
Atomique (%)	Moyenne	40.3	20.8	20.3	17.1	0.2	1.3
	Ecart type	0.2	0.7	0.5	0.9	0.2	0.1

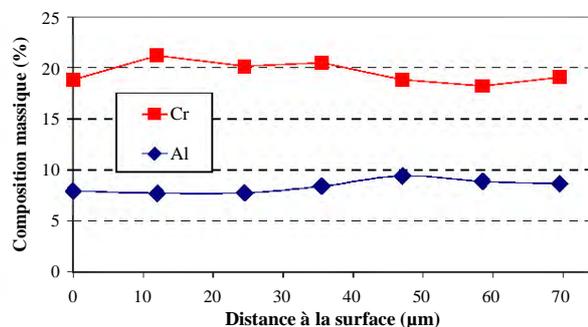
Tableau II-15. : Dispersion des résultats lors de l'analyse EDX sur 5 zones différentes d'un même revêtement électrolytique

Des profils de concentration sont établis à partir d'analyses de zones rectangulaires, parallèles à la surface, partant de l'interface revêtement/oxyde jusqu'au substrat. L'utilisation du logiciel INCA™ (Société Oxford Instrument) permet d'obtenir directement le profil de concentration

(massique ou atomique) des éléments, en fonction de la distance à la première analyse. Les valeurs des concentrations indiquées Figure II-18b correspondent à la valeur moyenne de la zone analysée (zones 1 à 7).



(a) Zones analysées dans le revêtement



(b) Profil de concentration massique associé

Figure II-18. : Analyse des couches d'un revêtement et profil de concentration des éléments

II.2.7.c Diffraction rayons X

L'analyse des couches d'oxydes formées en oxydation longue durée et en thermogravimétrie a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type SEIFERT XRD 3000TT. L'anticathode est en cuivre ($K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$, filtre $K\beta$). Les mesures ont été réalisées en configuration rasante (incidence fixe de 5°) pour limiter la réponse de la matrice. L'angle ω du détecteur par rapport à l'échantillon varie de 4 à 60° , par pas de $0,02^\circ$ et avec un temps de comptage de 3 secondes sur chaque point. Les diagrammes de diffraction des deux revêtements non oxydés ont été réalisés afin de pouvoir identifier les pics provenant du revêtement sur les diagrammes des échantillons oxydés.

Synthèse

Les techniques d'essai choisies (thermogravimétrie, bancs brûleur, fluage) permettent de caractériser les matériaux nus et les systèmes substrat/revêtement sur le plan physico-chimique et sur le plan mécanique. Le choix des conditions de cyclage thermique permet l'étude des effets thermiques et du couplage thermique/mécanique. Les sollicitations imposées aux éprouvettes se rapprochent ainsi considérablement de celles rencontrées par les pales lors du fonctionnement des turbines à gaz.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT DES SYSTEMES EN OXYDATION/CORROSION

CHAPITRE III :**COMPORTEMENT DES SYSTEMES EN
OXYDATION/CORROSION**

Ce chapitre présente les résultats concernant la résistance des systèmes aux phénomènes d'oxydation, de corrosion et à des sollicitations mixtes oxydantes et corrodantes.

III.1 INTRODUCTION

La modification de composition des superalliages à base de nickel destinée à augmenter leur tenue mécanique à haute température n'a pas amélioré leur résistance à l'oxydation et à la corrosion, principales causes de la dégradation des pales de turbines en service. La protection des superalliages est assurée par des revêtements sacrificiels limitant les interactions entre le superalliage et l'environnement extérieur. La dégradation de ces revêtements va conditionner la durée de vie du système revêtement/superalliage et il est donc primordial de connaître l'évolution de la dégradation en fonction des températures et des durées d'utilisation. Afin de balayer un grand domaine de température (900°C à 1100°C) et de durée (4h à 3600h), représentatives du fonctionnement en service, des essais d'oxydation isotherme sont mis en place. Ils sont complétés par des essais d'analyse thermogravimétrique à 1150°C, réalisés pour déterminer les cinétiques d'oxydation des systèmes. Enfin, les moyens d'essais de TURBOMECA permettent de tester les échantillons dans des atmosphères représentatives de l'utilisation en service. Les différents paramètres d'essais sont détaillés dans le Tableau III-1 et les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

Moyens d'essais	Atmosphère	Vitesse de chauffage	Durée de maintien en température par cycle (min)	Vitesse de refroidissement
Fours isothermes	Air laboratoire	Introduction des échantillons dans le four chaud	-	Trempe air
Thermobalance	Flux d'air synthétique	50°Cmin ⁻¹	15	30°Cmin ⁻¹
Banc 1 zone	Flamme Kérosène/Air/Brouillard salin	200°Cmin ^{-1*}	60	150°Cmin ⁻¹
Banc 3 Zones	Flamme Kérosène/Air/Brouillard salin	150°Cmin ^{-1*}	60	100°Cmin ⁻¹

* les vitesses de chauffage sont calculées d'après le temps nécessaire à l'obtention de $T > 0.9 \times T_{\text{maintien}} (°C)$

Tableau III-1. : Moyens d'essais utilisés pour les essais d'oxydation et de corrosion

III.2 ESSAIS D'OXYDATION ISOTHERME

Compte tenu de la nécessité d'augmenter les températures et les durées d'utilisation des superalliages, l'étude de la stabilité structurale du système NiCoCrAlYTa/MC2 en fonction du temps d'exposition est très importante pour les plages de températures proches des conditions en service. Afin de faciliter la mise en place des essais et d'augmenter le nombre d'échantillons testés, ces essais sont menés dans des conditions d'oxydation isotherme. Les résultats constituent une banque de données permettant de cartographier l'évolution microstructurale, et donc la dégradation des revêtements NiCoCrAlYTa.

III.2.1 Matrice d'essais

Les essais sont effectués à 5 températures différentes (900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C et 1100°C) et servent de références microstructurales. Les essais à plus basse température (900°C et 950°C), pour lesquelles les cinétiques d'oxydation et d'interdiffusion sont plus faibles, sont planifiés sur 3600h. Des prélèvements d'éprouvettes sont effectués à 25h, 100h, 900h et 3600h pour suivre l'évolution de la dégradation en fonction du temps passé en température (croissance des couches d'oxydes et phénomènes d'interdiffusion). Les essais à plus haute température (1000°C, 1050°C et 1100°C) sont planifiés sur 900h avec des prélèvements à 4h, 16h, 100h et 900h.

La matrice globale comporte un grand nombre d'échantillons : revêtement NiCoCrAlYTa, 3 épaisseurs (30, 70 et 110µm), 5 températures, 4 prélèvements, soit 60 échantillons. Nous nous attacherons à présenter les résultats du MC2 revêtu NiCoCrAlYTa 70µm sous forme synthétique puis à étudier l'influence de l'épaisseur du revêtement sur les évolutions microstructurales.

III.2.2 Evolution microstructurale du revêtement NiCoCrAlYTa de 70µm

L'analyse du système NiCoCrAlYTa(70µm)/MC2 est faite sur l'ensemble des paramètres {temps-température}.

III.2.2.a Microstructure

III.2.2.a.i Analyse des phases

L'observation des phases constitutives d'un revêtement NiCoCrAlYTa après oxydation s'est faite au microscope électronique à balayage couplé à l'analyse EDS (Chapitre II). La microstructure d'un revêtement NiCoCrAlYTa 70µm après 900h à 1000°C est présentée Figure III-1. L'analyse et l'identification des phases constitutives du revêtement référence ont été présentées dans le chapitre II (§II.1.2.b)

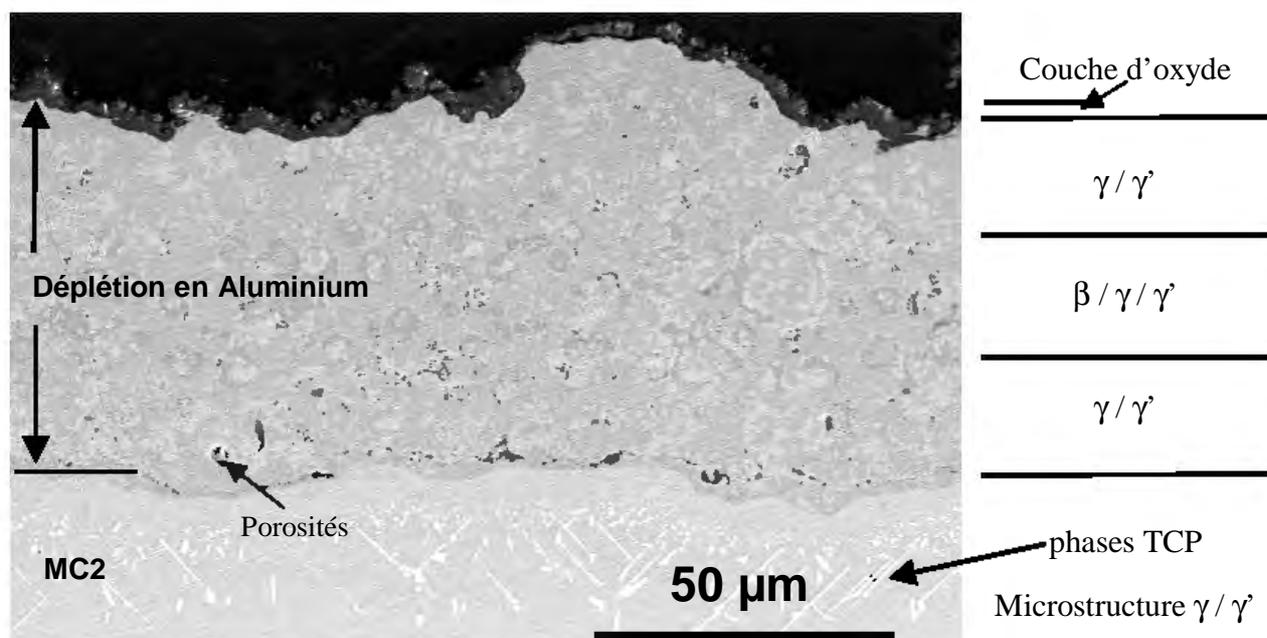


Figure III-1. : Microstructure d'un NiCoCrAlYTa 70 μ m oxydé 900h à 950°C (MEB-BSE)

Lorsque le revêtement NiCoCrAlYTa s'oxyde, les grains de la phase β riche en aluminium sont convertis en phase γ' par consommation de l'aluminium pour former la couche d'oxyde protectrice (Al_2O_3). La dissolution de la phase β a lieu à l'interface revêtement/environnement mais également à l'interface revêtement/substrat suite à la diffusion de l'aluminium depuis le revêtement vers le MC2. La microstructure d'un revêtement oxydé est donc graduée avec la partie centrale du revêtement identique à la microstructure initiale (Figure II-3.) et les parties interfaciales qui présentent une diminution de la teneur en aluminium, donc une microstructure biphasée γ/γ' ou monophasée γ suivant la température et la durée d'exposition.

L'analyse de la composition chimique a été effectuée sur l'ensemble de l'épaisseur du revêtement suivant la procédure décrite dans le chapitre II (moyenne sur 3 analyses, §II.2.7.b). Elle est reportée dans le Tableau III-2 pour le revêtement NiCoCrAlYTa (70 μ m) après 900h à 950°C. Les écarts types sont donnés pour chacun des éléments.

Eléments	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Perte Al	
% mas.	46.4 \pm 0.8	22.2 \pm 0.6	19.4 \pm 0.5	7.0 \pm 0.5	3.8 \pm 0.2	mg/cm ²	(%)*
% ato.	43.2 \pm 0.5	20.6 \pm 0.7	20.4 \pm 0.7	14.2 \pm 1.0	1.1 \pm 0.1	0.86	19 \pm 1

* Pourcentage de la quantité d'aluminium initiale (estimée à 4.64 mg/cm² pour un NiCoCrAlYTa de 70 μ m)

Tableau III-2. : Composition chimique du revêtement NiCoCrAlYTa (70 μ m) après 900h à 1000°C

La quantité initiale d'aluminium dans le revêtement a été estimée en prenant en compte la densité du NiCoCrAlYTa, la teneur massique de Al (8.6% mas.) et l'épaisseur du revêtement.

$$R \text{ (mg/cm}^2\text{)} = d_{\text{NiCoCrAlYTa}} \times e_{\text{NiCoCrAlYTa}} \times \text{Al\% mas. (R = réservoir en aluminium)}$$

La valeur de la densité du NiCoCrAlYTa, calculée en utilisant la formule empirique de Hull valable pour des superalliages (cité par Caron [2]), est de 7.70g/cm³. La perte en aluminium (mg/cm² et %) par rapport au revêtement avant oxydation est indiquée.

L'analyse des phases constitutives et de la composition chimique a été effectuée pour l'ensemble des systèmes NiCoCrAlYT_a(70 μ m)/MC2 aux différentes températures et pour les différentes durées d'exposition. L'ensemble des résultats en terme de phases et de teneur en aluminium et chrome (éléments protecteurs) est reporté dans le Tableau III-3. Dans un souci de lisibilité, l'écart type de la valeur moyenne de chaque concentration a été volontairement omis. Pour information, les valeurs minimales et maximales obtenues pour l'écart type de la concentration en aluminium sont 0.3% et 0.7%.

Température	Durée d'exposition	Microstructure	Phases	Al (%mas.)	Cr (%mas.)	Perte Al	
						mg/cm ²	(%)*
900°C	25h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	8.4	19.0	0.11	2
	100h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	8.2	18.9	0.22	5
	900h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.2	19.2	0.75	16
	3600h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.0	18.6	0.86	19
950°C	25h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	8.2	18.2	0.22	5
	100h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.6	19.2	0.54	12
	900h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.0	20.0	0.86	19
	3600h	Biphasée	γ' / γ	5.6	18.2	1.62	35
1000°C	25h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	8.1	19.0	0.27	6
	100h	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.5	18.9	0.59	13
	900h	Biphasée	γ' / γ	5.4	18.5	1.72	37
1050°C	100h	Biphasée	β / γ	7.5	19.0	0.59	13
	900h	Biphasée	γ' / γ	5.0	19.9	1.94	42
1100°C	4h	Biphasée	β / γ	7.3	18.8	0.70	15
	25h	Biphasée	β / γ	6.1	19.1	1.35	29
	100h	Monophasée	γ	5.3	18.4	1.78	38
	900h	Monophasée	γ	3.9	16.4	2.53	55

* Pourcentage de la quantité d'aluminium initiale (4.64 mg/cm²) consommée

Tableau III-3. : Evolution de la microstructure d'un NiCoCrAlYT_a (70 μ m) en fonction du temps et de la température

L'élévation de la température accélère la dégradation de la microstructure avec la consommation d'aluminium pour former la couche d'oxyde protectrice (Al₂O₃) et l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat. Nous pouvons remarquer que la structure du revêtement est biphasée β/γ à haute température (1050°C et 1100°C) et pour des durées d'exposition faibles. L'absence de la phase γ' s'explique par la réduction de son domaine de stabilité au profit des phases β et γ , suivant le diagramme de phase de Taylor et Floyd [166] (Figure III-2). Nous avons indiqué sur les diagrammes la composition initiale du revêtement NiCoCrAlYT_a. En ajoutant la composition atomique du cobalt à celle du nickel, la composition initiale du revêtement correspond approximativement à 60%Ni, 20%Cr et 20%Al (composition atomique).

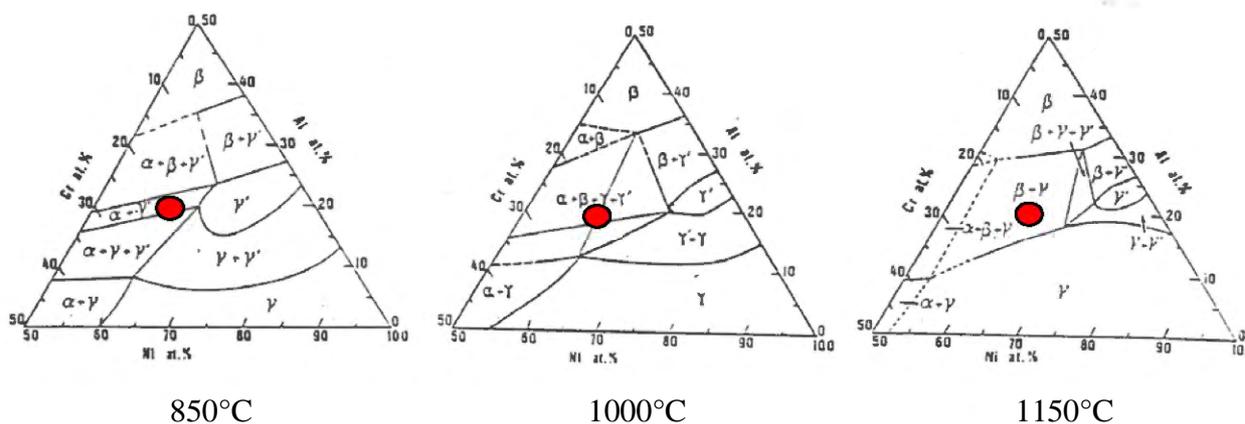


Figure III-2. : Diagramme de phases ternaire Ni-Cr-Al [166]

A plus basse température (900°C à 1000°C), la structure est triphasée $\beta/\gamma'/\gamma$ et devient biphasée γ'/γ à 950°C après 3600h. Dans tous les cas, la diminution de la teneur en aluminium se traduira finalement par la formation d'un revêtement monophasé γ .

III.2.2.a.ii Influence de la durée d'exposition

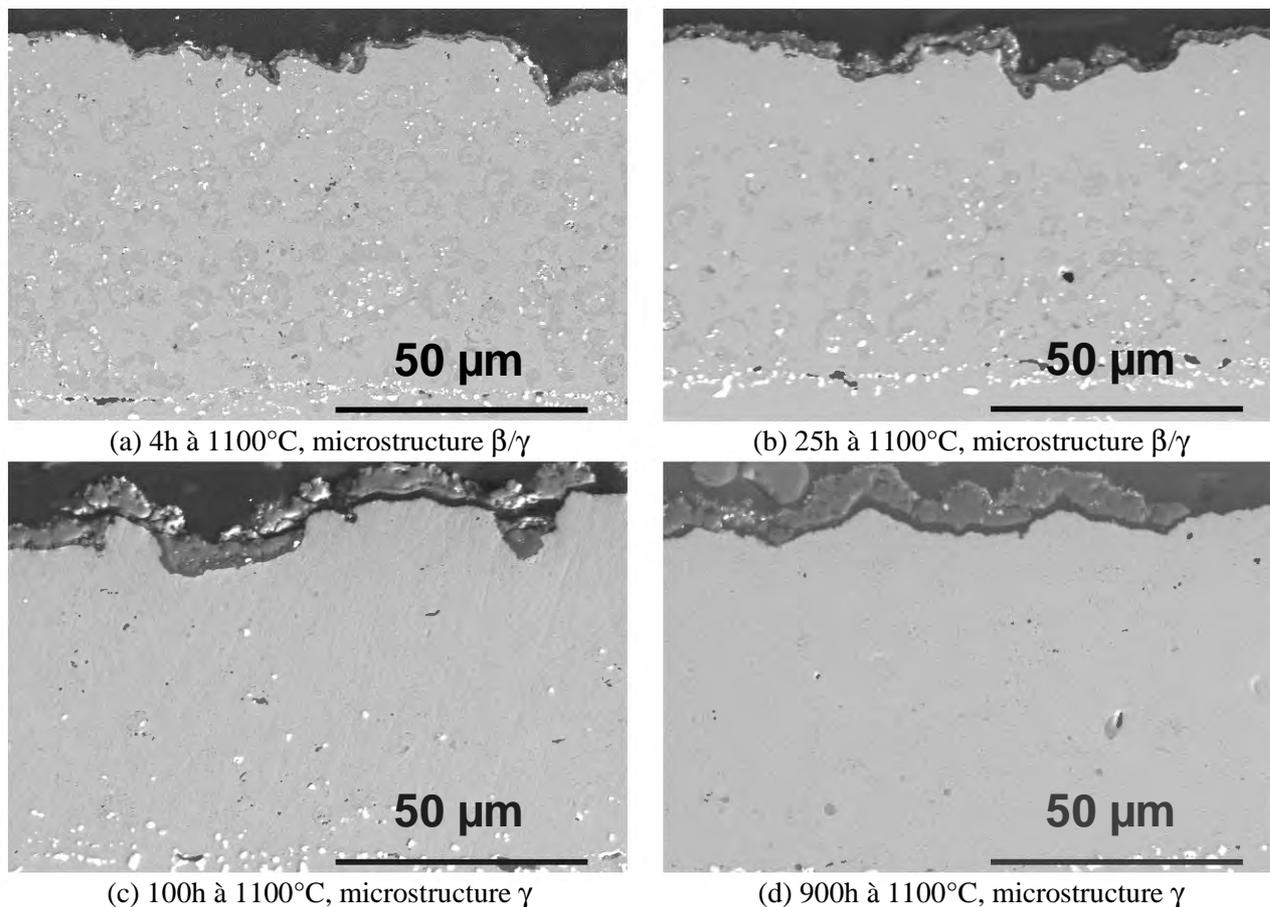


Figure III-3. : Microstructures du revêtement NiCoCrAlYTa 70µm oxydé à 1100°C (MEB-BSE)

La teneur en aluminium dans le revêtement NiCoCrAlYTa est fonction de la durée d'exposition. A 1100°C, les grains de phase β vont peu à peu disparaître pour laisser place à un revêtement monophasé γ après 100h (Figure III-3c). La teneur en aluminium a diminué de moitié après 900h, et le chrome commence également à être consommé, ce qui laisse présager d'un pouvoir protecteur fortement diminué (Tableau III-3, 1100°C). L'analyse de la teneur en aluminium et en chrome pour les durées d'exposition les plus longues permet d'estimer le pouvoir protecteur résiduel du revêtement. On remarque également la dissolution des carbures de tantale (précipités blancs) dans le revêtement après 900h à 1100°C (Figure III-3d).

III.2.2.a.iii Influence de la température

Pour une durée d'exposition de 900h, la microstructure est d'autant plus dégradée que la température est élevée, ce qui se traduit par une diminution de la teneur en aluminium beaucoup plus importante (Tableau III-3). Les phénomènes d'interdiffusion prennent une part importante dans la diminution de la teneur en aluminium pour les températures supérieures à 1000°C. La perte relative en aluminium est ainsi de 55% à 1100°C, 42% à 1050°C, 37% à 1000°C, 19% à 950°C et seulement 16% à 900°C après 900h d'exposition (Figure III-13). Les microstructures obtenues sont données en Figure III-4.

Aux plus basses températures (900°C et 950°C), les évolutions microstructurales se font beaucoup plus lentement puisque la structure est encore triphasée après 3600h à 900°C, et la teneur en aluminium est passée de 8,6% massique à 7,0% massique.

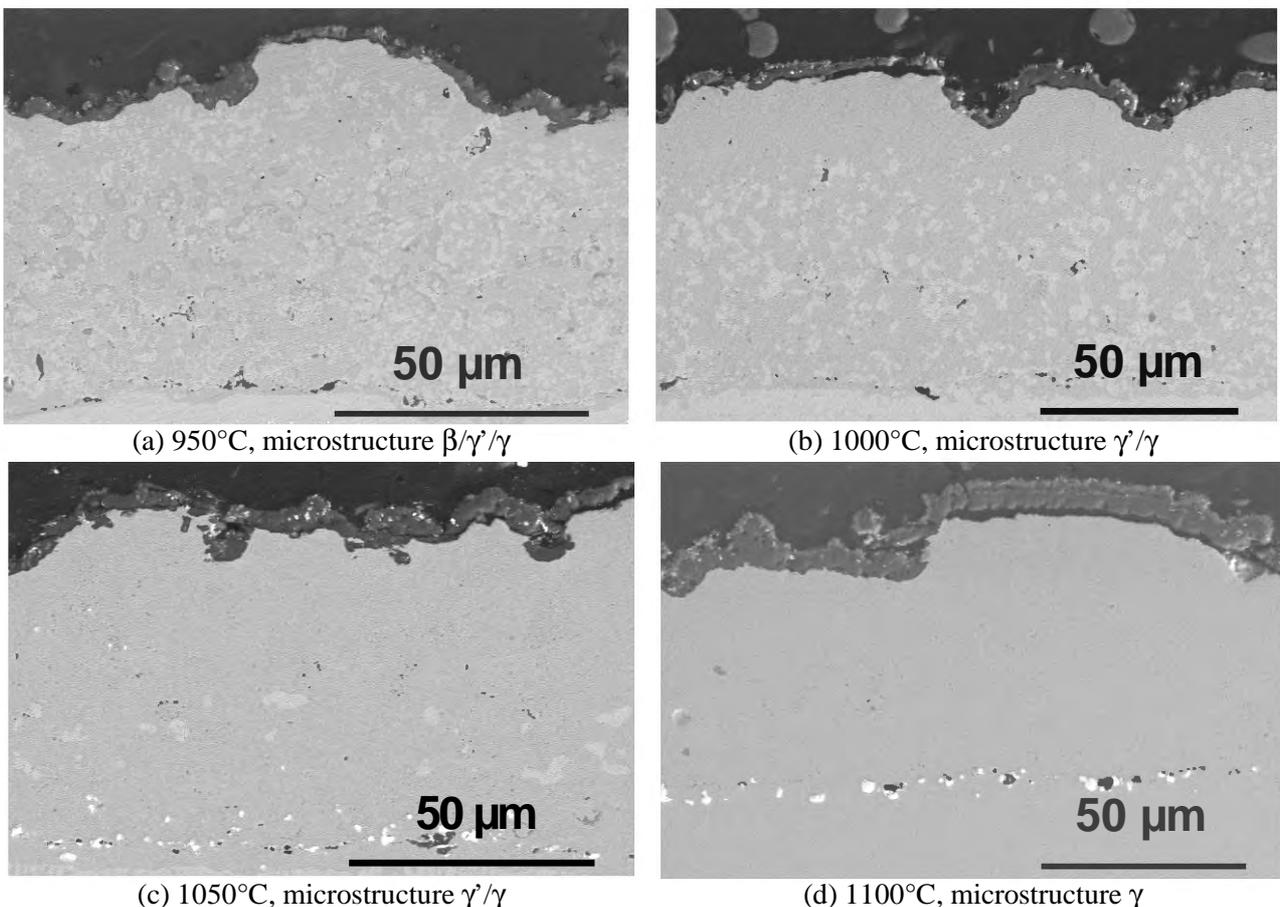


Figure III-4. : Microstructures du revêtement NiCoCrAlYTa 70µm après 900h (MEB-BSE)

III.2.2.b Diagramme d'occurrence des phases

L'analyse des différents échantillons en terme de phases et de teneur en aluminium a permis de tracer un diagramme d'occurrence des phases du revêtement, dans lequel on a reporté la microstructure du revêtement à chaque température et durée d'exposition étudiées (Figure III-5). Ces diagrammes caractérisent la microstructure du revêtement à l'équilibre pour une température et une durée d'exposition déterminée. Le revêtement est considéré comme un système ouvert avec l'évolution de la microstructure suite à la consommation des éléments aluminium et chrome (formation des couches d'oxydes, diffusion vers le substrat).

Un revêtement NiCoCrAlYTa de 70 μ m présente un domaine triphasé $\beta/\gamma'/\gamma$ (ou biphasé β/γ) assez important pour les couples {temps-température} étudiés. La dégradation est effective pour des durées d'exposition de 900h ou des températures supérieures à 1000°C. Les domaines biphasé γ'/γ et monophasé γ présentent un pouvoir protecteur plus faible. La fin de vie est donc atteinte d'autant plus rapidement que la température est élevée.

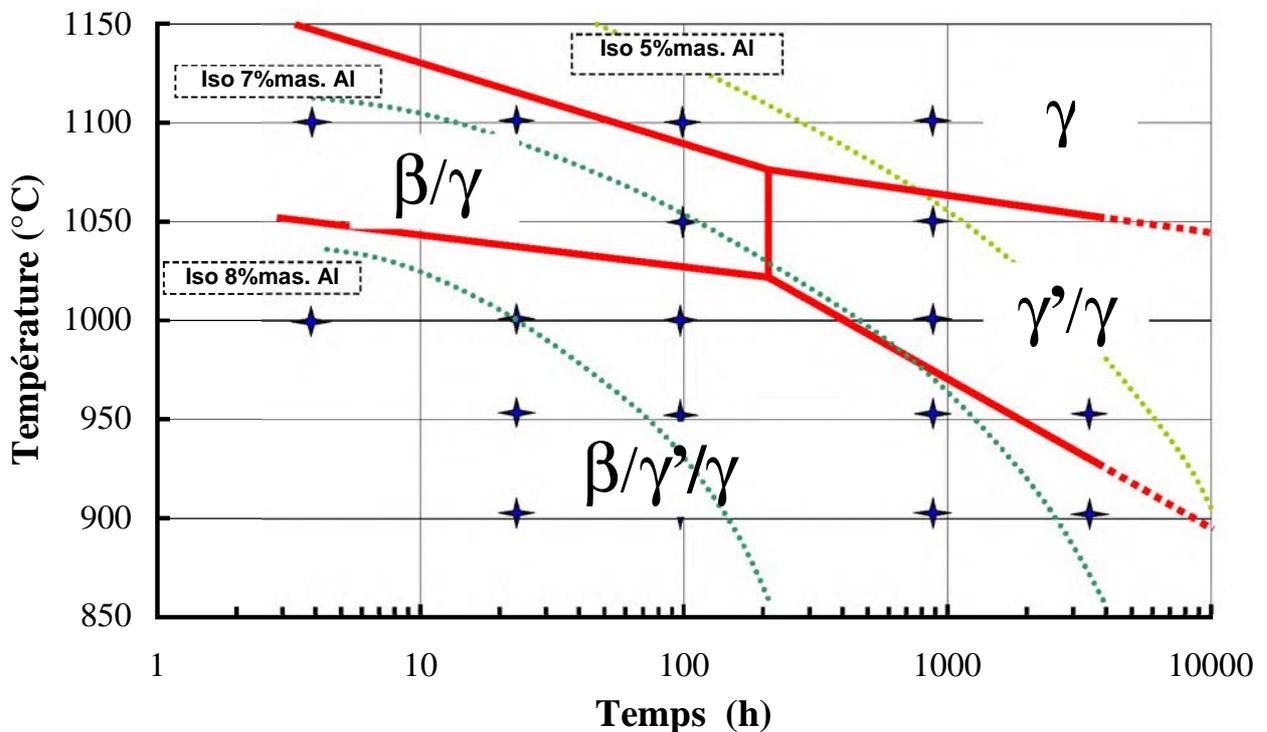


Figure III-5. : Diagramme d'occurrence des phases du revêtement NiCoCrAlYTa (70 μ m) sur superalliage MC2

En couplant ces diagrammes d'occurrence de phases avec des courbes d'isoconcentration en aluminium, on peut fournir une estimation de l'état de dégradation et de la durée de vie résiduelle du revêtement NiCoCrAlYTa. Nous verrons dans le chapitre V les utilisations possibles de ces diagrammes.

III.2.2.c Zones d'interdiffusion

L'épaisseur et la microstructure de la zone d'interdiffusion sont fonction de la durée d'exposition et de la température de vieillissement.

Pour une température de 1100°C, nous avons cherché à vérifier la loi vérifiée par Itoh [85] suivant laquelle la zone d'interdiffusion d'un revêtement MCrAlY sur un superalliage croît suivant une loi parabolique. A cette température, la zone d'interdiffusion se caractérise par une bande monophasée γ qui se propage dans le substrat. Les mesures ont été effectuées après 4h, 25h, 100h et 900h d'exposition. La régression est donnée Figure III-6. La croissance de la zone suit bien jusqu'à 900h une loi du type $e = e_0 + k\sqrt{t}$ avec $k=0.8 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1/2}$

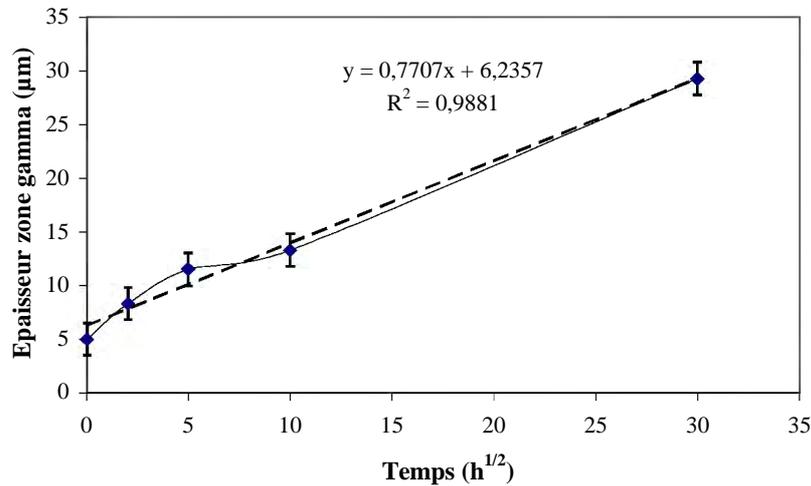


Figure III-6. : Croissance de la zone d'interdiffusion à 1100°C

La zone d'interdiffusion après 900h à 950°C contient des précipités riches en chrome dans une matrice γ' (Figure III-7 et Figure III-8). Sous cette zone, on observe la présence de phases TCP blanches riches en W, Mo et Cr. A 1050°C, la zone de déplétion en aluminium progresse dans le substrat et la zone précédemment γ' est biphasée γ'/γ . Les phases TCP sont également présentes mais plus profondément sous l'interface initiale revêtement/substrat. A 1100°C, la zone d'interdiffusion est complètement monophasée γ . Des carbures de titane et tantale sont présents à l'interface initiale. L'élévation de température se caractérise donc par une disparition de la phase γ' du fait de la consommation plus rapide de l'aluminium pour former la couche d'alumine protectrice.

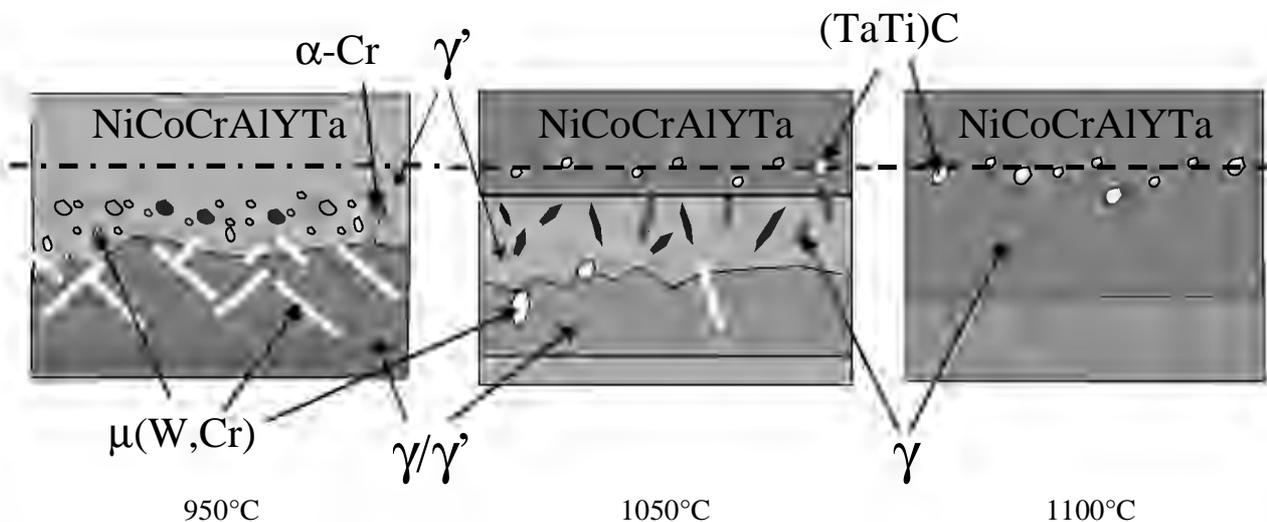


Figure III-7. : Morphologie des zones de déplétion après 900h.

La température de vieillissement a un donc un impact direct sur la morphologie de la zone affectée. Jusqu'à 1000°C, la zone d'interdiffusion contient une zone γ' . Le gradient d'aluminium entre le superalliage et le revêtement s'est visiblement inversé pour des températures supérieures. La concentration dans le revêtement (3.9% mas.) est devenue inférieure à sa concentration dans l'alliage (5% mas.). Le départ de l'aluminium vers le revêtement entraîne donc un appauvrissement de l'alliage en cet élément et une disparition de la phase γ' . L'apparition de la bande monophasée γ dépend donc de la température et du temps de vieillissement.

La modification de la zone d'interdiffusion en terme de microstructure peut affecter la tenue mécanique du système. La disparition de la phase durcissante γ' à l'interface revêtement/substrat et l'évolution de la structure des précipités sous cette zone conduisent à une microstructure très éloignée de celle optimisée par les traitements thermiques (structure cuboïdale). Ces zones peuvent donc être considérées comme des zones à faible tenue mécanique et non porteuses de charges. Elles ont un impact d'autant plus important sur le système que l'épaisseur de l'échantillon est faible. Nous nous intéresserons au chapitre V à la prise en compte de ces zones dans les calculs de durée de vie en fluage.

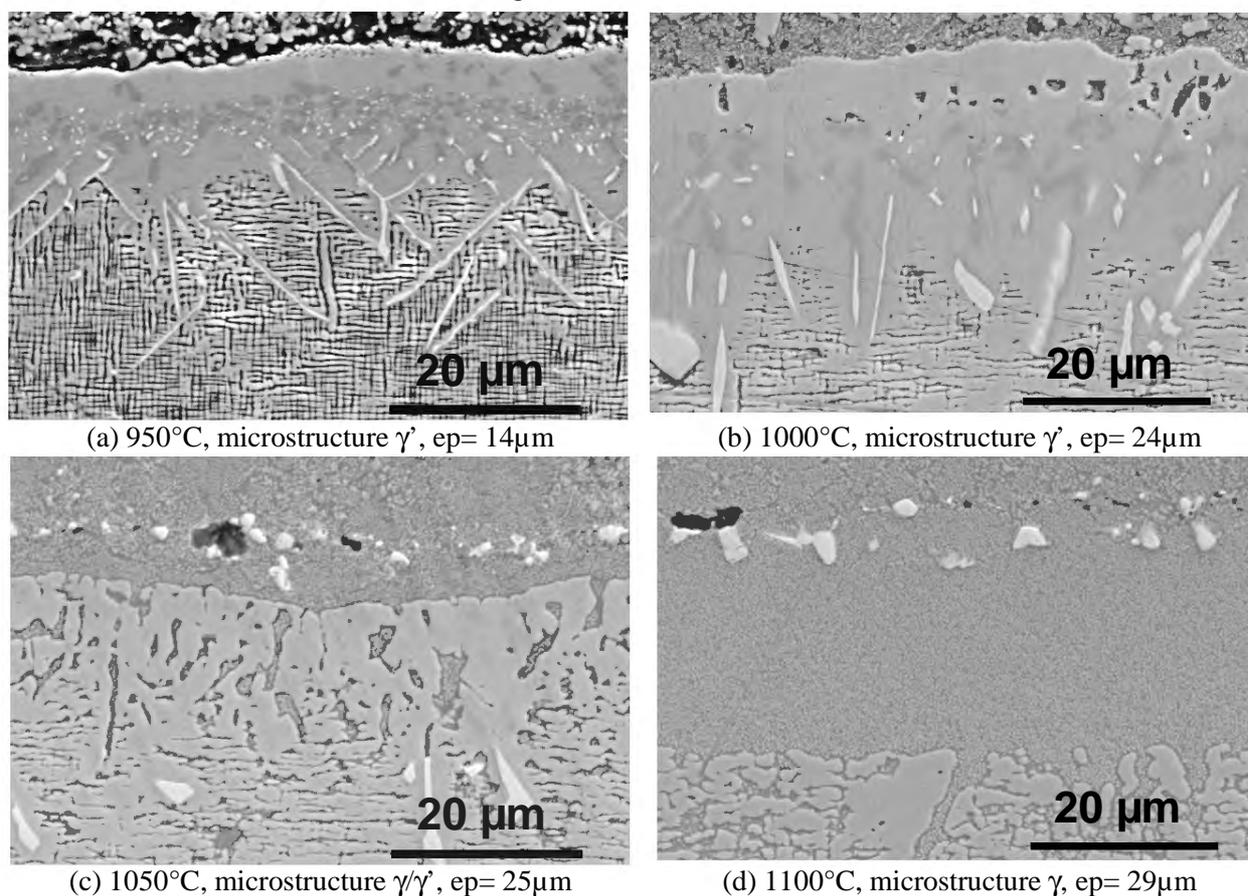


Figure III-8. : Evolution de la zone de déplétion pour un NiCoCrAlYTa 70µm après 900h d'oxydation (MEB-BSE)

III.2.2.d Phases TCP (Topologically Close Packed)

La stabilité microstructurale des superalliages est d'un grand intérêt pour la tenue mécanique en température. Le MC2, superalliage riche en Mo et W, est sujet à l'apparition de phases TCP (Topologically Close Packed) lors de vieillissement sous contrainte d'origine thermique ou mécanique. Selon l'étude menée par Pessah [4,12], des phases μ (structure rhomboédrique) et des carbures de type M_6C précipitent dans la phase γ sous forme de plaquettes ou globules. Ces phases riches en tungstène pourraient fragiliser mécaniquement le substrat dans lequel elles se trouvent pour des fractions volumiques de précipités importantes (>1% vol.).

En dehors de ce mécanisme de fragilisation, la précipitation des phases TCP provoque un phénomène d'adoucissement du superalliage puisque la matrice γ est en effet appauvrie en éléments Cr, Mo et W, réduisant ainsi les effets de durcissement en solution solide. Les multiples observations de la phase μ par Pessah sur le MC2 ont révélé une grande diversité de morphologies et de tailles. La classification est faite en trois types, suivant la quantité de carbures : particules cubiques, particules globulaires et particules aciculaires [4].

L'observation des phases TCP dans les échantillons oxydés montre que celles-ci se situent préférentiellement sous la zone d'interdiffusion. Elles suivent un processus de croissance qui part d'un état globulaire (Figure III-9a) pour évoluer vers une morphologie aciculaire (Figure III-9d) après 900h à 1100°C. On note la coexistence des deux morphologies pour des durées d'exposition intermédiaires.

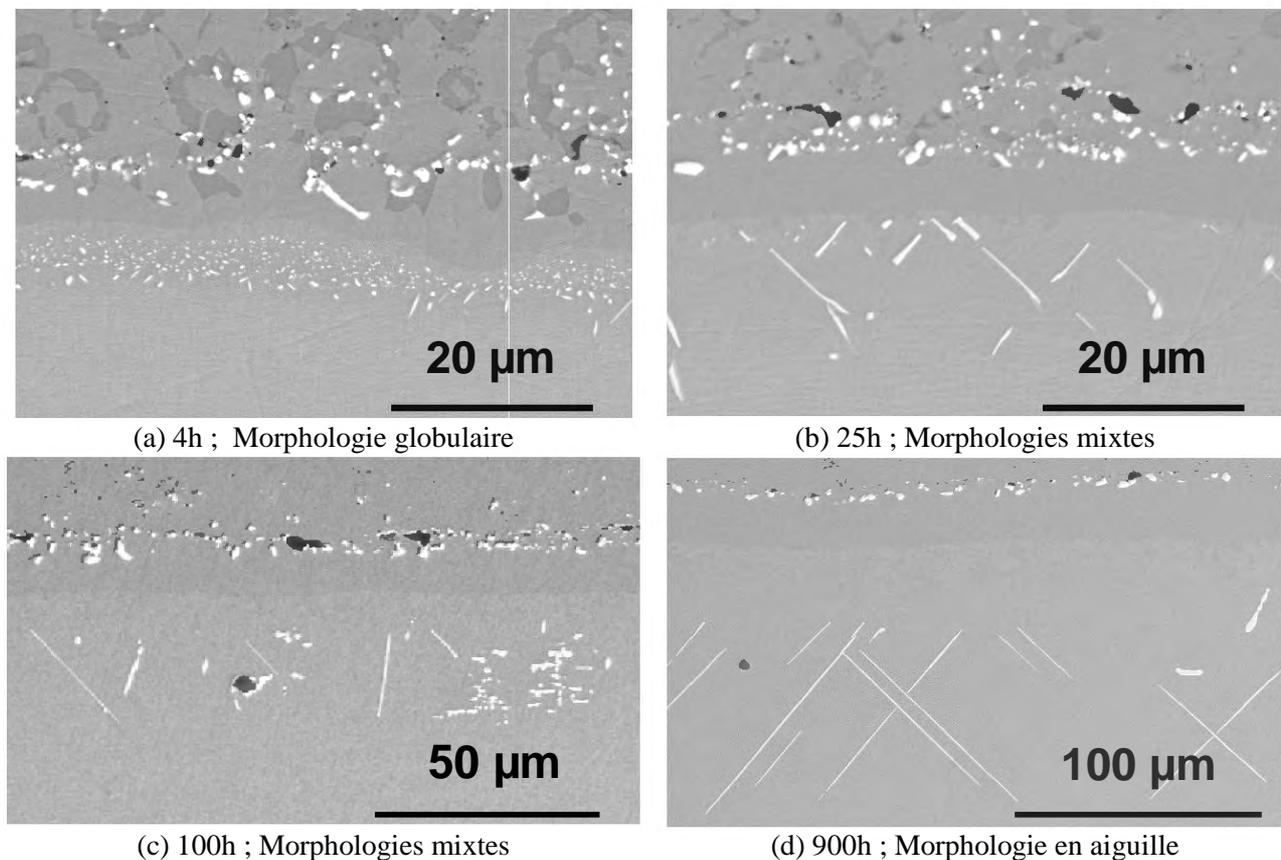


Figure III-9. : Evolution de la morphologie des phases TCP à 1100°C (MEB-BSE)

Ces phases ont été analysées en EDS et correspondent morphologiquement aux phases décrites par Pessah [11]. Le contraste obtenu en microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés permet de mettre en évidence la présence d'éléments lourds dans ces phases aiguillées. L'analyse EDS et le spectre obtenu montre la présence de W, Cr et Mo, conformément aux analyses de Duval à la sonde atomique (27%ato. W, 16%ato. Mo et 16%ato. Cr) [148].

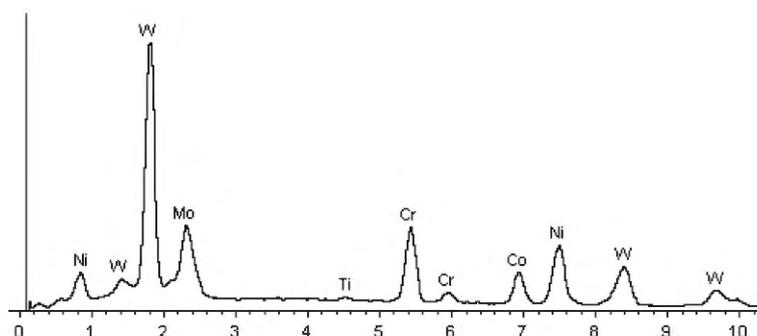


Figure III-10. : Analyse EDS d'une phase TCP de type μ

L'élévation de température favorise la formation et une croissance plus rapide des TCP vers une morphologie en aiguille (Figure III-11). Après 900h à 1000°C, les TCP sont beaucoup moins développées qu'à 1050°C (prendre en compte les échelles différentes sur les deux micrographies) ou qu'à 1100°C (Figure III-9d). A 900°C et 950°C, les phases TCP n'apparaissent qu'après 900h d'exposition et sont bien développées à 3600h. Pomeroy [15] montre l'existence d'une période d'incubation de 200h à 950°C sur des systèmes (Ni,Pt)Al/CMSX-10, période pendant laquelle les phases TCP ne se développent quasiment pas. Il observe ensuite une pénétration des TCP vers l'intérieur du substrat à une vitesse équivalente à celle observée à 1100°C.

Ces précipités observés dans le substrat sont causées par des phénomènes d'interdiffusion d'éléments entre le revêtement et le substrat. Elles affectent donc la stabilité microstructurale du système mais sont rarement mises en cause dans la rupture mécanique des systèmes lorsque leur fraction volumique est inférieure à 1% [12].

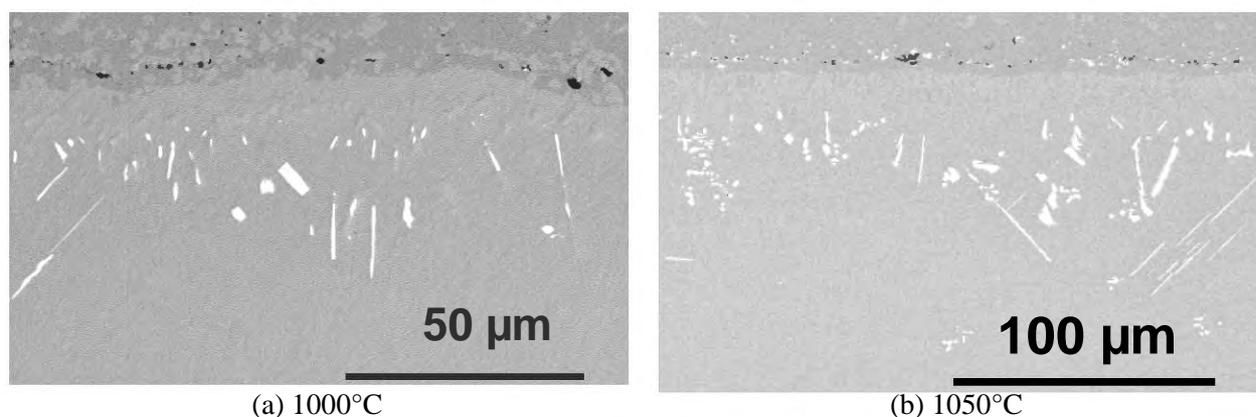


Figure III-11. : Influence de la température sur la morphologie des phases TCP après 900h (MEB-BSE)

III.2.3 Influence de l'épaisseur du revêtement

III.2.3.a Notion de réservoir d'aluminium

La microstructure résultante du revêtement oxydé 900h à 1000°C dépend de son épaisseur (Figure III-12). Le revêtement NiCoCrAlYTa de 110µm est encore triphasé $\beta/\gamma'/\gamma$ alors que le revêtement NiCoCrAlYTa de 30µm est monophasé γ . Les différents revêtements sont caractérisés par des zones de déplétion identiques aux interfaces revêtement/substrat et couche d'oxyde/revêtement. Seule la partie centrale du revêtement le plus épais est triphasée, les zones proches des interfaces étant monophasées γ ou biphasées γ'/γ .

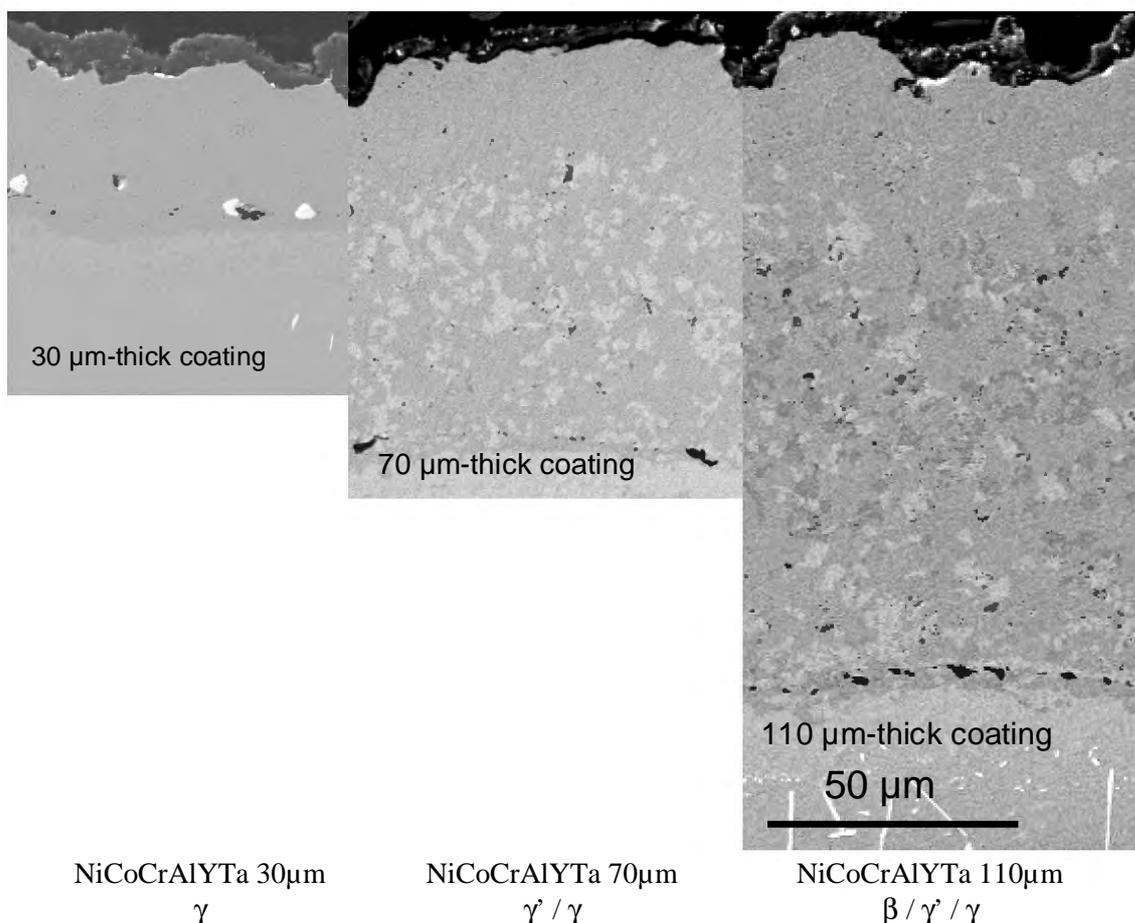


Figure III-12. : Influence de l'épaisseur du revêtement sur sa microstructure après 900h à 1000°C (MEB-BSE)

L'analyse de ces microstructures après 900h d'exposition aux différentes températures, détaillées dans le Tableau III-4, montre qu'un revêtement épais fournit un réservoir en aluminium plus conséquent, ce qui se traduit par des pertes relatives beaucoup plus faibles pour la même durée à la même température. Le réservoir en aluminium dans les revêtements est estimé après calcul (voir §III.2.2.a.i) à 1.99mg/cm² pour le revêtement de 30µm, 4.64mg/cm² pour le revêtement de 70µm et 7.28mg/cm² pour le revêtement de 110µm. Un revêtement NiCoCrAlYTa de 110µm confère au système une protection suffisante, même après 900h à 1000°C.

Température	Epaisseur revêtement	Microstructure	Phases	Al (%mas.)	Cr (%mas.)	Perte Al	
						mg/cm ²	(%)*
900°C	30	Biphasée	γ' / γ	3.8	19.6	1.11	56
	70	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.2	19.2	0.75	16
	110	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	8.2	19.2	0.34	5
950°C	30	Biphasée	γ' / γ	3.1	18.4	1.27	64
	70	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.0	20.0	0.86	19
	110	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.9	20.4	0.59	8
1000°C	30	Monophasée	γ	3.0	19.7	1.29	65
	70	Biphasée	γ' / γ	5.4	18.5	1.72	37
	110	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	7.0	19.6	1.36	19
1050°C	70	Biphasée	γ' / γ	5.0	19.9	1.94	42
	110	Triphasée	$\beta / \gamma' / \gamma$	6.2	19.5	2.03	28
1100°C	30	Monophasée	γ	2.9	13.0	1.32	66
	70	Monophasée	γ	3.9	16.4	2.53	55
	110	Monophasée	γ	4.8	17.5	3.22	44

* Pourcentage de la quantité d'aluminium initiale consommée

Tableau III-4. : Influence de l'épaisseur du revêtement sur sa microstructure résultante après 900h

La perte relative en aluminium pour le revêtement NiCoCrAlYTa 30 μ m atteint rapidement une valeur de 56% (à 900°C) puis stagne à des valeurs proches de 65% (950°C à 1100°C). La perte relative en aluminium pour le revêtement NiCoCrAlYTa 110 μ m est largement inférieure à celle des deux autres revêtements à la même température, ce qui lui confère un pouvoir protecteur supérieur.

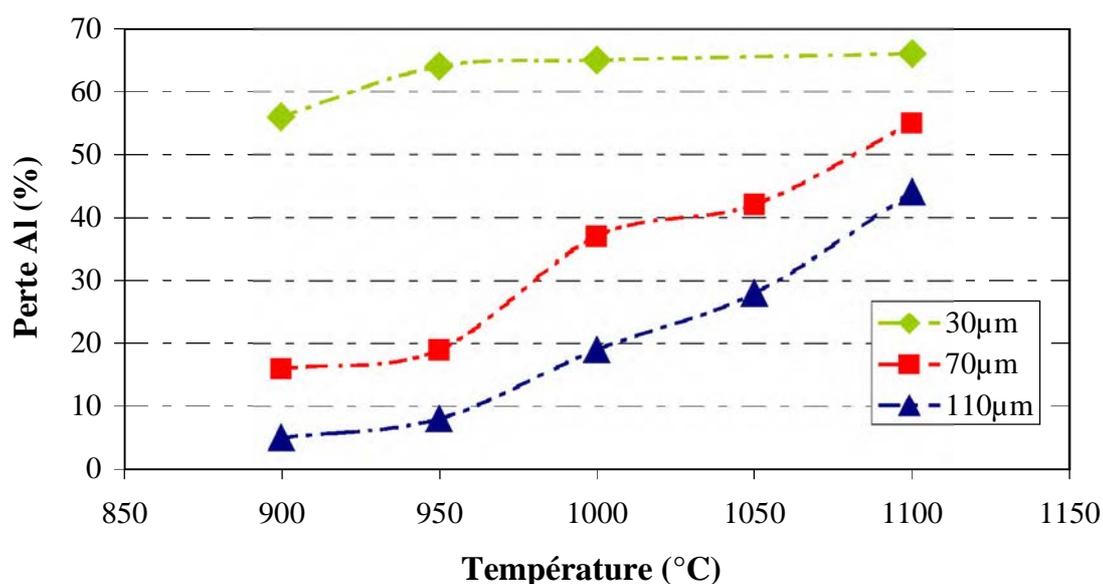


Figure III-13. : Perte relative en aluminium après 900h d'oxydation à différentes températures

La consommation d'aluminium est donc importante jusqu'à une valeur de 3% massique, à partir de laquelle on observe une diminution nette de la teneur en chrome et en cobalt, notamment à 1100°C, consécutivement à la formation d'une couche d'oxyde de type spinelle (Ni,Co)(Al, Cr)₂O₄ (Figure III-14).

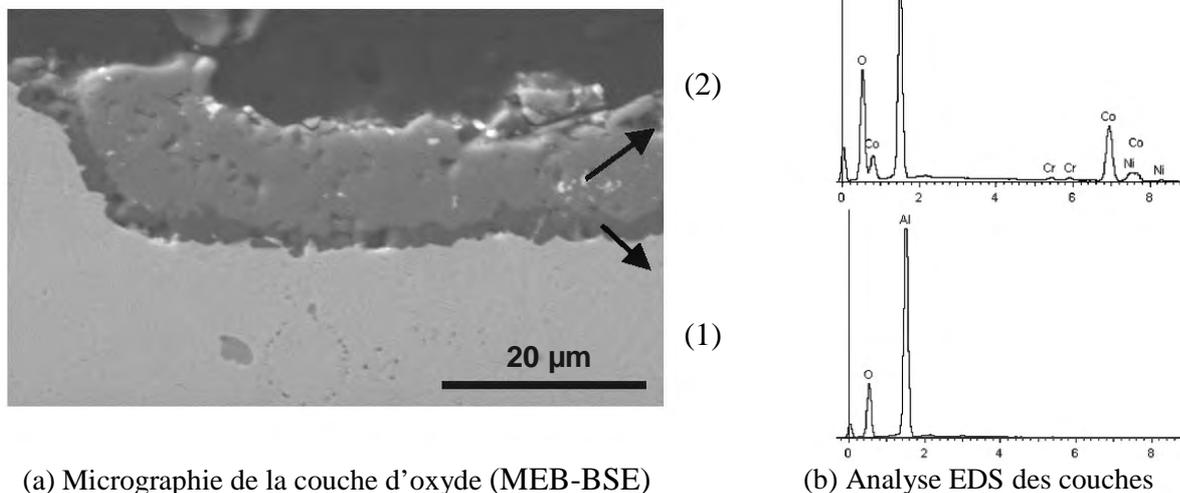


Figure III-14. : Micrographie des couches d'oxydes après 900h à 1100°C sur le NiCoCrAlYTà 70µm

III.2.3.b Revêtement NiCoCrAlYTà 30µm

Le revêtement NiCoCrAlYTà 30µm présente un domaine monophasé γ bien plus conséquent que le revêtement NiCoCrAlYTà 70µm pour le même domaine de temps et de température. La fin de vie du revêtement est donc atteinte bien plus rapidement, ou à des températures plus faibles, ce qui est confirmé par la position des isoconcentrations en aluminium. La valeur palier de 3% massique (cas de la formation d'une couche d'alumine) de la teneur en aluminium est représentée sur le diagramme par la partie hachurée. Pour pouvoir rendre compte du pouvoir protecteur du revêtement après cette ligne, il faudrait en plus retranscrire la teneur en chrome.

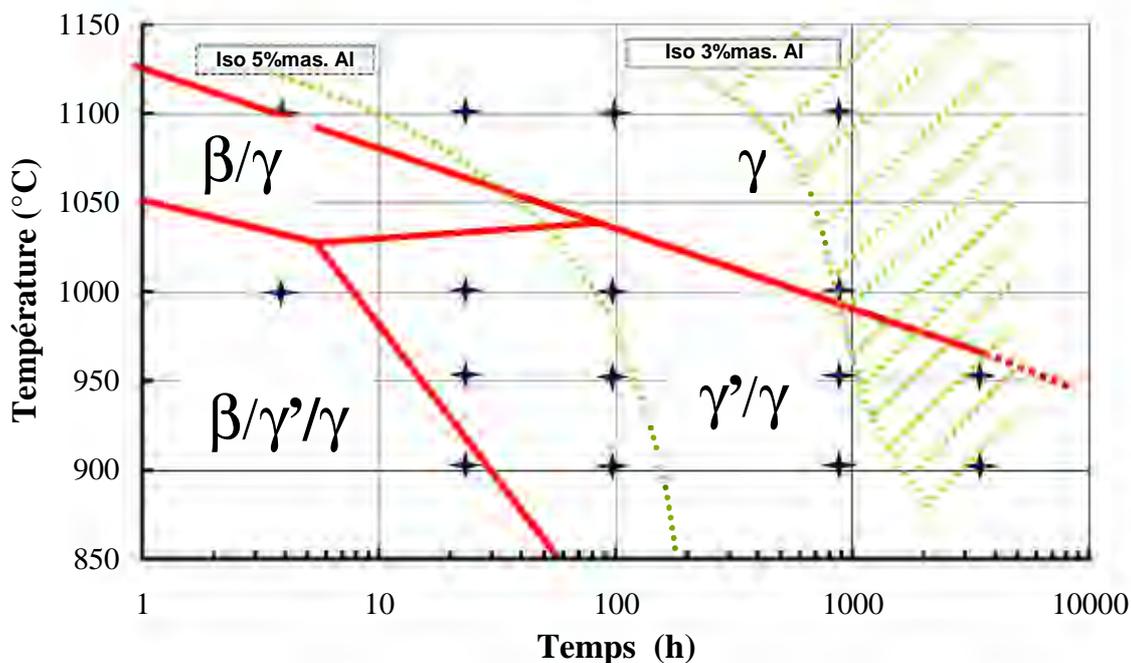


Figure III-15. : Diagramme d'occurrence des phases du revêtement NiCoCrAlYTa 30µm sur superalliage MC2

III.2.3.c Revêtement NiCoCrAlYTa 110µm

Le domaine triphasé $\beta/\gamma'/\gamma$ est largement majoritaire sur le diagramme de phase du revêtement de 110µm d'épaisseur(Figure III-16). Le domaine monophasé γ n'est observé qu'après 900h à 1100°C. La teneur en aluminium dans le revêtement NiCoCrAlYTa reste largement supérieure à 5% pour la majorité des conditions étudiées. Le revêtement le plus épais présente donc la meilleure protection dans le cas d'essai d'oxydation isotherme.

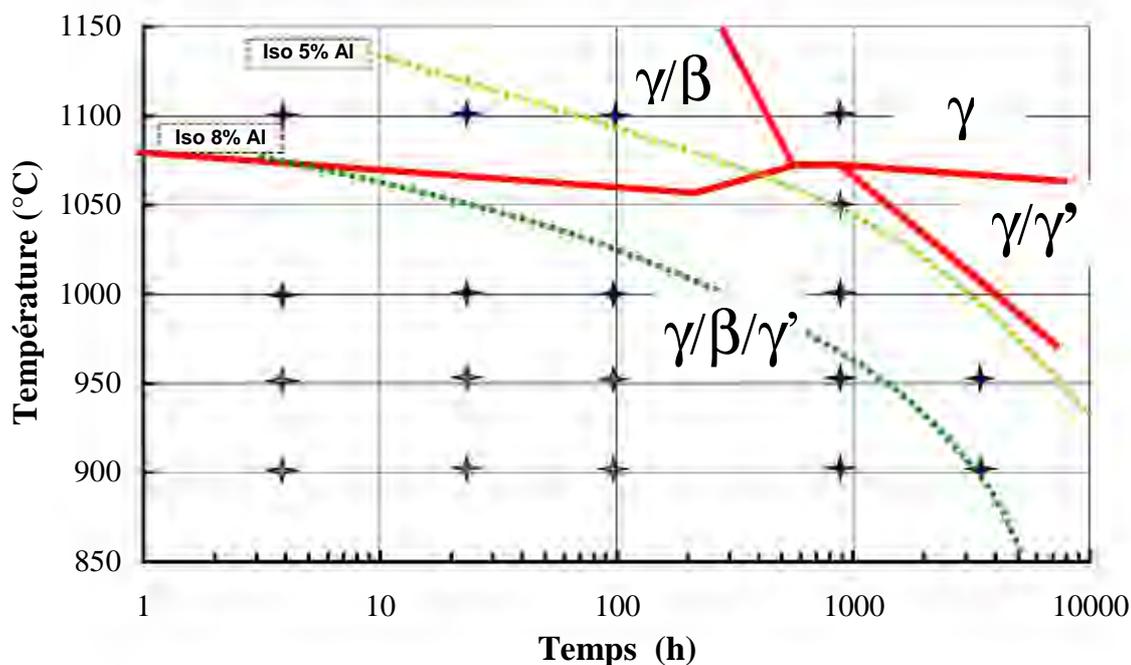


Figure III-16. : Diagramme d'occurrence des phases du revêtement NiCoCrAlYTa 110µm sur superalliage MC2

III.2.3.d Formation des phases TCP

La formation des phases TCP dans la zone d'interdiffusion découle de l'enrichissement en Al de cette zone qui favorise la formation de la phase γ' au détriment de la phase γ . Les éléments Cr et Mo sont peu solubles dans la phase γ' , ce qui va provoquer la précipitation de la phase mi, riche en Mo, Cr et W. Lorsque l'on considère la zone du substrat proche du revêtement, les phases TCP sont plus présentes dans le système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa 110 μ m (Figure III-17b), à toutes les températures. Ces phases TCP sont favorisées par la diffusion d'Al et Cr depuis le revêtement. Les revêtements épais ont une quantité disponible beaucoup plus importante, et l'interdiffusion (prépondérante à haute température) va favoriser la précipitation de ces phases.

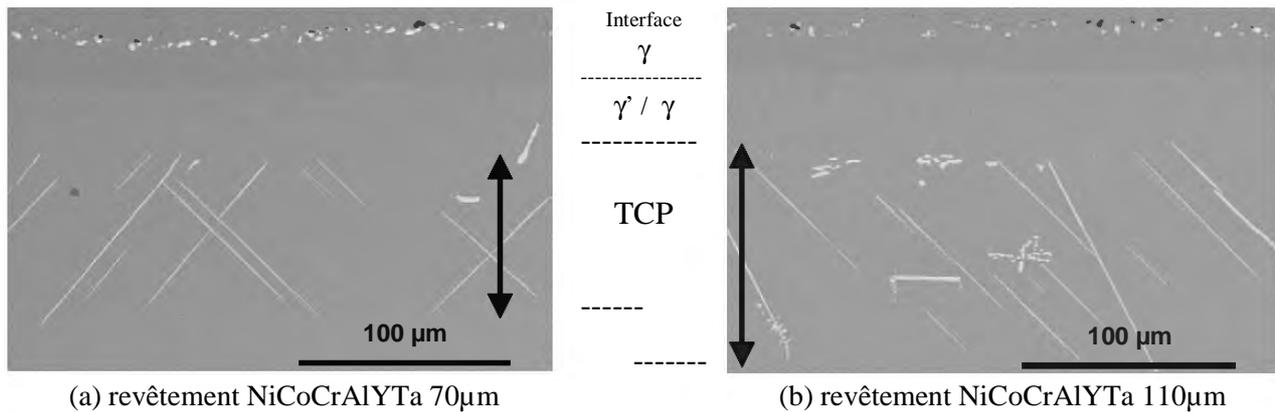


Figure III-17. : Formation des phases TCP après 900h à 1100°C (MEB-BSE)

Pomeroy [15] observe la formation de ces phases TCP (de type σ , dans des alliages riches en Re) le long de canaux de matrice γ (entourés de phase γ'), et la formation d'une structure en radeau qui entoure l'aiguille.

Après 900h à 1100°C, le système MC2/NiCoCrAlYTa 30 μ m ne présente pas de phases TCP sous le revêtement. La diminution de la teneur en aluminium et en chrome suite à la formation des couches d'oxydes (Tableau III-4, 1100°C) va créer un gradient de composition chimique qui va entraîner la diffusion de ces éléments depuis le substrat vers le revêtement et solubiliser les phases TCP (Figure III-18) qui ne sont plus alors présentes qu'au cœur de l'éprouvette.

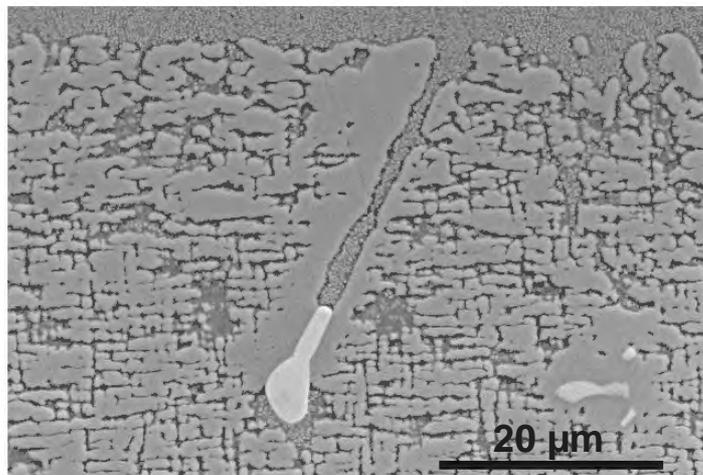


Figure III-18. : Micrographie d'une phase TCP après 900h à 1100°C (MEB-BSE)

III.3 ESSAIS DE THERMOGRAVIMETRIE

Le principal attrait des essais d'analyse thermogravimétrique (ATG) est de suivre la variation de masse d'un échantillon de façon continue lors d'un essai d'oxydation [93]. La courbe de prise (et de perte) de masse en fonction du temps permet d'estimer des constantes paraboliques d'oxydation (k_p) et éventuellement d'écaillage (P), et ainsi d'évaluer la cinétique de dégradation du matériau. Des essais d'analyse thermogravimétrique isotherme et cyclique ont été menés sur du MC2 nu et revêtu NiCoCrAlYTa 30 et 70 μm sous air synthétique ($\text{PO}_2 = 0.2 \text{ atm}$, $\text{N}_2 : 80\%$ et $\text{O}_2 : 20\%$, $d=1.44 \text{ l.h}^{-1}$).

III.3.1 Cinétique d'oxydation isotherme

Les échantillons ont été oxydés à 1150°C pendant 100h. La vitesse de montée en température et la vitesse de refroidissement en fin d'essai sont régulées à 60°C.min⁻¹ pour les trois échantillons. La montée en température a été effectuée sous air synthétique, donc en atmosphère oxydante.

III.3.1.a Analyse des courbes

Les gains de masses surfaciques obtenus pendant le palier isotherme pour les trois échantillons sont donnés sur la Figure III-19.

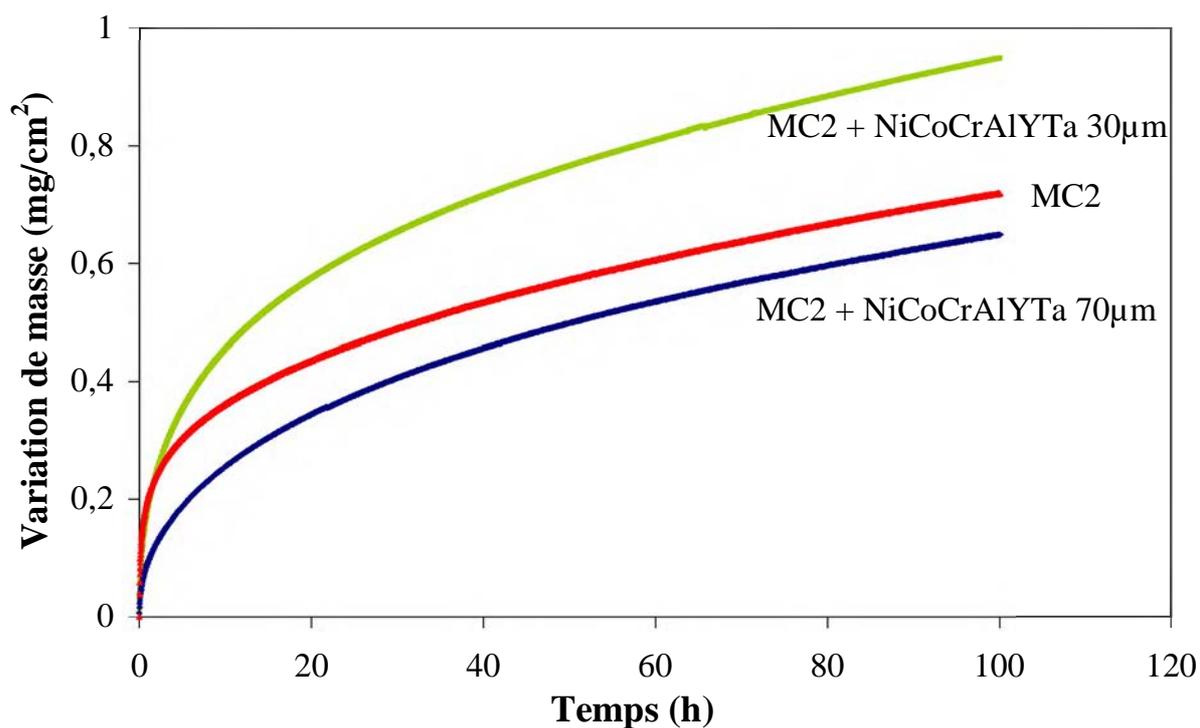


Figure III-19. : Oxydation isotherme du MC2 nu et revêtu NiCoCrAlYTa 30 et 70 μm à 1150°C

L'échantillon de MC2 revêtu de NiCoCrAlYTa 30 μ m se démarque des deux autres échantillons par un gain de masse final plus important (0.95 mg.cm⁻² contre 0.65 mg.cm⁻² au bout de 100h pour le MC2+NiCoCrAlYTa 70 μ m). La différence se fait surtout pendant les premières heures d'essai, au niveau de la phase d'oxydation transitoire. Les constantes paraboliques (k_p) ont été calculées par régression polynomiale d'ordre 2 sur la courbe $t = f(\Delta m)$ (où Δm est la variation de masse surfacique), suivant la méthode décrite par Monceau et al. [70]. Cette méthode permet une évaluation correcte du k_p indépendamment des mécanismes effectifs d'oxydation (contrôle diffusion ou interfacial) et de la présence d'un stade d'oxydation transitoire. Le calcul par régression peut se faire sur l'ensemble des données expérimentales ou sur une portion seulement. Les stades transitoires et stationnaires ont ainsi été dissociés en calculant les k_p sur des intervalles de temps restreints pour chacune des courbes. Dans le cas de l'oxydation isotherme du MC2 non revêtu à 1150°C, la stabilisation de la valeur des k_p est effective après 5h d'essai (Figure III-20). Dans le cas du NiCoCrAlYTa 30 μ m, la stabilisation est effective après 10h d'essai. Cette durée est considérée comme étant la fin de la période transitoire pour les trois essais.

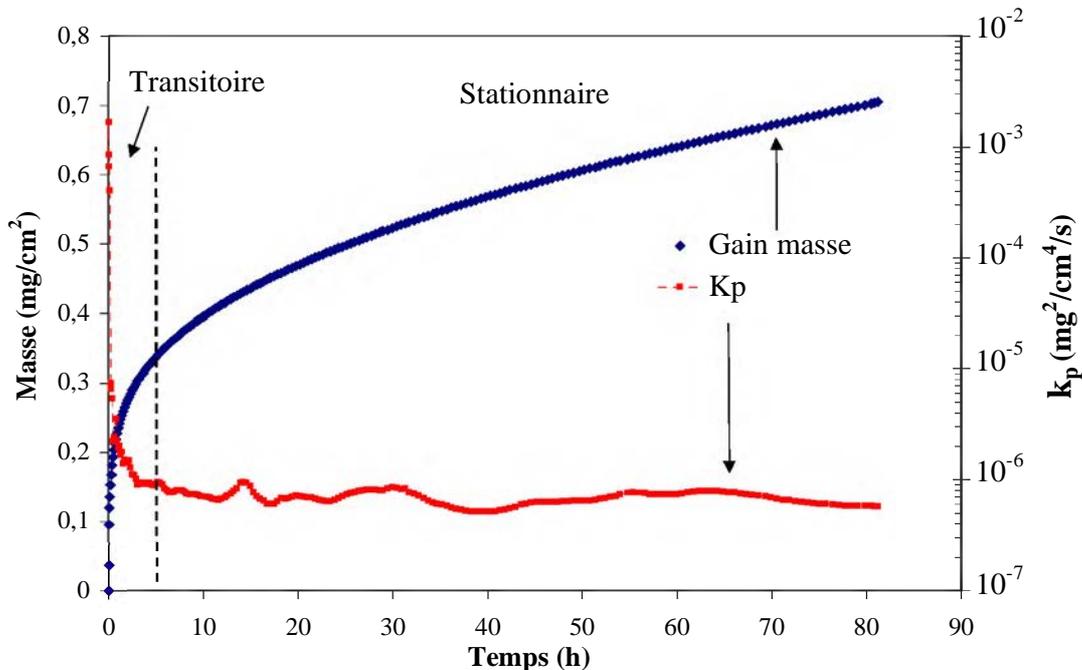


Figure III-20. : Détermination des k_p instantanés pour le MC2 en oxydation isotherme à 1150°C

Trois constantes paraboliques ont alors été calculées pour chacun des essais (Tableau III-5) :

- Un k_p moyen calculé sur l'ensemble de l'essai (0-100h)
- Un k_p transitoire (0-10h) correspondant à la période transitoire
- Un k_p stabilisé (10h-100h) correspondant au régime stationnaire.

Matériau	Intervalle de calcul	k_p	k_p ($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$)
MC2	0 - 100h	Moyen	$7.9 \cdot 10^{-7}$
	0 - 10h	Transitoire	$2.1 \cdot 10^{-6}$
	10 -100h	Stationnaire	$6.7 \cdot 10^{-7}$
MC2 + NiCoCrAlYTaNi 30 μm	0 - 100h	Moyen	$1.2 \cdot 10^{-6}$
	0 - 10h	Transitoire	$3.8 \cdot 10^{-6}$
	10 -100h	Stationnaire	$9.5 \cdot 10^{-7}$
MC2 + NiCoCrAlYTaNi 70 μm	0 - 100h	Moyen	$7.8 \cdot 10^{-7}$
	0 - 10h	Transitoire	$1.5 \cdot 10^{-6}$
	10 -100h	Stationnaire	$6.5 \cdot 10^{-7}$

Tableau III-5. : Constantes paraboliques d'oxydation isotherme à 1150°C

Les constantes paraboliques du régime stationnaire des trois échantillons sont du même ordre de grandeur ($8.0 \cdot 10^{-7} \pm 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui traduit des mécanismes d'oxydation identiques. A 1150°C, ces valeurs correspondent à un domaine de formation de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), suivant le diagramme tracé par Hindam et Whittle [72] à partir de données expérimentales. Il est intéressant de noter que les constantes paraboliques d'oxydation sont plus importantes pour l'échantillon de MC2 revêtu NiCoCrAlYTaNi 30 μm , à la fois au niveau du transitoire et du stationnaire. Ces résultats vont dans le même sens que la différence observée au niveau de la prise de masse, à savoir que l'échantillon MC2 revêtu NiCoCrAlYTaNi 30 μm s'oxyde plus rapidement que le système revêtu NiCoCrAlYTaNi 70 μm , alors que le revêtement est identique et que seule l'épaisseur change. Nous allons essayer de déterminer d'où vient cette différence.

III.3.1.b Rectification de la valeur des surfaces des échantillons revêtus

La première hypothèse est que la surface de l'échantillon revêtu NiCoCrAlYTaNi 30 μm a été sous-estimée lors de la mesure. Les surfaces des échantillons sont calculées à partir de la mesure de l'épaisseur, largeur et longueur des échantillons parallélépipédiques (Cf II.2.2). Chaque dimension est mesurée en trois points et la valeur moyenne est ensuite utilisée pour calculer la surface. Les mesures sont réalisées avec un pied à coulisse de précision 0.01 mm.

Echantillons	Gain de masse final thermobalance (mg)	Surface mesurée (cm^2)	Gain de masse surfacique final ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)
MC2 nu	2.715	3.594	0.755
MC2 + NiCoCrAlYTaNi 30 μm	3.442	3.627	0.949
MC2 + NiCoCrAlYTaNi 70 μm	2.432	3.746	0.649

Tableau III-6. : Evaluation de la surface des échantillons

Même en prenant en compte l'erreur sur le calcul de la surface, la masse surfacique finale rectifiée devient $0.946 \text{ mg}/\text{cm}^2$, ce qui est encore loin de la valeur obtenue pour les autres échantillons.

Le calcul de la surface est effectué en prenant comme hypothèse que l'état de surface des échantillons est rigoureusement plan, alors que les échantillons revêtus ont une certaine rugosité de surface qui résulte de la tribofinition faisant suite au procédé de dépôt. Les mesures de rugosité pour les échantillons ont été effectuées à l'aide d'un microscope optique équipé d'un interféromètre Zygo-newview-100, dont la résolution en z est de 1 nm avec un objectif de 40. Le paramètre de rugosité mesuré est la rugosité arithmétique moyenne Ra. La rugosité mesurée pour les deux échantillons revêtus donne un Ra de $4.6 \pm 0.2 \mu\text{m}$ pour le NiCoCrAlYTa $70 \mu\text{m}$ et $2.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$ pour le NiCoCrAlYTa $30 \mu\text{m}$. La rugosité arithmétique mesurée est donc plus importante pour le revêtement le plus épais mais elle ne semble pas être le paramètre le plus pertinent.

A partir d'une micrographie référence du MC2 revêtu NiCoCrAlYTa $30 \mu\text{m}$, il est possible de faire une approximation de la surface réelle de cet échantillon par de petites pyramides à base carrée (on suppose les coupes de surface identiques dans le sens de la longueur et de la largeur) dont les dimensions sont déterminées à partir des mesures effectuées sur la Figure III-21 [167]. La surface estimée ($S_{\text{rect}}=342 \mu\text{m}^2$) va donc remplacer celle de la base carrée ($S=311 \mu\text{m}^2$). On obtient alors la surface totale de l'échantillon revêtu : $S_{\text{ini}}=3,627 \text{cm}^2$ devient $S_{\text{rect}}=4,001 \text{cm}^2$, soit une augmentation de 10%, et une masse surfacique finale égale à 0.861mg.cm^{-2} .

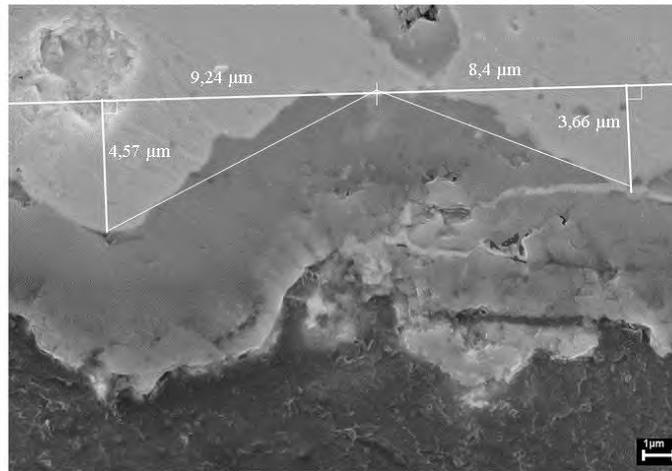


Figure III-21. : Micrographie de la rugosité de l'échantillon MC2 revêtu NiCoCrAlYTa $30 \mu\text{m}$

Le logiciel associé à l'interféromètre permet de calculer une surface « spécifique », plus proche de la surface réelle de l'échantillon. Les résultats de l'analyse donnent une surface augmentée de 43% dans le cas du revêtement de $70 \mu\text{m}$ et de 27% dans le cas du NiCoCrAlYTa de $30 \mu\text{m}$. Ce résultat ne permet pas d'expliquer pourquoi l'échantillon MC2 revêtu NiCoCrAlYTa $30 \mu\text{m}$ s'oxyde plus rapidement que le système revêtu NiCoCrAlYTa $70 \mu\text{m}$ (gain de masse surfacique plus élevé). L'hypothèse de l'erreur de valeur de surface est peut être en cause dans la mauvaise estimation du gain de masse surfacique mais ne semble pas être responsable du phénomène observé.

III.3.1.c Analyse des couches d'oxydes

Afin de comprendre la différence de cinétique d'oxydation entre le revêtement NiCoCrAlYTa 30 μm et 70 μm , nous nous sommes intéressés à la nature des couches d'oxydes qui se forment pendant la période transitoire. En utilisant les échantillons d'oxydation isotherme exposés 4h à 1100 $^{\circ}\text{C}$ (nous n'avons pas de références à 1150 $^{\circ}\text{C}$, mais les couches d'oxydes formées sont équivalentes aux deux températures), nous avons analysé la microstructure et la morphologie des couches d'oxydes sur les deux revêtements.

Pour le NiCoCrAlYTa 30 μm , la couche d'oxyde est mixte {alumine-spinelle} après 4h à 1100 $^{\circ}\text{C}$ (Figure III-22), avec la présence de gros amas d'oxydes de type spinelle de façon régulière sur l'ensemble de la coupe. L'analyse EDS de ces amas révèle la présence de Al, Co, Cr mais également Ta. On trouve également dans le revêtement quelques précipités riches en Ta, qui a piégé le titane provenant du substrat MC2. On ne trouve pas de trace de Ti dans les couches d'oxydes.

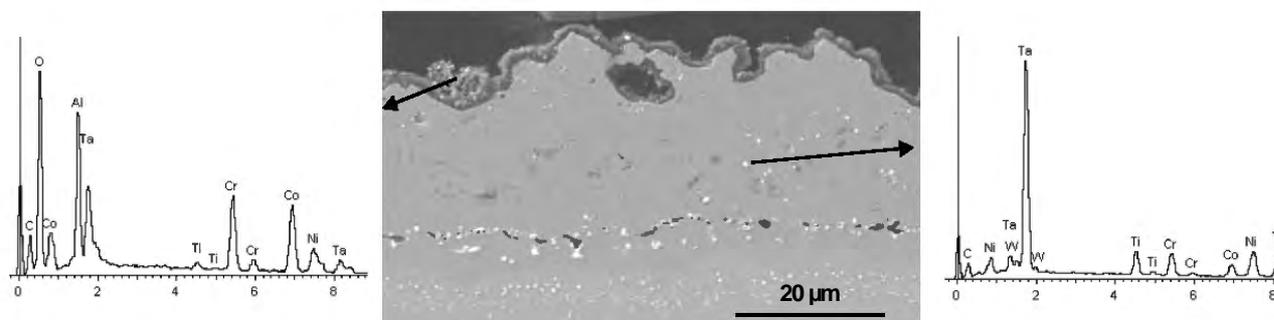


Figure III-22. : Etude des couches d'oxydes formées sur le NiCoCrAlYTa 30 μm après 4h à 1100 $^{\circ}\text{C}$

Le revêtement NiCoCrAlYTa 70 μm présente bien une couche d'oxyde mixte {alumine-spinelle, <2 μm } mais on ne remarque aucun amas d'oxyde, comme ce qui a pu être observé dans le cas précédent. Les couches sont fines et régulières et la couche d'oxyde supérieure riche en Al, Cr et Co n'a ni Ta, ni Ti. Le revêtement présente également beaucoup plus de précipités riches en Ta dans son épaisseur.

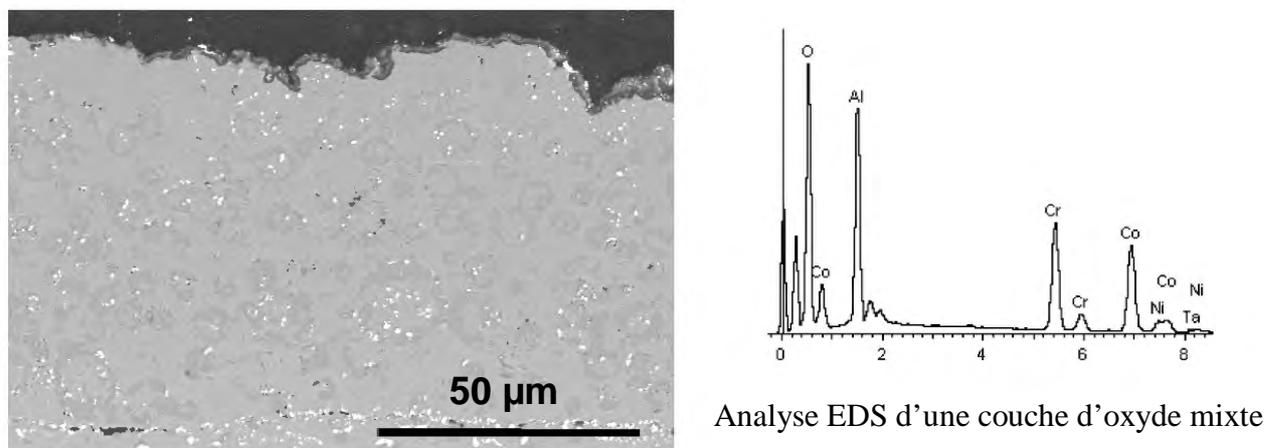


Figure III-23. : Etude des couches d'oxydes formées sur le NiCoCrAlYTa 70 μm après 4h à 1100 $^{\circ}\text{C}$

A la fin de l'essai d'ATG isotherme (100h à 1150°C), l'analyse des couches d'oxydes formées sur le MC2 revêtu NiCoCrAlYTa 30µm fait bien apparaître une forte présence d'alumine mais également la présence d'éléments lourds (Y, Ta) et Ni, Cr. Ces oxydes peuvent être responsables de la prise de masse plus importante du revêtement NiCoCrAlYTa 30µm lors de l'oxydation transitoire avant le régime stationnaire où la couche d'alumine contrôle la cinétique d'oxydation. L'analyse fine au MET des couches d'oxydes formées sur les deux revêtements permettrait de mieux comprendre la différence de comportement des deux systèmes lors du régime transitoire.

III.3.2 Cinétique d'oxydation cyclique

Les essais cyclés en température s'approchent au mieux des conditions d'utilisation des systèmes et l'intérêt de la thermobalance (mesure continue de la masse) est d'accéder à une valeur de k_p pour chacun des cycles effectués et de suivre l'évolution de la cinétique d'oxydation au cours de l'essai. Il est également possible d'évaluer l'écaillage (perte de masse) entre deux cycles et d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. L'ensemble des calculs effectués à partir des données résultant des essais est basé sur l'article de Monceau et al. [94]. Les résultats sont inclus dans une publication intitulée « Cyclic oxidation of coated and uncoated single-crystal nickel-based superalloy MC2 analysed by continuous thermogravimetry analysis (CTGA) » [95].

III.3.2.a Matrice d'essai

La vitesse de montée en température (50-1150°C) est réglée à 50°C.min⁻¹ et la vitesse de refroidissement est réglée à 30°C.min⁻¹ pour les trois échantillons. L'échantillon de MC2 revêtu NiCoCrAlYTa 30µm a été oxydé avec des paliers de 10min à 1150°C (Tableau III-7) alors que les échantillons MC2 nu et revêtu NiCoCrAlYTa 70µm ont subi un cyclage avec un temps de maintien de 15min à 1150°C.

Echantillon	Durée totale d'essai (h)	Nombre de cycles	Temps de maintien à 1150°C (min)	Durée à 1150°C (h)
MC2	70	48	15	12.1
MC2 + NiCoCrAlYTa 30 µm	64	49	10	8.4
MC2 + NiCoCrAlYTa 70 µm	165	121	15	29.5

Tableau III-7. : Matrice d'essai d'ATG cyclique

III.3.2.b Courbes obtenues

La variation de masse globale de l'échantillon en MC2 non revêtu, obtenue après 48 cycles à 1150°C est donnée Figure III-24a.

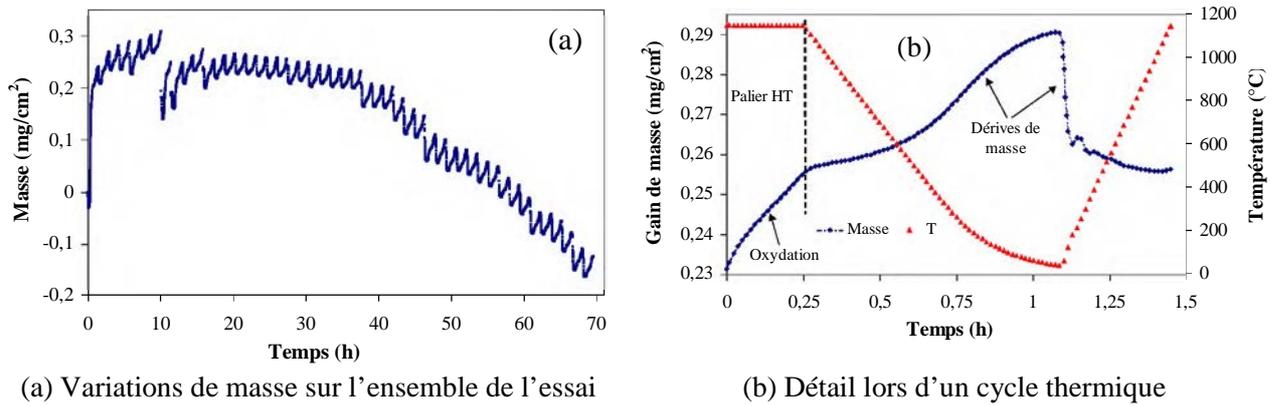


Figure III-24. : Cinétique d'oxydation cyclique du MC2 à 1150°C sous flux d'air synthétique

La variation de masse globale est une accumulation de gain de masse (oxydation), de perte de masse (écaillage) et de dérives de masse qui ont lieu pendant le chauffage et le refroidissement de l'échantillon entre deux paliers haute température (HT). La Figure III-24b présente la variation de masse observée pendant un cycle complet. On y retrouve les différentes étapes d'un cycle (palier HT, refroidissement, palier basse température, chauffage) et les variations de masse associées. Les hypothèses principales sur lesquelles se base le modèle de Monceau et al. [94] sont les suivantes :

- L'oxydation de l'échantillon n'a lieu que pendant les paliers à haute température,
- L'écaillage des couches d'oxydes a lieu uniquement pendant le chauffage et le refroidissement,
- Les effets de dérive de masse qui apparaissent pendant le chauffage et le refroidissement s'annulent au cours d'un cycle,
- Dans un souci de simplification, la couche d'oxyde qui se forme est l'alumine (Al_2O_3).

Il est donc possible, à partir de ces hypothèses, d'obtenir une courbe décrivant les variations de masse à haute température en éliminant les variations de masse hors palier HT. Cette courbe (Figure III-25) traduit à la fois le gain de masse obtenu pendant les paliers HT (oxydation de l'échantillon par apport d'oxygène) et l'écaillage des couches d'oxydes pendant le chauffage et le refroidissement. L'écaillage des couches se déduit aisément de la courbe en calculant les sauts de masse entre deux cycles.

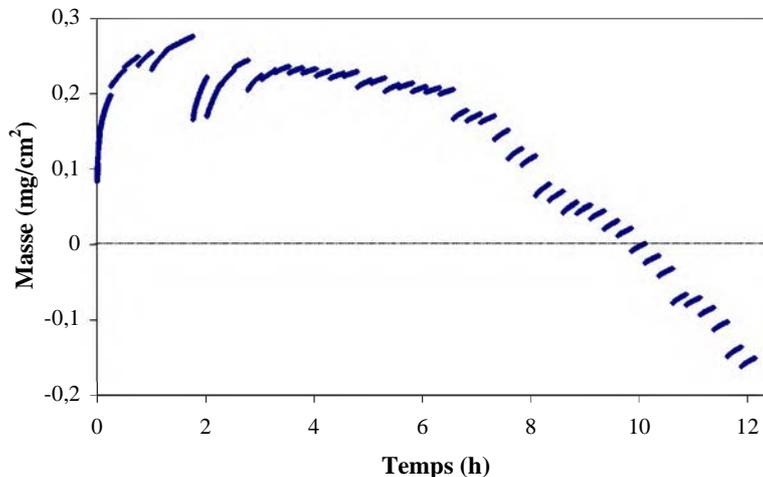


Figure III-25. : Variations de masse à 1150°C de l'échantillon MC2 non revêtu

III.3.2.c Traitement des résultats

A partir des données brutes, il est possible d'obtenir différents résultats qui caractérisent la cinétique d'oxydation cyclique du système à 1150°C.

III.3.2.c.i Constantes d'oxydation isotherme

Le gain de masse à haute température, traduisant l'oxydation de l'échantillon, permet de calculer une constante d'oxydation (k_p) isotherme (à 1150°C) pour chacun des cycles. Comme dans le cas du calcul des k_p instantanés lors d'un essai d'ATG isotherme, les valeurs des k_p vont traduire les différents régimes d'oxydation (transitoire, stationnaire) et caractériser la nature des couches d'oxydes qui se forment. L'ensemble de ces valeurs est reporté sur la Figure III-26. On observe pour les 13 premiers cycles (3,25h) des valeurs élevées et fluctuantes de k_p qui traduisent un état transitoire, puis une stabilisation (régime stationnaire) autour de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur de k_p correspond à la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. L'analyse comparée de la variation de la masse en température (Figure III-25) révèle également cette période transitoire (cycle 1 à 13) à forte cinétique de croissance (gain de masse important pour chacun des paliers) et gros écaillage.

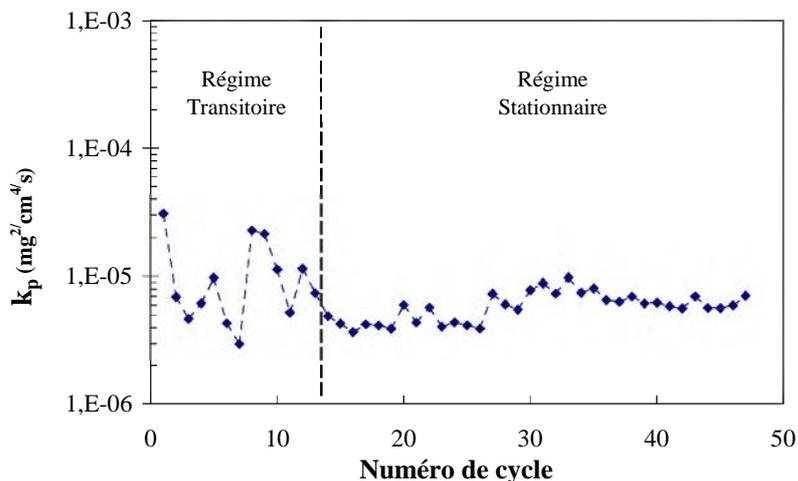
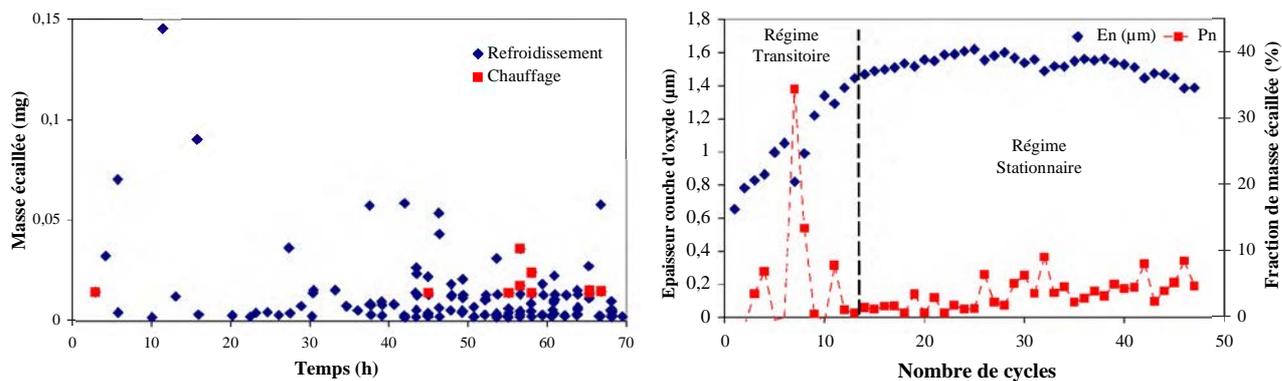


Figure III-26. : Evaluation du coefficient parabolique d'oxydation isotherme pour le MC2 à 1150°C en fonction du nombre de cycles

III.3.2.c.ii Calcul de la masse écaillée (par cycle, totale)

Le calcul de la masse écaillée au cycle n (SOX_n) se fait directement sur le graphe de la variation de masse à haute température (Figure III-25) en évaluant le saut de masse entre les deux paliers haute température. Le suivi de la masse écaillée par cycle renseigne sur la cinétique d'écaillage et sur l'adhérence des couches d'oxydes formées. On remarque que l'écaillage est important en début d'essai (en terme de masse écaillée) lors de la période transitoire puis plus faible en fin d'essai mais plus fréquent (nombreux petits écaillages sur l'ensemble du refroidissement, Figure III-27a). Il est également possible de remonter à la température d'écaillage, et les résultats obtenus montrent que l'écaillage a lieu préférentiellement au refroidissement pour des températures inférieures à une centaine de degrés. Cependant, un écaillage au moment de la reprise du chauffage est constaté pour certains cycles, en fin d'essai (cycles 36 à 48). Il serait intéressant de pouvoir corréler ce type d'écaillage à la couche d'oxyde qui vient de se former et aux phénomènes de relaxation des contraintes présentes dans les couches.



(a) Ecaillage lors des chauffages et refroidissements successifs (m=2,3018g)

(b) Epaisseur calculée de la couche d'oxyde et fraction de masse d'oxyde écaillé à chaque cycle

Figure III-27. : Ecaillage de la couche d'oxyde lors de l'oxydation cyclique du MC2 à 1150°C

III.3.2.c.iii Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde

A partir du gain de masse par palier haute température, il est possible de remonter à la masse d'oxyde qui se forme (en émettant une hypothèse sur le type d'oxyde formé). En soustrayant la masse totale d'oxyde écaillée (TOX_n), on remonte ainsi à une masse d'oxyde adhérente (AOX_n) et à une épaisseur de couche. Cette épaisseur est en fait une moyenne entre les zones écaillées et les zones oxydées présentes à la surface de l'échantillon. Avec l'hypothèse de la formation d'une couche d'alumine Al₂O₃, l'épaisseur globale moyenne obtenue en fin d'essai est d'environ 1,4 μm. On retrouve sur la courbe de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde adhérente (Figure III-27b), les deux étapes «transitoires» et «stationnaires» détaillées plus haut. L'étape transitoire est caractérisée par une augmentation significative de l'épaisseur de la couche ponctuée de gros écaillages. Le stationnaire est caractérisé par une stabilisation de l'épaisseur de la couche (atteinte d'un maximum) puis une légère diminution en fin d'essai.

III.3.2.c.iv Carte P-k_p

Le calcul de la fraction massique de l'oxyde adhérent qui s'écaille au cycle n (P_n= rapport entre la masse oxyde écaillée et la masse d'oxyde adhérent au cycle n) a été fait pour l'ensemble des cycles de l'essai (Figure III-27b). Cette fraction, associée à la constante d'oxydation calculée pour chacun des 48 cycles de l'essai (Figure III-26), permet d'obtenir une carte de performance de l'échantillon, suivant l'idée développée par Poquillon et al. [144] (Figure III-28). Plus la constante d'oxydation est élevée, plus la vitesse de dégradation de l'échantillon est importante. Plus le P_n est élevé, plus la fraction massique des couches d'oxydes adhérentes qui s'écaille est importante. La protection de l'échantillon contre l'oxydation est donc d'autant meilleure que son k_p et son P sont faibles. On remarque que la protection du MC2 tend vers un couple moyen [k_p= 6.8 10⁻⁶, P=4.6%] pour les cycles 27 à 47.

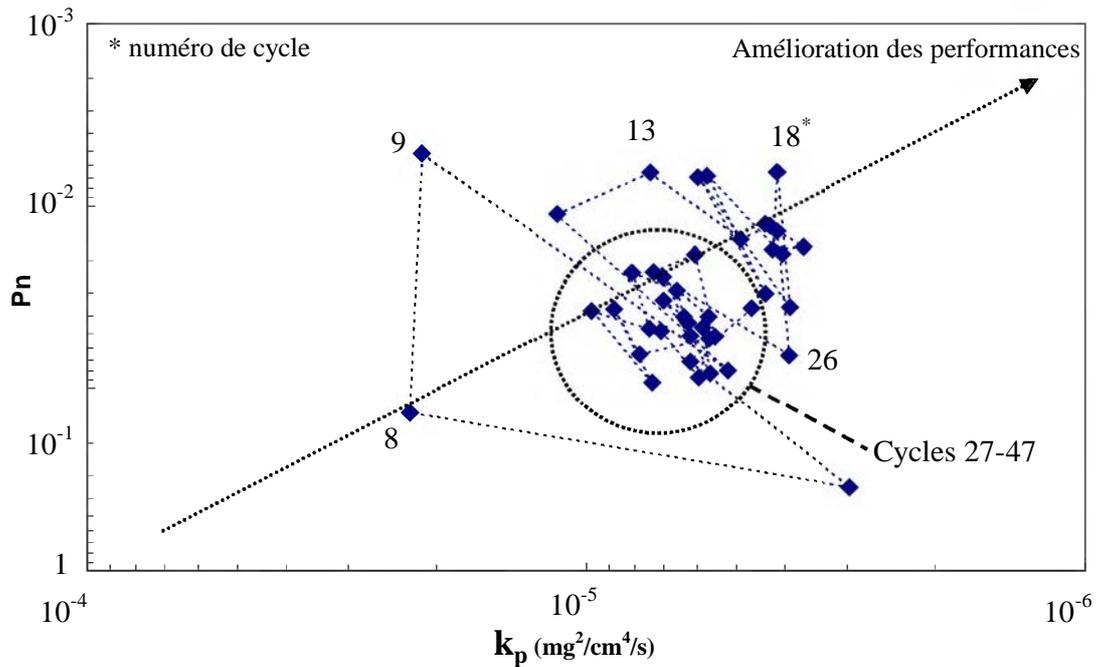


Figure III-28. : Carte P- k_p – Oxydation cyclique du MC2 à 1150°C

III.3.2.d Remise en cause des hypothèses

III.3.2.d.i Oxydation hors palier haute température (HT)

L'hypothèse selon laquelle l'oxydation pendant le chauffage et le refroidissement est négligeable devant l'oxydation pendant le palier HT peut aboutir à des erreurs significatives lorsque les vitesses de chauffage et de refroidissement sont lentes et qu'il y a formation d'oxydes transitoires à croissance rapide. La variation de masse à haute température (Figure III-25) fait ainsi apparaître des aberrations qui remettent en cause cette hypothèse forte. On observe un saut de masse entre les cycles 1 et 2 puis entre les cycles 2 et 3, ce qui signifie qu'il y a eu gain de masse pendant le chauffage, donc oxydation avant le palier haute température. On en déduit que la masse d'oxyde écaillée calculée est négative, ce qui se traduit par un P_n négatif pour ces cycles (Figure III-27b).

Le calcul exact de l'oxydation hors palier reste cependant délicat du fait de la dérive de la masse pendant le chauffage, mais il semble essentiel de la prendre en compte, notamment sur les premiers cycles de l'essai.

III.3.2.d.ii Hypothèse sur la nature de la couche d'oxyde

L'hypothèse faite pour le calcul de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est basée sur la formation d'un seul et unique type d'oxyde : l'alumine. Cette hypothèse est faite dans un souci de simplification des calculs. L'analyse en microscopie électronique à balayage des échantillons après essai laisse apparaître au moins trois types d'oxydes : oxyde d'aluminium Al_2O_3 , oxyde de chrome Cr_2O_3 et oxyde de type spinelle $(Ni,Co)(Al,Cr)_2O_4$ (Figure III-29). L'analyse visuelle des couches peut permettre d'évaluer la fraction de chacun de ces oxydes, à prendre en compte pour un calcul plus réaliste de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde formée.

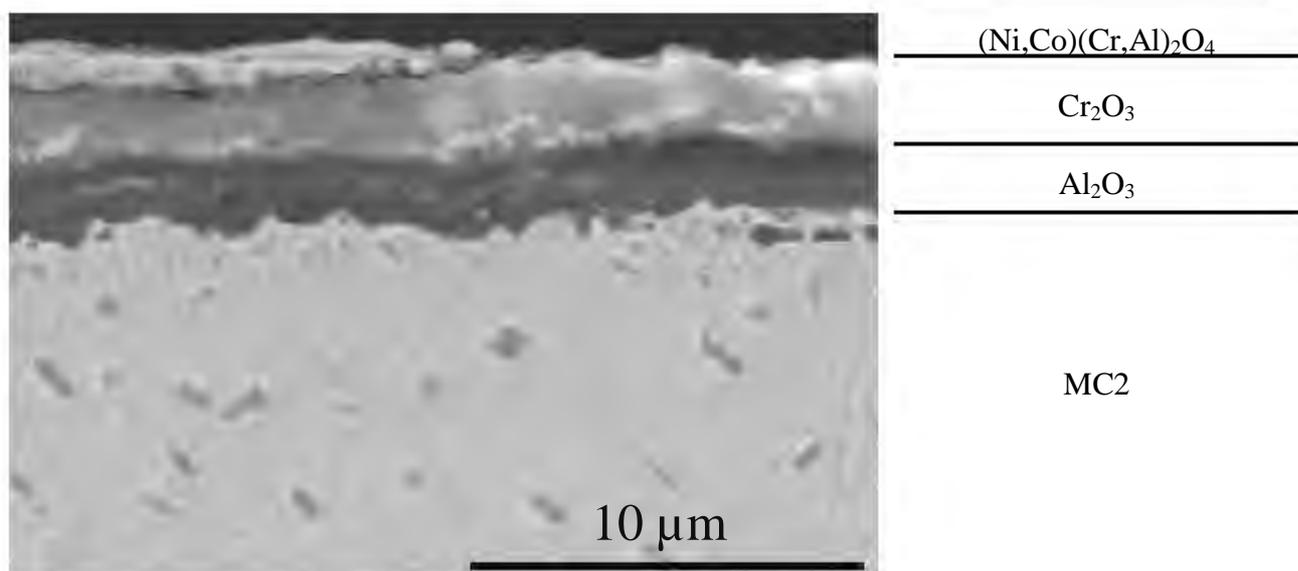


Figure III-29. : Micrographie de la couche d'oxyde observée sur le MC2 nu oxydé 48 cycles à 1150°C (MEB-BSE)

III.3.2.d.iii Rectification de la poussée d'Archimède

Afin de mieux déterminer le gain de masse dû à l'oxydation avant le palier HT, une rectification de la poussée d'Archimède a permis de diminuer la dérive de masse pendant le chauffage et le refroidissement (entre deux paliers haute température) (Figure III-30a). la rectification est faite en se basant sur un cycle parfait (pas d'écaillage des couches d'oxydes) et en fixant la différence de volume (ΔV) entre l'échantillon témoin et l'échantillon testée de telle sorte que la courbe de la poussée se calque sur celle du refroidissement du cycle. $P_{(mg/cm^2)} = \Delta V / T(K)$. On peut ensuite soustraire cette poussée à la masse enregistrée pour tout l'essai.

Cette procédure a deux avantages : elle permet d'une part de déterminer beaucoup plus facilement le gain de masse pendant le chauffage, et d'autre part de simplifier la détection de l'écaillage pendant le refroidissement, le palier basse température ou le chauffage (Figure III-30b).

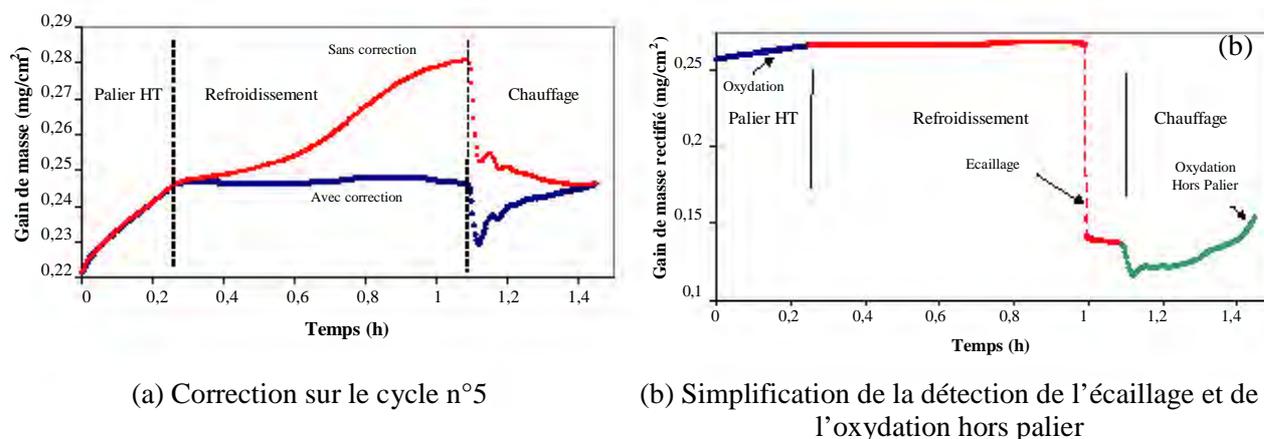


Figure III-30. : Correction de la poussée d'Archimède lors de l'oxydation cyclique du MC2 à 1150°C

III.3.2.d.iv Réévaluation des données d'oxydation cyclique

Le gain de masse dû à l'oxydation pendant la période de chauffage n'est significatif que pour des températures élevées, puisque les cinétiques d'oxydation sont activées thermiquement. Le gain de masse est donc calculé pour des températures supérieures à 900°C en comparant avec un cycle référence où l'oxydation hors palier est négligeable. Ce gain a des valeurs comprises entre 0 et 5µg.cm⁻² pour la plupart des cycles, avec une valeur maximale de plus de 20µg.cm⁻². Il est intéressant de noter que ce gain de masse hors palier est à relier directement aux écaillages qui ont lieu pendant le refroidissement précédent (Figure III-31). En effet, l'oxydation pendant le chauffage est d'autant plus importante que l'écaillage pendant le refroidissement précédent est significatif. Malgré ces faibles valeurs, le gain de masse hors palier représente environ 10% du gain de masse du palier haute température. Le gain de masse pendant la première montée en température représente quant à lui l'équivalent du gain de masse pendant le premier cycle. Ces résultats peuvent s'expliquer en partie par la faible vitesse de chauffage (50°Cmin⁻¹, soit plus de 3 minutes entre 1000°C et 1150°C).

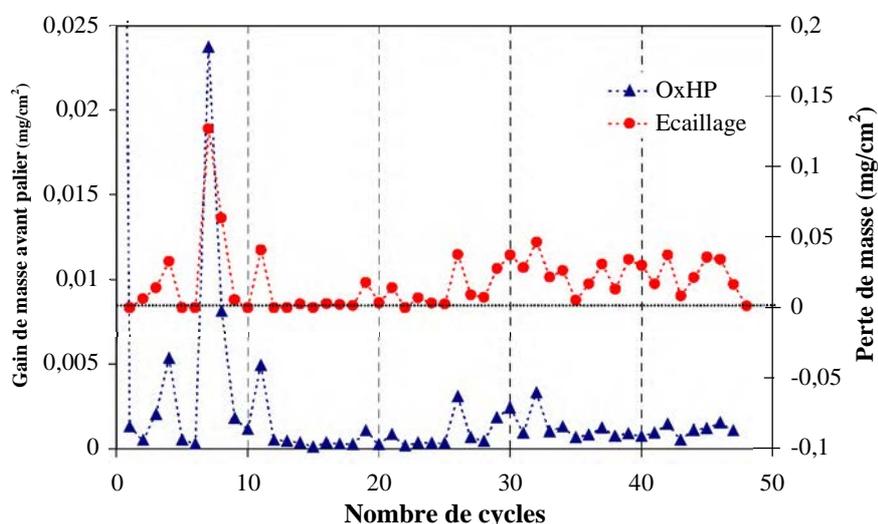


Figure III-31. : Evaluation de l'oxydation hors palier lors de l'oxydation cyclique du MC2 à 1150°C

Ce gain de masse est ajouté à celui du gain lors du palier suivant, et les calculs du gain de masse net (NMG), masse de l'oxyde adhérent (AOXn), masse de l'oxyde écaillé (TOXn) se trouvent modifiés [95] (Tableau III-8). Le gain de masse global (GMG) et la quantité de métal consommée (MET) lors de la formation des couches d'oxydes restent inchangés.

	GMG ^a	MET ^a	TOX ^a	AOX ^a	e (µm) ^a	Pn (%) ^b	k _{pn} ^b (mg ² /cm ⁴ /s)
Sans correction	0.71	0.78	0.94	0.54	1.39	4.20	7.4 10 ⁻⁶
Correction de la nature de la couche d'oxyde	0.71	1.30	0.94	1.11	2.22	2.31	8.7 10 ⁻⁶
Correction de l'oxydation hors palier	0.88	1.60	1.02	1.52	3.05	1.91	10.2 10 ⁻⁶

^a Valeurs calculées sur le dernier cycle (mg.cm⁻²)

^b Valeurs moyennées sur l'ensemble de l'essai

Tableau III-8. : Influence de l'oxydation anisotherme et de la nature de la couche d'oxyde sur l'évaluation des données d'oxydation cyclique [94]

- Le revêtement NiCoCrAlYTa 30 μm présente un comportement identique à l'essai d'oxydation isotherme avec une cinétique d'oxydation plus rapide que le NiCoCrAlYTa 70 μm , notamment au niveau de la période transitoire. La comparaison des résultats obtenus en oxydation isotherme et en oxydation cyclique est traitée avec plus de détails dans le chapitre V.
- Le revêtement NiCoCrAlYTa 70 μm confirme sa meilleure résistance à l'oxydation ($k_p=2.46 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ calculé sur 12h) en comparaison avec le MC2 nu ($k_p=10.2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 12h) et revêtu NiCoCrAlYTa 30 μm ($k_p=6.78 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 8h). Il montre également la nécessité de protéger le substrat dans des conditions d'oxydation cyclique (écaillage beaucoup plus faible) (Figure III-33).

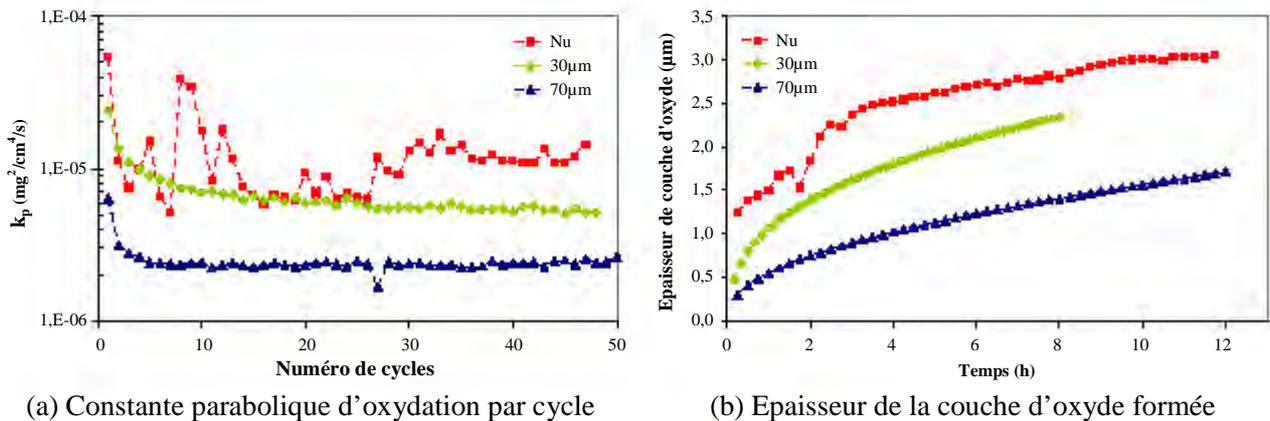


Figure III-33. : Calcul des paramètres d'oxydation cyclique à 1150°C

III.3.2.f Nature des couches d'oxydes formées

Une analyse au microscope électronique à balayage couplée à une analyse EDX a été réalisée sur l'échantillon superalliage MC2 nu, oxydé pendant 12h à 1150°C. On peut observer que l'écaillage n'a pas toujours lieu à l'interface métal/oxyde, mais qu'il peut avoir lieu entre deux sous couches (Figure III-34).

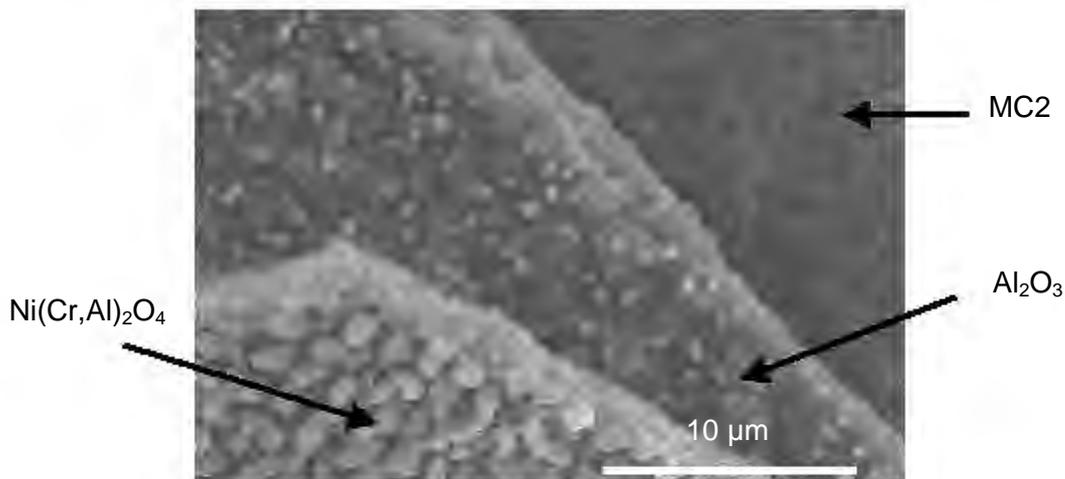


Figure III-34. : Visualisation des couches d'oxydes formées après oxydation cyclique du MC2 nu (MEB-BSE)

Sur la Figure III-29, on voit bien sur la coupe transverse que la couche d'oxyde est la superposition de trois couches différentes qui ont été identifiées comme étant:

- une couche d'alumine proche de l'interface métallique
- une couche d'oxyde de chrome intermédiaire
- une couche d'oxyde riche en Ni, Cr et Al avec des grains d'oxyde de nickel NiO à l'interface oxyde/environnement.

Une analyse DRX de l'échantillon en incidence rasante a confirmé la présence de α -Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ ou TiTaO₄ rutile, une phase spinelle dont les paramètres sont identiques à NiAl₂O₄.

III.4 ESSAIS D'OXYDATION/CORROSION SUR BANCS BRULEURS

Le MC2 revêtu NiCoCrAlYTa et le MC2 revêtu NiCoCrAlYTa modifié au platine sont soumis à deux types d'essais sur les bancs brûleurs de TURBOMECA :

- Essais cycles standard isothermes à 900°C, 1000°C et 1100°C sur le banc 3 zones.
- Essais cycle complexe combinant la corrosion à 900°C et l'oxydation pour des températures supérieures à 950°C. Ces cycles complexes sont effectués sur le banc 1 zone et sont représentatifs des conditions environnementales en service.

L'aspect cyclique de l'essai associé à chacun des paliers haute température décrit ci-dessus un refroidissement et un palier à basse température qui favorise l'écaillage des couches d'oxydes ou des dépôts corrodants.

Les trois épaisseurs du revêtement (30, 70, 110 μ m) sont testées afin d'évaluer le degré de protection du revêtement et l'influence de son épaisseur sur la durée de vie du matériau (notion de réservoir et zone d'interdiffusion). Deux éprouvettes identiques (échantillon et contre-échantillon) sont utilisées pour chacune des conditions afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

III.4.1 Essais banc trois zones

III.4.1.a Matrice d'essais

36 échantillons sont testés simultanément dans le banc, soit 12 échantillons par zone. Les températures pour chacune des zones ont été définies à 900°C, 1000°C et 1100°C, favorisant ainsi une dégradation par corrosion (900°C) ou par oxydation (1000°C, 1100°C) en atmosphère de gaz de combustion (mélange kérosène/air et brouillard salin, voir Chapitre II).

Les cycles thermiques sont définis par un maintien de 1h en température, suivi de 15 min de refroidissement (Figure III-35). La température minimale atteinte indiquée par le thermocouple disposé sur le mandrin porte-échantillons est de 250°C, mais la température réellement atteinte par les éprouvettes de 1mm d'épaisseur se situe en dessous de 100°C (vérification faite à l'aide d'un thermocouple mobile porté sur les éprouvettes).

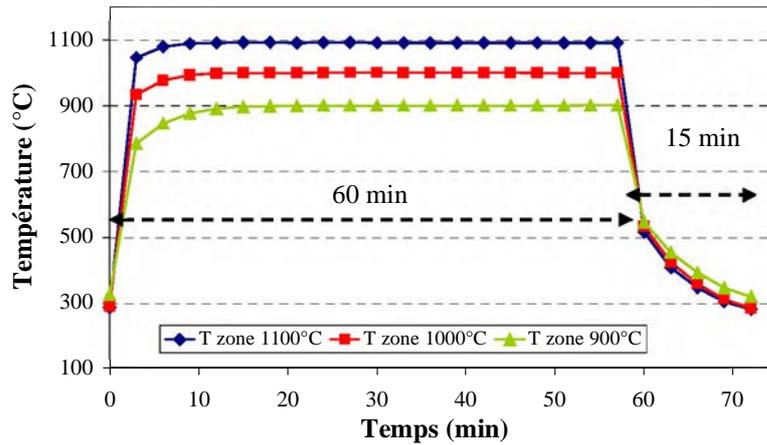


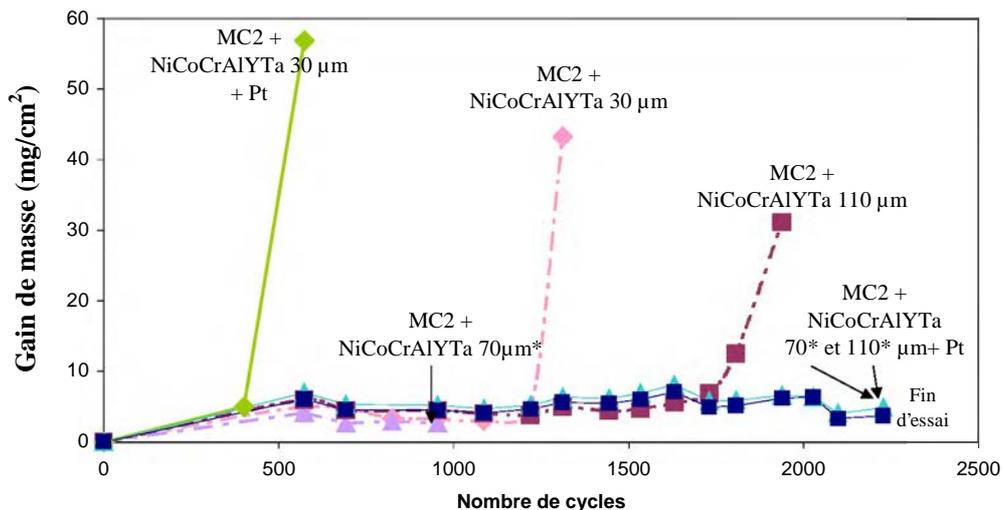
Figure III-35. : Températures mesurées sur le banc 3 zones lors d'un cycle

Les éprouvettes sont retirées après 954 cycles afin de réaliser une étude comparative de la dégradation. A 900°C, les contre-échantillons ont été amenés jusqu'à une dégradation excessive qui a permis de donner une durée de vie maximale du système. A 1000°C et 1100°C, un prélèvement intermédiaire a été effectué à 573 cycles.

III.4.1.b Résultats

III.4.1.b.i Résultats obtenus à 900°C

Les éprouvettes traitées à 900°C au banc brûleur présentent des gains de masse qui indiquent une dégradation suivant un processus de corrosion. Le suivi de la prise de masse sur l'essai pour une éprouvette se décompose en effet en deux étapes (Figure III-36). La première étape est caractérisée par une prise de masse faible correspondant à l'oxydation du système. La deuxième étape se caractérise par une prise de masse soudaine et brutale indiquant la dégradation rapide et prononcée de l'éprouvette (Figure III-37). Ces deux étapes sont les périodes d'incubation et de propagation, caractéristiques de la corrosion à chaud [65].



*Éprouvette prélevée sans dégradation majeure

Figure III-36. : Prise de masse des différents systèmes revêtus lors de la corrosion à 900°C en banc brûleur

L'initiation de la dégradation des éprouvettes se fait majoritairement au niveau des coins, en sommet d'éprouvettes. Plusieurs raisons peuvent expliquer la dégradation accélérée de ces zones. Elles présentent des rapports surface/volume importants, ce qui se traduit par une consommation plus rapide des éléments protecteurs dans le revêtement. Les couches d'oxydes qui se forment sont soumises à d'importantes contraintes de croissance et à des contraintes d'origine thermique lors du cyclage des échantillons. Enfin, les revêtements subissent des contraintes d'origine thermique lors du refroidissement puisque ces zones présentent un refroidissement plus rapide. La dégradation est initiée dans ces zones par la diffusion d'éléments corrosifs vers l'intérieur du système. La propagation est ensuite rapide en comparaison avec la durée de la période d'incubation, et la dégradation est caractérisée par la formation d'épais oxydes non protecteurs en surface. L'analyse des faciès de corrosion est étudiée dans le paragraphe suivant.



Figure III-37. : Dégradation des éprouvettes corrodées à 900°C en banc brûleur

La durée de vie maximale obtenue pour chacun des systèmes est reportée dans le Tableau III-9. Deux grandes tendances peuvent être tirées de ces essais. Malgré la contre-performance de l'échantillon revêtu de NiCoCrAlYTa 30µm modifié au platine, il semble que l'épaisseur du revêtement et le platine apportent une amélioration de la résistance aux phénomènes de corrosion à 900°C, ce qui confirme les résultats obtenus par d'autres auteurs pour des revêtements MCrAlYPt [40,54,55]. La faible durée de vie de l'échantillon revêtu de NiCoCrAlYTa 30µm modifié au platine montre bien la difficulté de modéliser la phase d'incubation et les effets aléatoires de sa durée.

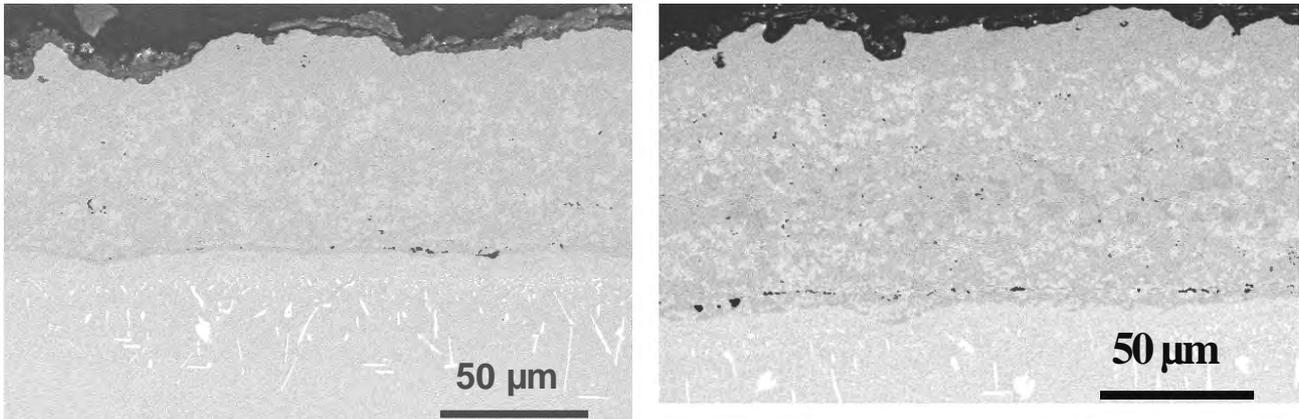
Système	NiCoCrAlYTa 30µm	NiCoCrAlYTa 70µm	NiCoCrAlYTa 110µm	NiCoCrAlYTa 30µm + Pt	NiCoCrAlYTa 70µm + Pt	NiCoCrAlYTa 110µm + Pt
DDV _{max} * (cycles)	1311	>954**	1938	573	>2227**	>2227**

*Durée De Vie maximale **Eprovette prélevée sans dégradation majeure

Tableau III-9. : Nombre de cycles maximal à 900°C pour chacun des systèmes revêtus (substrat MC2)

III.4.1.b.ii Résultats obtenus à 1000°C et 1100°C

Les résultats des essais après 954 cycles à 1000°C ne permettent pas d'établir une véritable hiérarchie dans la protection des systèmes. Les revêtements NiCoCrAlYTa et NiCoCrAlYTa modifié au Pt présentent en effet de bons comportements et une bonne résistance à l'oxydation, avec une diminution de la teneur en aluminium limitée pour les revêtements d'épaisseur 70µm (33%) et 110µm (26%) (Figure III-38). Nous analyserons donc uniquement les résultats obtenus après 954 cycles à 1100°C, dans des conditions oxydantes plus sévères.



(a) NiCoCrAlYTa 70 µm

(b) NiCoCrAlYTa 110 µm

Figure III-38. : Dégradation des éprouvettes après 954 cycles à 1000°C (MEB-BSE)

La prise de masse à 1100°C des éprouvettes confirme le bon comportement des revêtements NiCoCrAlYTa modifié au Pt qui assurent une bonne protection contre l'oxydation cyclique (Figure III-39).

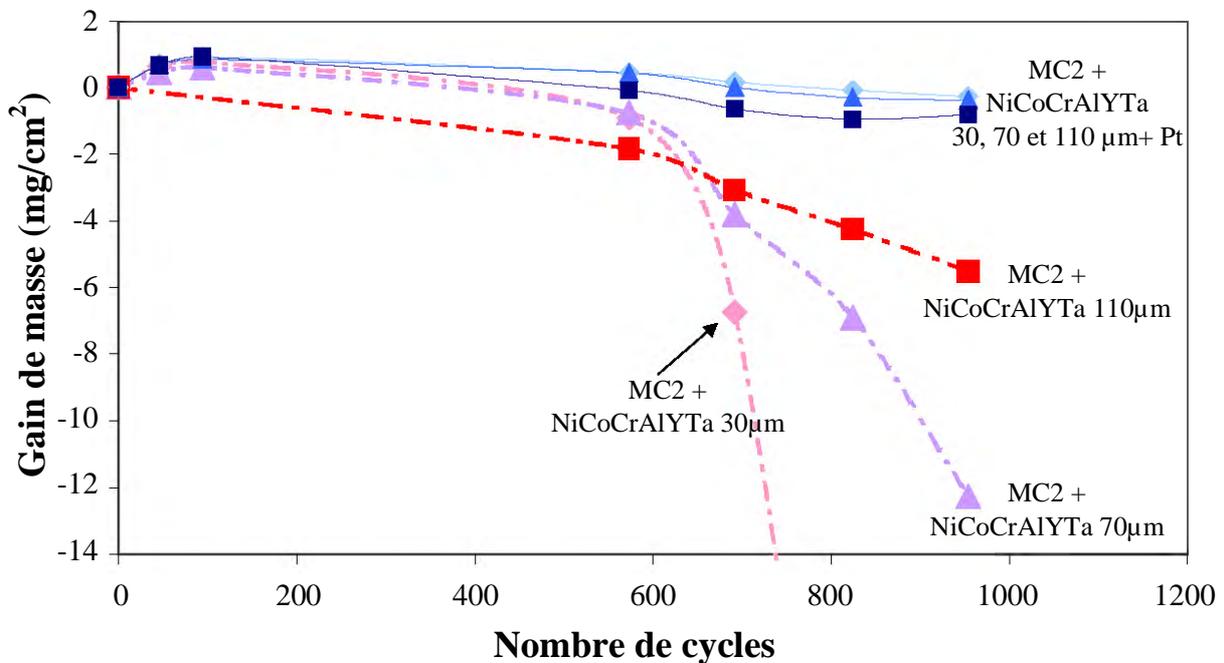


Figure III-39. : Cinétique d'oxydation cyclique à 1100°C du MC2 revêtu

Le revêtement NiCoCrAlYTa 30µm est rapidement dégradé après 600 cycles, ce qui montre bien que la faible épaisseur du revêtement est préjudiciable pour une bonne résistance à l'oxydation, pour des durées d'essais supérieures à 500 cycles à 1100°C. Les revêtements NiCoCrAlYTa 70 et 110µm présentent une dégradation moins prononcée mais supérieure à celle observée pour les trois revêtements NiCoCrAlYTa modifiés au Pt. Le platine apporte une amélioration considérable dans des conditions d'oxydation cyclique. Les éprouvettes revêtues NiCoCrAlYTa modifié au Pt ne présentent pas de dégradation notable après 954 cycles. L'influence du platine sur le comportement des revêtements NiCoCrAlYTa en oxydation et en corrosion est étudiée dans un paragraphe spécifique (III.4.3.)

III.4.2 Essais banc 1 zone

III.4.2.a Cycles thermiques complexes

Le cycle global utilisé pour ce moyen d'essai associe aux températures de régime croisière (900°C) des passages à 1000°C (début de cycle) et 950°C. L'objectif de cet essai est de soumettre les éprouvettes à un régime de corrosion sévère accéléré par les montées en température et les passages dans des régimes oxydants (1000°C, 5min). Ce cycle simule au mieux les conditions rencontrées lors de l'utilisation en service des turbines à gaz [92].

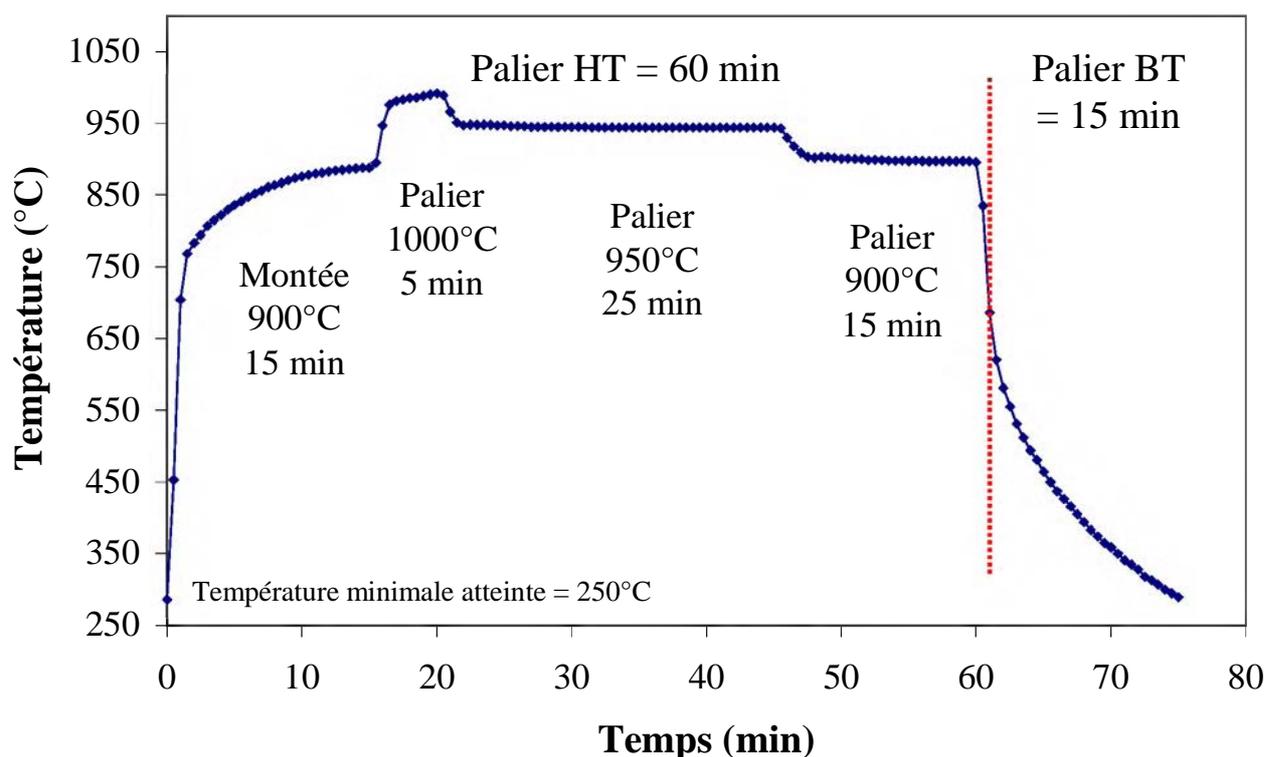


Figure III-40. : Cycle thermique complexe – banc brûleur 1 zone

III.4.2.b Résultats

6 éprouvettes (1 éprouvette par système) ont été retirées du banc 1 zone après 945 cycles pour permettre une comparaison des états de dégradation entre les différents systèmes. Les éprouvettes ne présentent pas de dégradations superficielles et étendues de corrosion. On remarque cependant l'initiation de piqûres sur le sommet d'éprouvettes ou sur les cotés. Les 6 contre-échantillons ont été retirés au fur et à mesure de leur dégradation, ce qui a permis de donner une durée de vie maximale à chacun des systèmes (Figure III-41). Le système NiCoCrAlYTa (70 μ m)+Pt sur MC2 présentait une dégradation limitée après 2044 cycles (fin de l'essai). Les éprouvettes sont dégradées par des phénomènes de corrosion initiés en sommet d'éprouvette, dans les coins ou les arêtes des échantillons. Le critère de fin de vie correspondant à la durée de vie maximale est un critère visuel basé sur la dégradation des éprouvettes. La période de propagation est en effet très rapide en comparaison avec la période d'initiation, qui constitue 95% de la vie de l'éprouvette.

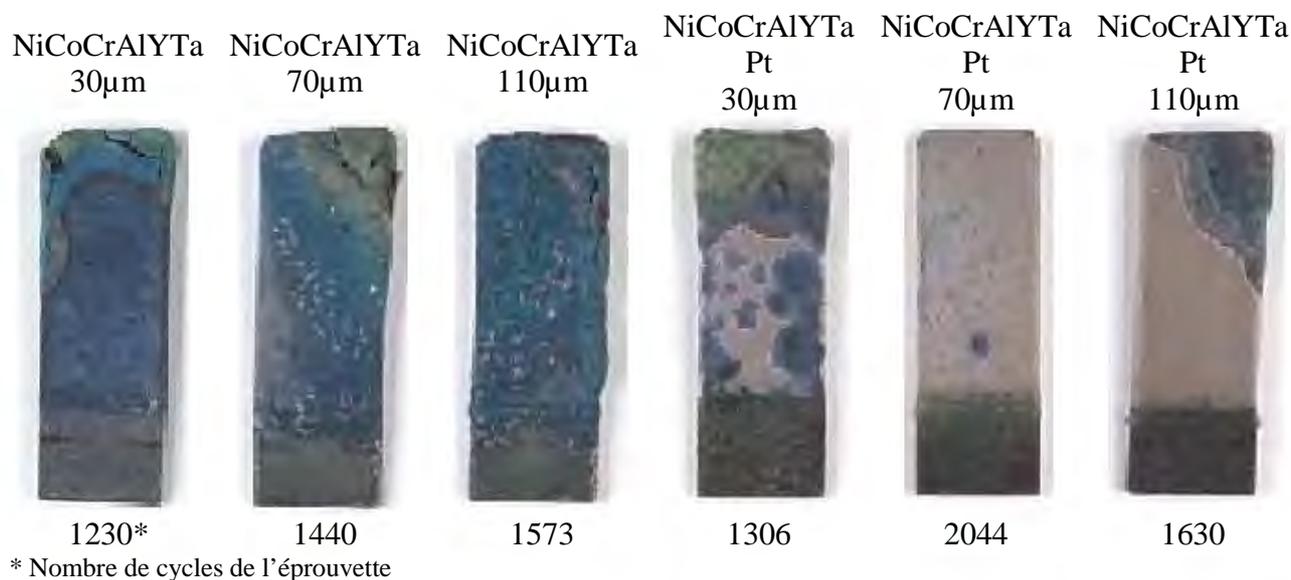


Figure III-41. : Dégradation et nombre de cycles des éprouvettes après essai au banc 1 zone

La faible épaisseur du revêtement semble être favorable à une initiation précoce de piqûres de corrosion puisque les éprouvettes revêtues NiCoCrAlYTa 30 μ m (avec ou sans platine) présentent les durée de vie les plus faibles. Comme dans le cas précédent, le platine apporte une amélioration de la résistance à la dégradation par les mécanismes de corrosion, à isoépaisseur de revêtement. On peut également noter que le revêtement NiCoCrAlYTa 110 μ m+Pt présente une durée de vie plus faible que le revêtement de 70 μ m modifié au Pt.

III.4.2.c Mécanismes de dégradation par corrosion de type I

III.4.2.c.i Dégradation du revêtement NiCoCrAlYTa

L'analyse des échantillons après essai au banc brûleur révèle que la microstructure du revêtement a subi d'importantes modifications (Figure III-42).

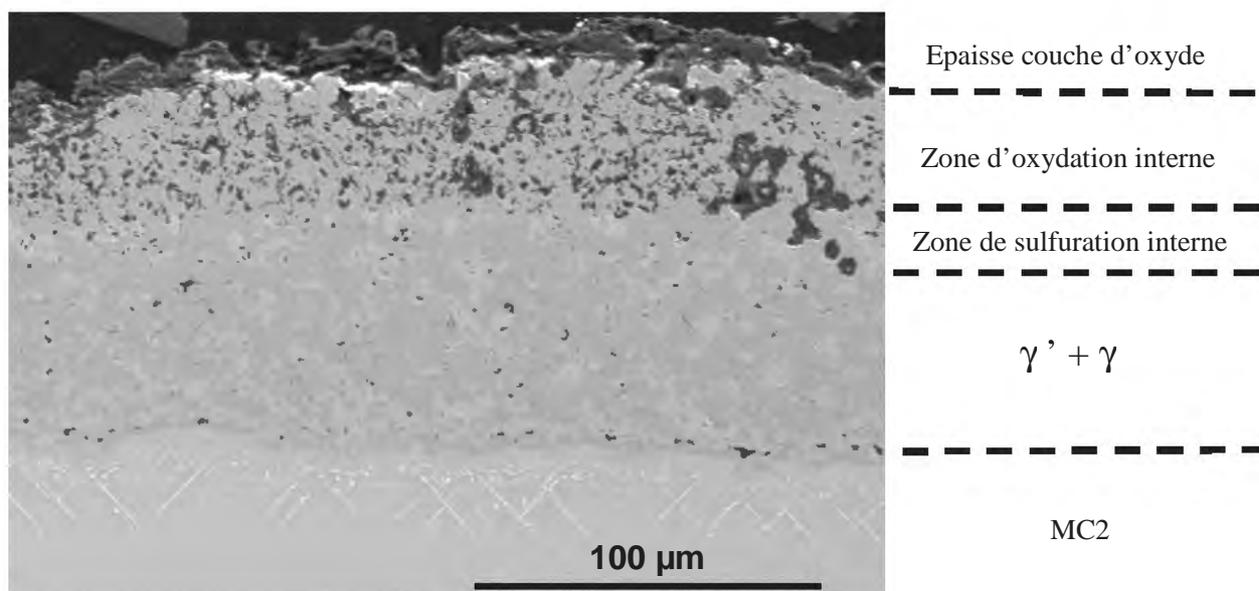


Figure III-42. : Microstructure d'un revêtement NiCoCrAlYTa (110μm) après 945 cycles au banc 1 zone (MEB-BSE)

Une zone dégradée du revêtement révèle trois parties distinctes :

- Une couche d'oxyde épaisse et non protectrice, constituée d'une couche d'alumine (Al_2O_3) discontinue dans la partie inférieure, et d'une couche d'oxyde mixte contenant du Ni, du Cr, et de l'Al dans la zone supérieure,
- Une zone d'oxydation interne dans la partie supérieure du revêtement avec un front de corrosion interne (Figure III-43). Ce front de corrosion est constitué d'une nitruration interne (AlN) au-dessus de sulfures riches en yttrium, analysés par EDS,
- Une zone peu dégradée biphasée γ/γ'' , identique à celle que l'on peut observer lors d'un essai d'oxydation.

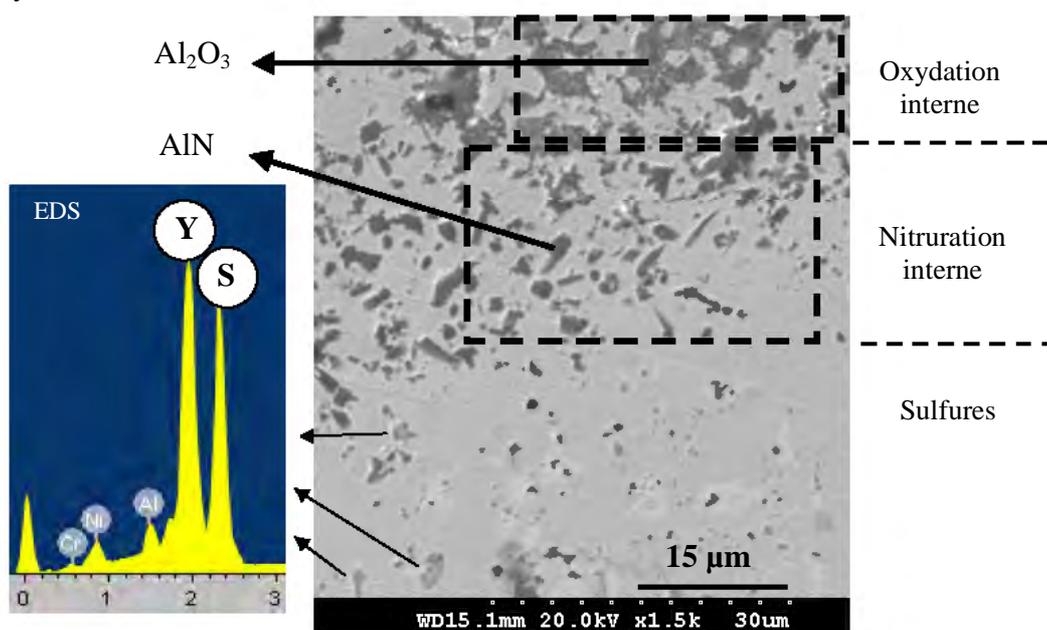


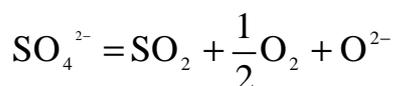
Figure III-43. : Microstructure du front de corrosion interne (revêtement NiCoCrAlYTa) après 945 cycles dans le banc 1 zone (MEB-BSE)

Cette microstructure est typiquement celle observée lors de la dégradation des échantillons par des phénomènes de corrosion de type I [60,66], où la couche d'oxyde protectrice est dissoute par les sels fondus de type Na₂SO₄. Ces sulfates proviennent d'une réaction entre le sodium du sel NaCl (injecté par l'intermédiaire du brouillard salin) et le soufre S provenant du fuel [168] :

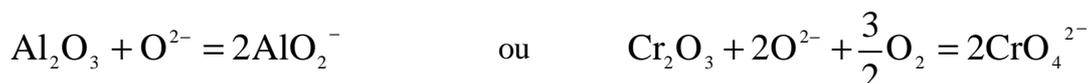


La corrosion par les sulfates a lieu dans un domaine de température où Na₂SO₄ est liquide. Le point de fusion de Na₂SO₄ est 884°C à pression ambiante, mais l'eutectique Na₂SO₄-NaCl est liquide à 630°C.

La croissance des couches d'oxydes pendant la période d'incubation entraîne une diminution de la pression partielle d'oxygène à l'interface oxyde/sel. Les ions sulfates sont alors partiellement dissociés suivant la réaction :



Le fluxage basique des oxydes normalement protecteurs (Al₂O₃, Cr₂O₃) se traduit par la formation d'anions solubles dans le sel fondu par réaction avec les anions O²⁻ formés :



Cette réaction est entretenue par la reprecipitation d'alumine ou d'oxyde de chrome poreux près de la surface du sel où l'activité des ions est plus faible.

La diffusion dans ces produits mixtes (oxydes poreux, sels fondus) étant rapide, leur effet protecteur est très limité et la vitesse de corrosion devient très élevée avec la pénétration des éléments S, O, et N vers l'intérieur du système (étape de propagation). L'oxydation, la nitruration et la sulfuration interne résultent donc de la présence d'une couche d'oxyde non adhérente et peu protectrice. L'augmentation de la teneur en chrome (au minimum 15 à 20%mas. pour la résistance contre la corrosion de type I [52]) peut améliorer la capacité des matériaux à reformer des couches rapidement et donc limiter la pénétration des espèces corrosives. L'oxyde de chrome Cr₂O₃ agit comme un « tampon » sur les mécanismes de flux basique, bien que Cr₂O₃ soit soluble dans Na₂SO₄ liquide, en diminuant la solubilité de Al₂O₃ dans Na₂SO₄ et en offrant une meilleure résistance à la dissolution basique que Al₂O₃ [169]. La présence d'une teneur suffisante en chrome retarde donc l'étape de propagation du fluxage basique.

III.4.2.c.ii Dégradation du superalliage monocristallin MC2 revêtu NiCoCrAlYTa

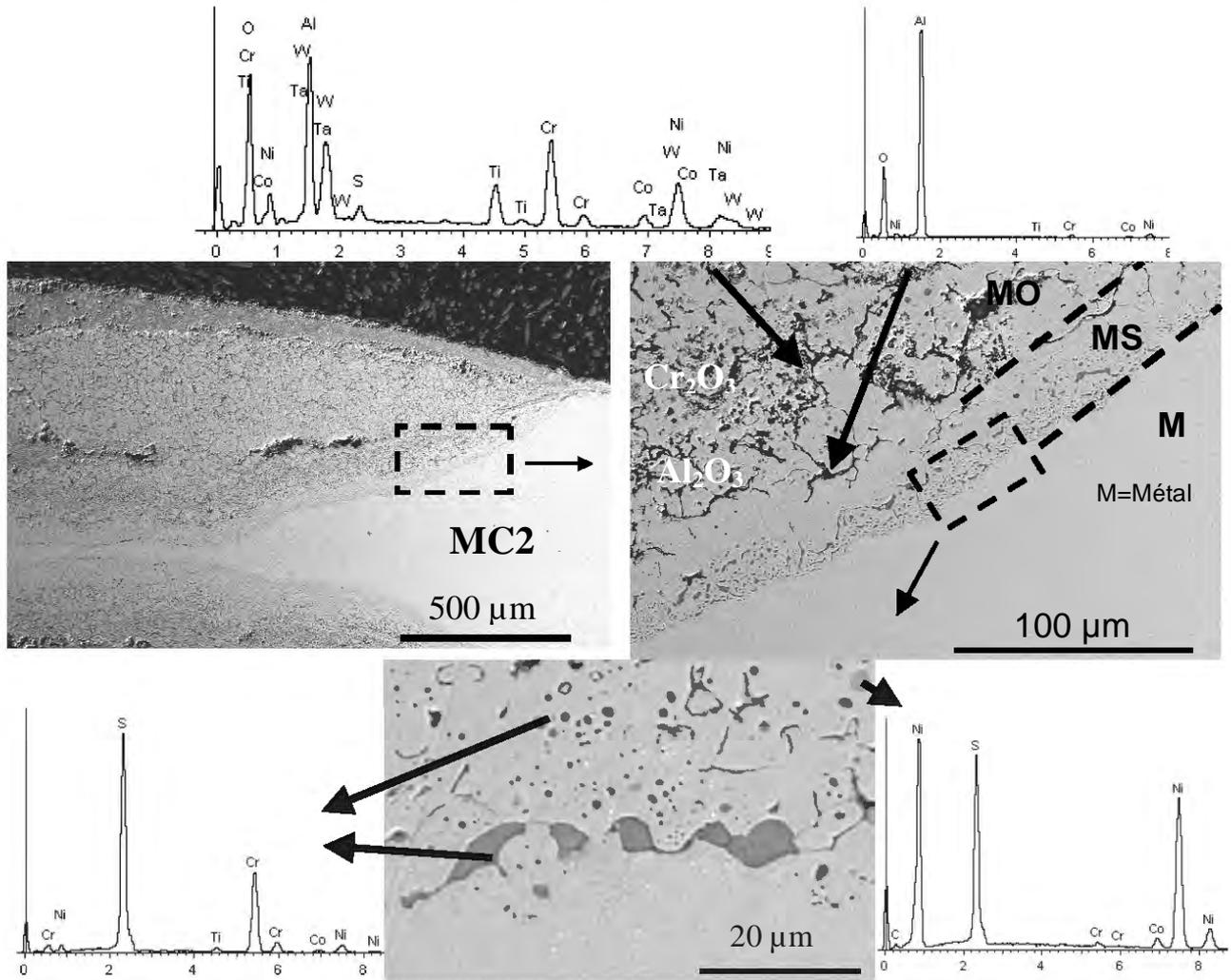


Figure III-44. : Front de corrosion interne dans le substrat MC2

Lorsque la corrosion a dégradé le revêtement, la propagation se fait rapidement dans le substrat. Le soufre diffuse dans la matrice métallique et forme des sulfures avec les éléments les plus réactifs. L'étude de la stabilité thermodynamique des espèces soufrées montre que l'aluminium et le chrome sont les éléments chimiques du superalliage les plus réactifs avec le soufre. Les diagrammes de stabilité des phases à 900°C des systèmes Al-O-S et Cr-O-S sont donnés dans la Figure III-45. Cependant, le front de corrosion (interface MC2/MS) est caractérisé par la présence de sulfures de chrome (CrS) et de nickel (Ni₃S₂), mais par l'absence de sulfures d'aluminium (Al₂S₃) et d'oxydation interne (Figure III-44). L'analyse de la composition chimique de la matrice métallique dans la zone soufrée (MS) révèle que la teneur en chrome est fortement diminuée, voire nulle, alors que la teneur en aluminium est inchangée.

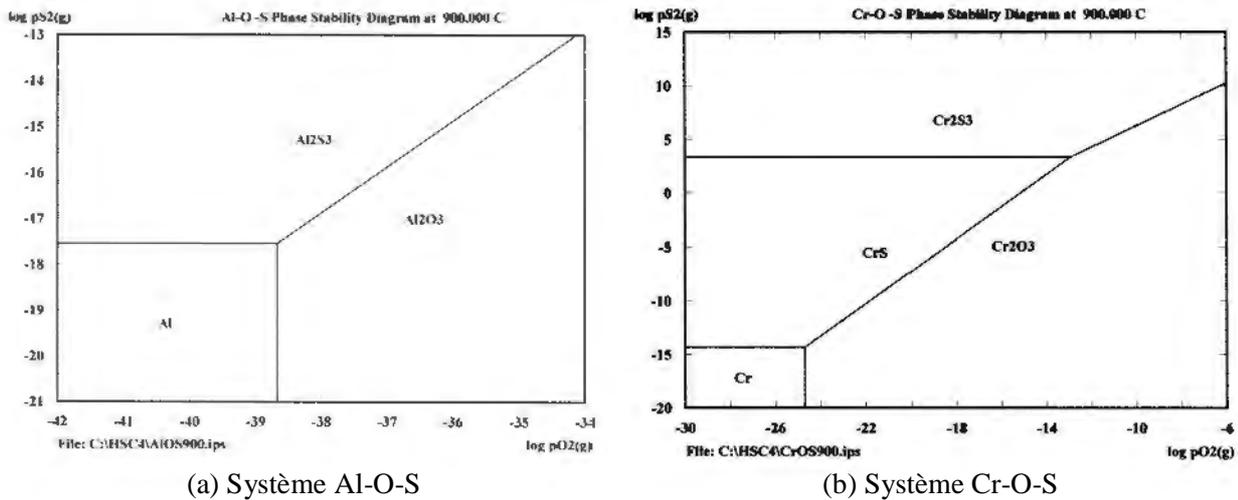


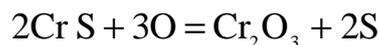
Figure III-45. : Diagramme de stabilité des phases des systèmes Al-O-S et Cr-O-S à 900°C [170]

Bien que Al_2S_3 soit plus stable thermodynamiquement que CrS , l'existence de l'espèce dépend aussi de l'activité des éléments et des produits de solubilité des réactions. Han et Young [171] ont étudié l'oxydation et la nitruration simultanées d'un alliage Ni-Cr-Al. La distribution des précipités formés en interne est complexe, avec plusieurs espèces présentes (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , AlN , Cr_2N). Les auteurs arrivent à remonter au profil de précipitation interne en tenant compte du produit de solubilité des réactions. Les réactions rentrant en jeu dans notre cas sont les suivantes :



A $T=900^\circ C$, le calcul du produit de solubilité donne $K_{(900^\circ C)}=1.41 \cdot 10^{-5}$ [170]. Avec les données dont nous disposons, nous pouvons montrer que Al_2S_3 est instable par rapport à CrS si l'activité de l'aluminium $a_{Al} < 3.75 \times 10^{-3} a_{Cr}^{3/2}$

La formation de ces sulfures entraîne un appauvrissement de la teneur en chrome en solution dans l'alliage, qui devient de plus en plus sensible à la corrosion à chaud. L'avancée du front de corrosion se produit ensuite par la transformation des espèces métalliques soufrées en espèces oxydées plus stables thermodynamiquement (lorsque la pression partielle d'oxygène augmente) suivant la réaction :



Le soufre est relâché et pénètre plus profondément dans le substrat, formant à nouveau des sulfures de chrome. La cinétique d'oxydation interne avec deux oxydants a été quantifiée par Meijering [172]. Elle se traduit par une cinétique de propagation toujours parabolique, mais plus rapide qu'avec un seul oxydant. La vitesse de propagation est telle que le substrat reste en partie non dégradée, mais avec de très faibles teneurs en aluminium et en chrome. Les analyses EDS révèlent que la teneur en aluminium dans la partie oxydée du superalliage est inférieure à 1% massique.

III.4.3 Influence du platine

Nous allons étudier dans cette partie l'influence du platine sur l'amélioration de la résistance du système aux phénomènes d'oxydation et de corrosion de type I.

III.4.3.a Formation des couches d'oxydes

Après 954 cycles à 1100°C (banc brûleur 3 zones), l'échantillon revêtu NiCoCrAlYTa modifié au platine présente une couche d'alumine fine et dense ($2.9 \pm 0.4 \mu\text{m}$). Le revêtement NiCoCrAlYTa présente lui une couche d'oxyde plus épaisse et mixte {alumine-spinelle}. On notera l'interface revêtement/couche d'oxyde plus lisse sur le système NiCoCrAlYTa+Pt/MC2 (Figure III-46b). Le platine favorise la formation d'une couche fine, dense, adhérente et donc protectrice d'alumine, conformément à ce qui est observé par certains auteurs sur les revêtements aluminures de platine [57,173] ou sur un NiCoCrAlY+Pt par Quadakkers et al. [174] en oxydation cyclique à 1000°C. La consommation en aluminium par écaillage et réoxydation est alors plus lente et la formation d'oxydes de type spinelle retardée. Après 954 cycles à 1100°C (Figure III-46c,d), les résultats sont identiques. L'échantillon revêtu NiCoCrAlYTa modifié au platine présente une couche d'alumine plus fine ($3.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$) et adhérente contre une couche plus épaisse ($4.7 \pm 1 \mu\text{m}$) et mixte {alumine-spinelle} pour le revêtement NiCoCrAlYTa.

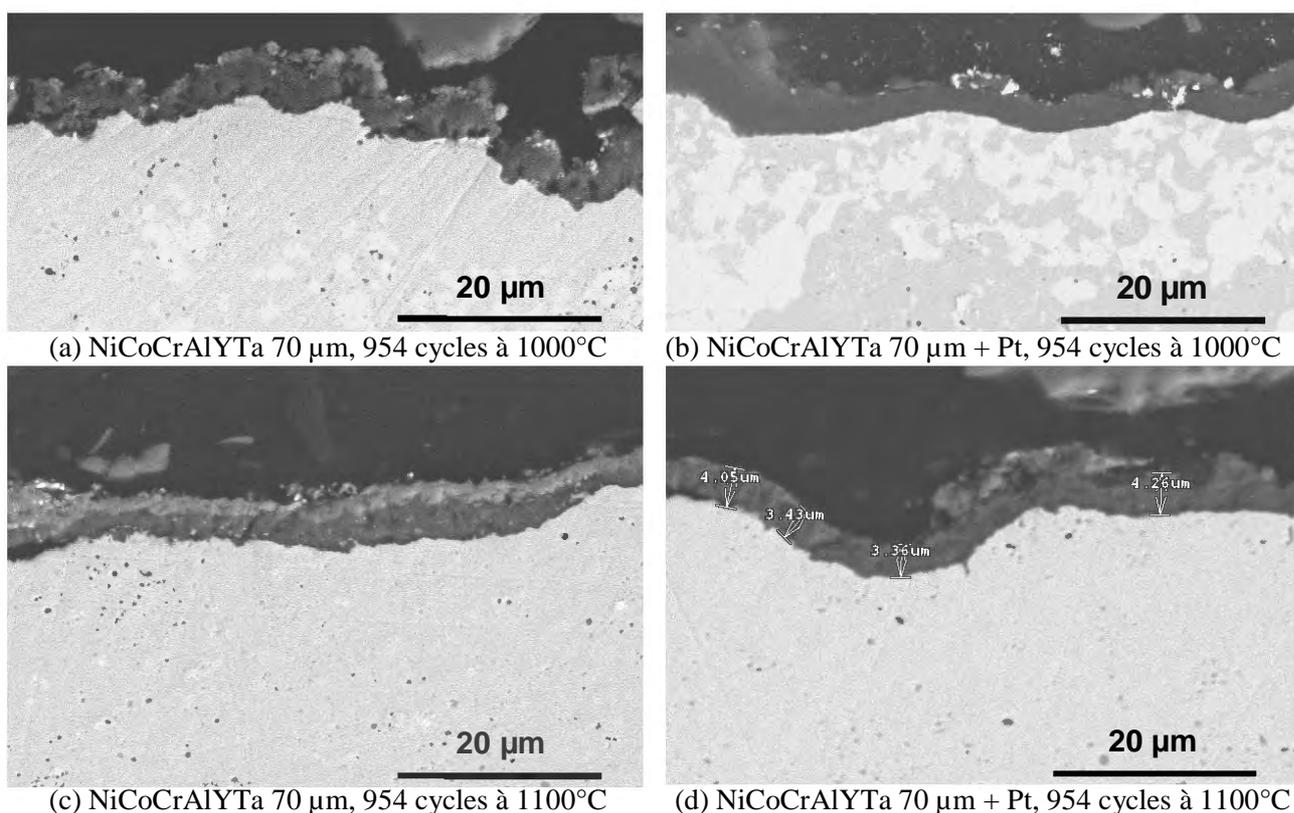


Figure III-46. : Influence du platine sur l'épaisseur et la morphologie de la couche d'oxyde (MEB-BSE)

III.4.3.b Réservoir en aluminium

L'enrichissement en aluminium de la zone externe du revêtement NiCoCrAlYTaNi modifié au platine est bien visible sur la Figure III-47. Le profil de concentration obtenu sur un revêtement NiCoCrAlYTaNi (sans platine) donne une déplétion en aluminium vers les parties externes du revêtement. Le profil de concentration obtenu pour le revêtement NiCoCrAlYTaNi+Pt est différent, avec une diminution de la teneur en aluminium au centre du revêtement. Le platine favorise donc la formation d'un réservoir en aluminium dans la partie supérieure du revêtement en comparaison avec le NiCoCrAlYTaNi sans platine.

Selon l'étude de Gleeson et al. [59,175] sur des revêtements de microstructures $\gamma'+\gamma$, la présence de platine diminue l'activité chimique de l'aluminium dans les phases γ et γ' et favorise la diffusion de l'aluminium depuis le centre du revêtement vers la partie externe plus riche en platine.

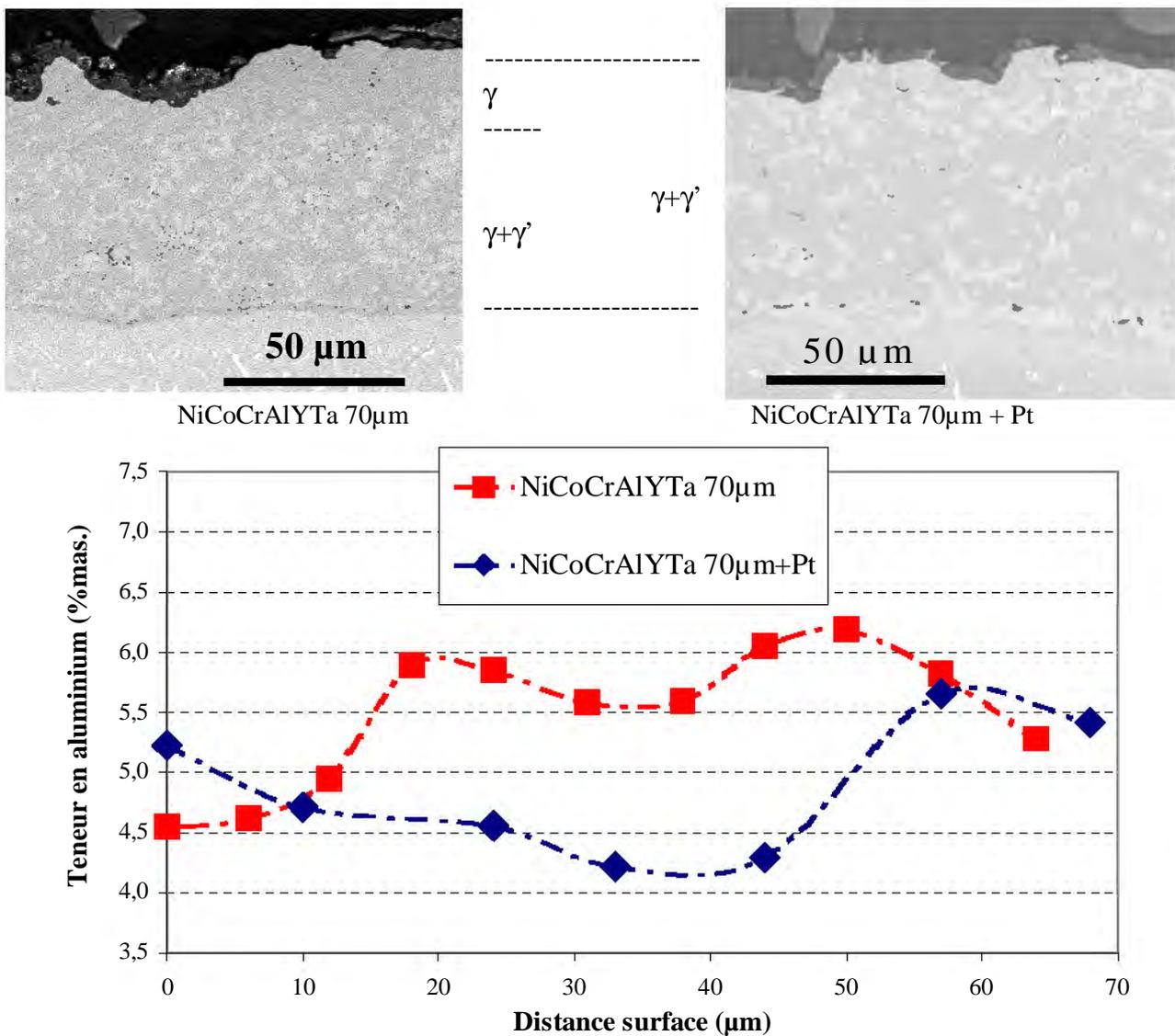


Figure III-47. : Influence du platine sur le profil de diffusion de l'aluminium après 954 cycles à 1000°C

III.4.3.c Epaisseur de zones d'interdiffusion

Après 954 cycles à 1100°C, une couche monophasée γ sépare le revêtement NiCoCrAlYTa du superalliage MC2. Son épaisseur est de l'ordre de $37\pm 1\mu\text{m}$. La frontière entre le superalliage et la couche monophasée est très nette et les particules de phase γ' ont coalescé de manière significative dans le superalliage aux abords de la zone monophasée. Au contraire, la zone monophasée γ sur l'échantillon modifié au platine présente une épaisseur de $11\pm 1\mu\text{m}$, beaucoup plus faible. Le platine limite donc la consommation en aluminium du système et maintient une teneur élevée en éléments protecteurs, conformément aux études de Gleeson et al. [176]. Il évite également la formation d'une zone monophasée γ à faible tenue mécanique.

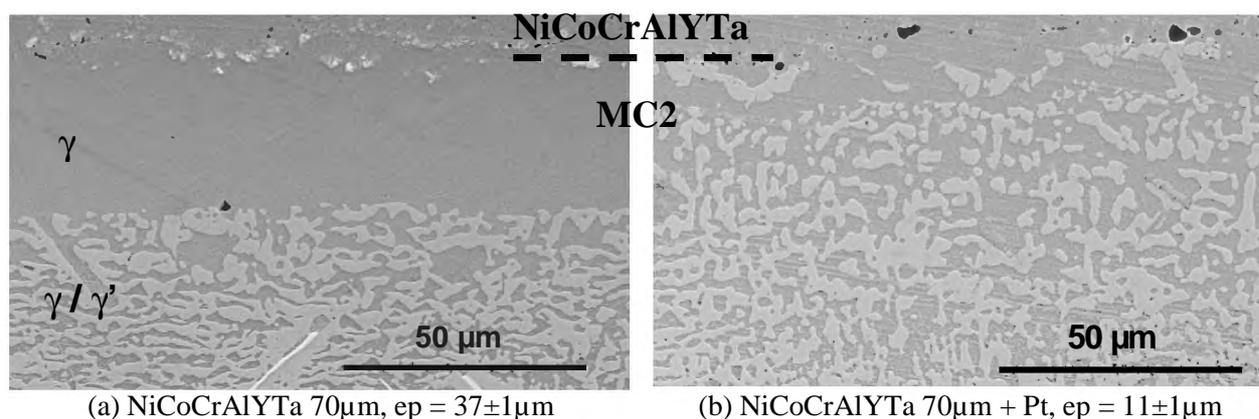


Figure III-48. : Influence du platine sur l'épaisseur de la zone de déplétion après 954 cycles à 1100°C (MEB-BSE)

III.4.3.d Dégradation par oxydation et corrosion

Après 954 cycles à 1100°C, le revêtement NiCoCrAlYTa présente une dégradation importante dans les zones à faible rayon de courbure, fortement sollicitées lors des cyclages thermiques (Figure III-49). L'amélioration de l'adhérence des couches d'oxydes par le platine lors de l'utilisation en cyclage thermique favorise la résistance à l'oxydation interne du revêtement NiCoCrAlYTa +Pt.

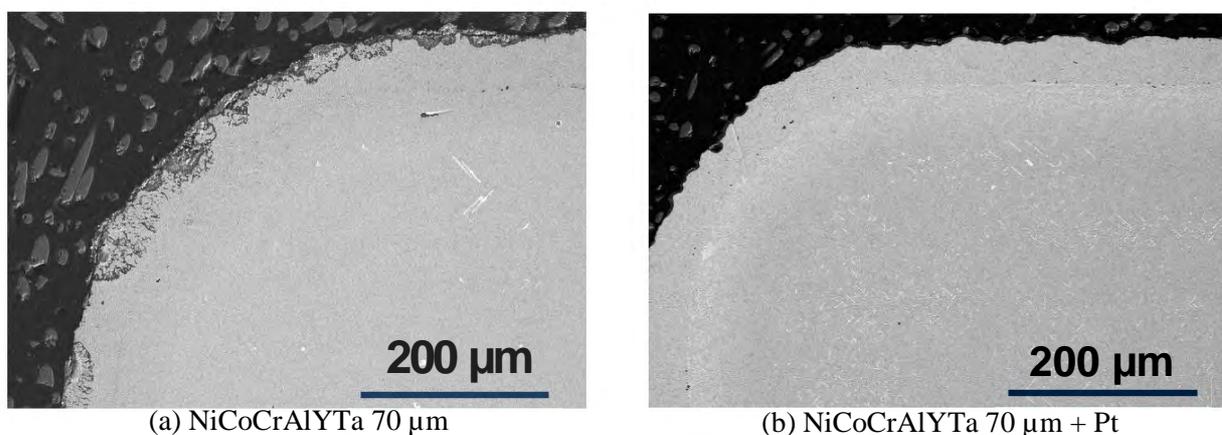


Figure III-49. : Influence du platine sur la dégradation du revêtement après 954 cycles à 1100°C

Après 945 cycles au banc 1 zone, le revêtement sans platine présente de nombreuses piqûres de corrosion à l'intérieur du revêtement (Figure III-42). L'éprouvette revêtue NiCoCrAlYTaNi modifiée au platine est majoritairement non dégradée avec quelques rares zones où on note la présence de sulfures de chrome et d'yttrium dans le revêtement. En favorisant la formation d'une couche fine et adhérente, le platine améliore la résistance aux piqûres, phénomène déjà observé par Tatlock et Hurd [177] sur des superalliages modifiés au platine. Après 945 cycles, la fin de la période d'incubation n'est pas atteinte pour le revêtement modifié au platine, contrairement à l'échantillon revêtu NiCoCrAlYTaNi où de larges piqûres de corrosion sont visibles, certaines ayant déjà atteint le substrat. Le platine semble donc améliorer la résistance de l'alumine à la dissolution basique et/ou à l'écaillage lors du cyclage thermique, limitant ainsi la pénétration du soufre dans le revêtement.

III.4.3.e Influence sur la propagation du front de corrosion

L'analyse de deux éprouvettes en MC2 en fin de durée de vie (NiCoCrAlYTaNi 30µm/MC2, 1230cycles ; NiCoCrAlYTaNi 30µm+Pt/MC2, 1306 cycles) (Figure III-41) après essai au banc 1 zone permet de comparer la propagation du front de corrosion à l'intérieur du substrat. La présence de platine dans la partie supérieure du revêtement va modifier la morphologie des faciès de corrosion à l'intérieur du substrat (Figure III-50). La propagation du front de corrosion dans le MC2 revêtu NiCoCrAlYTaNi a été expliquée précédemment. On y retrouve les trois zones : oxydation interne, sulfuration interne et substrat (Figure III-44 et Figure III-50c).

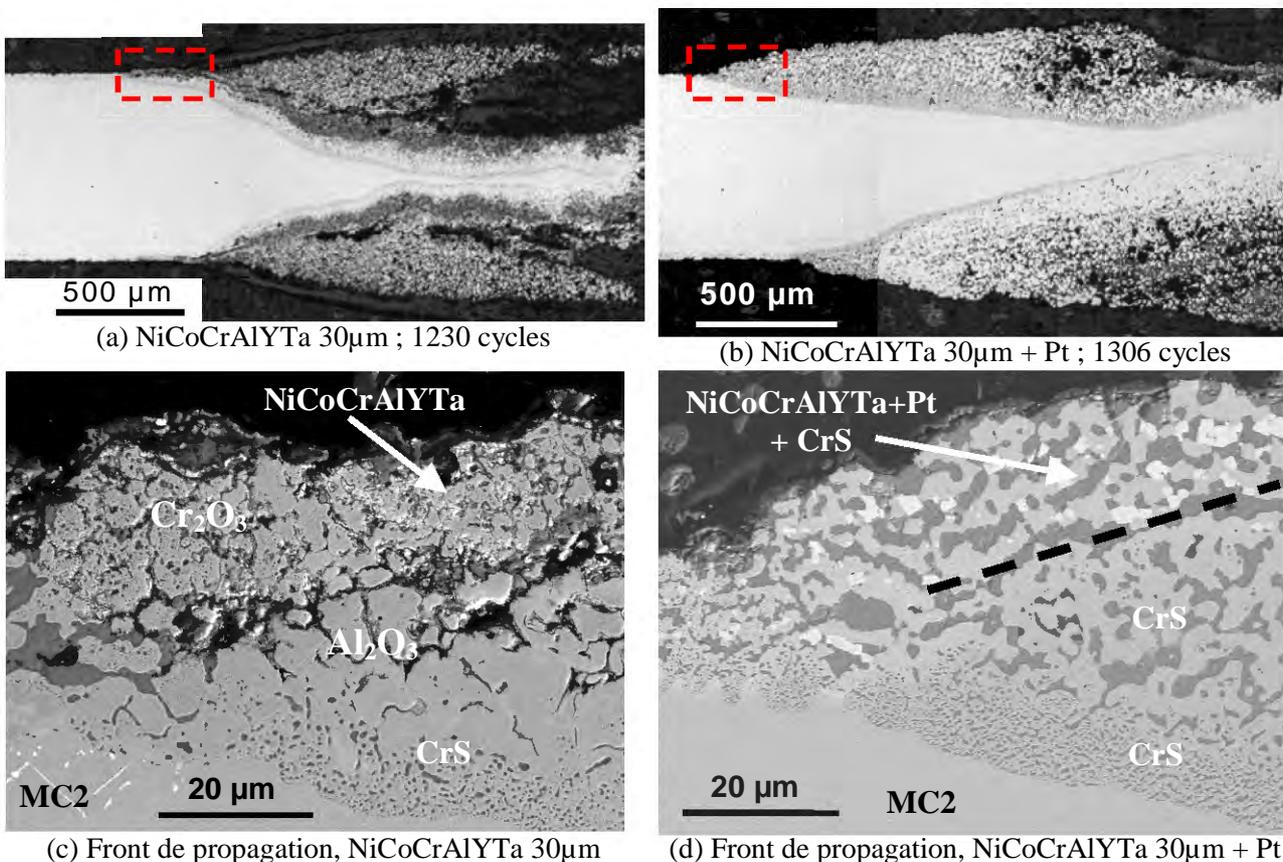


Figure III-50. : Influence du platine sur la morphologie de la corrosion interne du revêtement NiCoCrAlYTaNi et NiCoCrAlYTaNi+Pt (MEB-BSE)

Les faciès de dégradation d'un système NiCoCrAlYT_a 30µm+Pt/MC2 (Figure III-50d) montrent l'absence complète d'oxygène dans la zone corrodée proche du front de propagation, et la seule présence de très nombreux sulfures de chrome et de nickel (Figure III-51). On retrouve des zones d'oxydation interne dans les zones très fortement dégradées, loin de la zone de propagation, contrairement à ce qui est observé pour le NiCoCrAlYT_a/MC2 où la pénétration d'oxygène est concomitante à celle de soufre. La pénétration d'oxygène semble effective uniquement lorsque la totalité du revêtement s'est écaillée suite au cyclage thermique et à la dégradation interne.

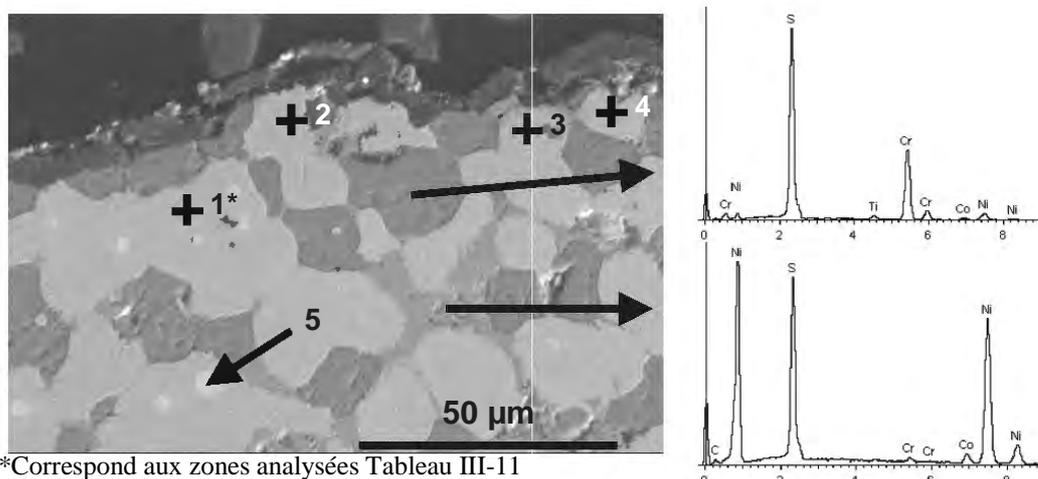


Figure III-51. : Morphologie de la dégradation du revêtement NiCoCrAlYT_a+Pt (30µm) après 1306 cycles en banc brûleur (banc 1 zone) (MEB-BSE)

Selon Gleeson [59], le platine diminue la solubilité de l'oxygène dans la phase γ , favorisant ainsi l'oxydation sélective de l'aluminium. Il apparaît clair dans les analyses effectuées (Tableau III-10) que la formation des couches d'oxyde est limitée à la surface de l'échantillon. Le Pt favorise le maintien d'un réservoir en aluminium en surface ce qui permet la formation sélective de Al_2O_3 .

Analyse*	O	Al	S	Cr	Co	Ni	Ta	Pt	Phase
1	0.8	2.5	0.5	0.8	6.7	74.2	3.1	11.4	γ
2	0.6	2.1	0.7	1.1	6.3	75.2	4.0	10.1	γ
3	0.2	2.1	1.0	1.3	7.3	73.4	3.7	10.9	γ
4	0.0	2.6	0.9	0.8	6.7	76.4	2.6	10.3	γ
5	0.5	5.4	0.5	0.3	1.6	54.5	14.3	22.9	γ'

* Les zones analysées sont indiquées sur la Figure III-50

Tableau III-10. : Analyses EDS des zones proches de la surface après 1306 cycles au banc 1 zone (Compositions massiques)

Le platine empêche donc la pénétration d'oxygène dans le revêtement et dans le substrat, évitant ainsi l'oxydation des sulfures. En comparant avec les mécanismes détaillés dans le paragraphe III.4.2.c.ii, l'avancée du front de corrosion se fait dans ce cas là par la seule pénétration du soufre dans le substrat et non par la transformation des espèces soufrées (CrS) en espèces oxydées (Cr₂O₃). La comparaison des deux vues d'ensemble de dégradation (Figure III-50a,b) permet de bien se rendre compte de la pénétration limitée dans le substrat.

Synthèse

L'étude des systèmes en oxydation isotherme sous air laboratoire a permis de cartographier la dégradation des systèmes en fonction du couple {temps,température} et d'évaluer le pouvoir protecteur des revêtements en fonction de leur épaisseur. Le revêtement NiCoCrAlYTaN de 110µm d'épaisseur présente une résistance importante à l'oxydation isotherme dans les domaines de températures étudiés (900°C à 1100°C) grâce à son important réservoir en aluminium.

Les essais d'oxydation cycliques à 1150°C ont permis de mettre en évidence les effets du cyclage thermique sur l'écaillage des couches d'oxydes et la nécessité d'une protection du superalliage. Les cinétiques d'oxydation, calculées à partir des essais d'ATG, ont montré que le revêtement NiCoCrAlYTaN d'épaisseur 30µm s'oxydait plus vite que le revêtement d'épaisseur 70µm, en oxydation isotherme et cyclique.

L'étude des systèmes pour des conditions d'atmosphère proches de celles rencontrées en service a montré l'importance de l'épaisseur et de la composition du revêtement. La platine apporte une amélioration de la résistance à l'oxydation en améliorant la tenue de la couche d'oxyde protectrice. La platine améliore également la résistance à la corrosion de type I en limitant la propagation du front de corrosion interne.

CHAPITRE IV

ESSAIS DE FLUAGE ANISOTHERME

CHAPITRE IV : ESSAIS DE FLUAGE ANISOTHERME

Si le comportement en fluage/traction des principaux superalliages monocristallins à base de nickel est assez bien connu jusqu'à 1050°C, peu d'essais sont effectués à des températures plus élevées. De plus les résultats disponibles sont généralement obtenus dans le cas d'essais de fluage isotherme avec mise en température lente, ce qui ne reflète pas véritablement l'histoire thermique réelle du matériau. L'endommagement en fluage des pales HP lors des essais de certification se calcule suivant l'hypothèse d'un cumul linéaire de l'endommagement. Il existe très peu de résultats d'essais sur éprouvettes susceptibles de vérifier cette hypothèse, et notamment que les passages de courte durée à des températures élevées pendant les essais de certification ne modifie pas la microstructure du matériau au point de s'écarter de la règle de cumul linéaire dans le sens d'une diminution des durées de vie. A très haute température ($T > 1100^\circ\text{C}$), une évolution microstructurale rapide (dissolution des précipités γ') s'ajoute à l'endommagement progressif sous charge (coalescence orientée) et la précipitation induite par le refroidissement peut modifier la microstructure mise en place. Il est donc possible que le comportement mécanique du matériau dépende de la succession de cycles à haute température. La réalisation d'essais de fluage anisotherme, c'est à dire en condition de cyclage thermique, permet d'évaluer l'effet du cyclage sur le comportement et la durée de vie en fluage du MC2 à 1150°C. De plus, l'utilisation pour certains essais de vitesses de montée en température et de refroidissement élevées permet de s'approcher au maximum des conditions réelles de sollicitation de ces matériaux.

La caractérisation du comportement du matériau s'est faite macroscopiquement (courbes de fluage, temps et allongement à rupture) et microscopiquement (observations au microscope optique et électronique à balayage). L'objectif est de mettre en évidence des relations entre le comportement macroscopique observé pendant le fluage (en condition isotherme et de cyclage thermique) et les déformations microstructurales.

IV.1 MATRICE D'ESSAIS

Tous les essais de fluage ont été réalisés à 1150°C/80MPa sur éprouvettes parois minces. Pour les essais de fluage anisotherme, certains paramètres des cycles ont été modifiés afin d'évaluer leur influence sur la durée de vie en fluage. Ainsi les effets d'atmosphère (air synthétique, argon hydrogéné), de la durée du palier en température, des vitesses de chauffage et refroidissement ont été évalués au cours des différentes campagnes d'essai de fluage sur du MC2 non revêtu. Ces essais ont été effectués sur l'équipement MTS.

Enfin, pour une condition d'essai déterminée (durée de palier, vitesses de chauffage et de refroidissement), l'influence du revêtement NiCoCrAlYTa et NiCoCrAlYTa modifié au platine sur la durée de vie en fluage anisotherme a été expérimentée et comparée avec des essais de fluage isotherme. Plusieurs éprouvettes ont été testées afin de tenir compte de la dispersion et de pallier aux difficultés opératoires. Cette campagne a été effectuée sur le banc de fluage.

Le Tableau IV-1 regroupe l'ensemble des essais effectués à 1150°C/80 MPa sur éprouvettes parois minces MC2 en fonction des caractéristiques de l'essai, pour l'équipement MTS et le banc de fluage (BF). Les moyens d'essais et la géométrie de l'éprouvette sont détaillés dans le chapitre II. Les résultats sont analysés en détails dans les paragraphes suivants.

Moyen d'essais	Type Fluage	Atmosphère	Revêtement NiCoCrAlYTaNi	Durée palier (min)	Vitesse de chauffage*	Vitesse de fluage (10^{-4} h^{-1})	Temps à rupture (h)	A (%) [#]
MTS	Cyclique	Air	-	15	L	72.7	1.1	9.8
MTS	Cyclique	Air	-	15	L	34.8	5.5	9.6
MTS	Cyclique	ArH ₂	-	15	L	78.0	-	-
MTS	Cyclique	ArH ₂	-	15	L	120.1	2.3	11.9
MTS	Cyclique	ArH ₂	-	15	L	31.6	-	-
MTS	Cyclique	ArH ₂	-	15	L	47.3	-	-
MTS	Cyclique	Air	-	30	R	5.1	14.6	-
MTS	Cyclique	Air	-	60	R	5.4	24.9	8.1
MTS	Cyclique	Air	-	30	L	28.1	10.3	11.2
MTS	Cyclique	Air	-	60	L	20.6	16.1	16.1
BF	Isotherme	Air	-	-	R	2.0	28.7	6.3
BF	Isotherme	Air	70µm + Pt	-	R	-	32.6	8.6
BF	Isotherme	Air	70µm	-	R	1.2	31.6	>8.8
BF	Isotherme	Air	-	-	R	1.0	49.4	5.9
BF	Isotherme	Air	70µm + Pt	-	R	1.7	24.3	8.3
BF	Cyclique	Air	70µm	30	R	-	12.1	-
BF	Cyclique	Air	70µm + Pt	30	R	23.1	7.0	>8.8
BF	Cyclique	Air	70µm	30	R	23.0	11.6	9.5
BF	Cyclique	Air	70µm + Pt	30	R	13.1	16.0	11.1
BF	Cyclique	Air	-	30	R	9.8	14.4	>9.8
BF	Cyclique	Air	70µm + Pt	30	R	18.3	22.9	15.3
BF	Cyclique	Air	-	30	R	7.6	-	-

*L=lente, R=rapide ; [#] Allongement à rupture

Tableau IV-1. : Essais de fluage à 1150°C/80MPa sur le MC2

IV.2 PRESENTATION DES ESSAIS DE FLUAGE ANISOTHERME

Un essai de fluage anisotherme se distingue d'un essai de fluage classique par l'application successive de cycles thermiques jusqu'à rupture de l'éprouvette.

IV.2.1 Définition des cycles thermiques

IV.2.1.a Vitesses de chauffage et refroidissement

Deux types de cycles thermiques ont été expérimentés lors des essais de fluage anisotherme. Un cycle à vitesse dite « lente » avec des vitesses de montée et de refroidissement de l'ordre de 50°C/min. Ces vitesses ont été choisies comme référence par rapport aux essais d'ATG cyclique qui ont été effectués à 1150°C sur la thermobalance SETARAM TAG24 (chapitre III). Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont en effet limitées sur ce moyen d'essai par le système de chauffage résistif. Dans un second temps, des essais de fluage anisotherme avec des vitesses de chauffage et de refroidissement notablement plus élevées (> 200°C/min) ont été mis en place afin de se rapprocher au mieux des conditions réelles de sollicitation. Les deux types de cyclage thermique sont présentés dans la Figure IV-1 et les vitesses de chauffage et de refroidissement sont détaillées dans le Tableau IV-2.

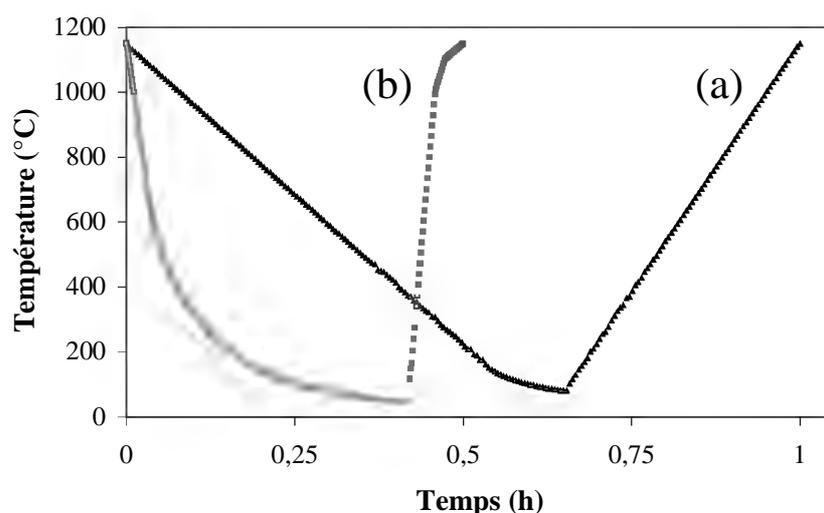


Figure IV-1. : Type de cyclage thermique : (a) vitesses lentes et (b) vitesses rapides

Type de cyclage	Rampe	Vitesse maximale (°C/min)	Vitesse moyenne (°C/min)	Durée du cycle (min)	
Vitesses lentes	Chauffage	50	-	22	60
	Refroidissement	30	-	38	
Vitesses rapides	Chauffage	380	220	5	30
	Refroidissement	220	-	25	

Tableau IV-2. : Vitesses de chauffage et de refroidissement en fonction du type de cyclage

Dans le cas du cyclage thermique à vitesses rapides, la vitesse de chauffage n'est pas linéaire entre 50°C et 1150°C mais a dû être adaptée pour permettre une régulation correcte en tenant compte des limites du four en terme de chauffage, et pour éviter le dépassement de la température de palier. La vitesse maximale de chauffage imposée entre 50°C et 1000°C est de 380°C/min (6°C/s), puis cette vitesse de chauffage est réduite (2°C/s puis 0.5°C/s) jusqu'à l'arrivée à la température de palier. La vitesse moyenne de chauffage entre 50°C et 1150°C calculée est alors de 220°C/min (Figure IV-2).

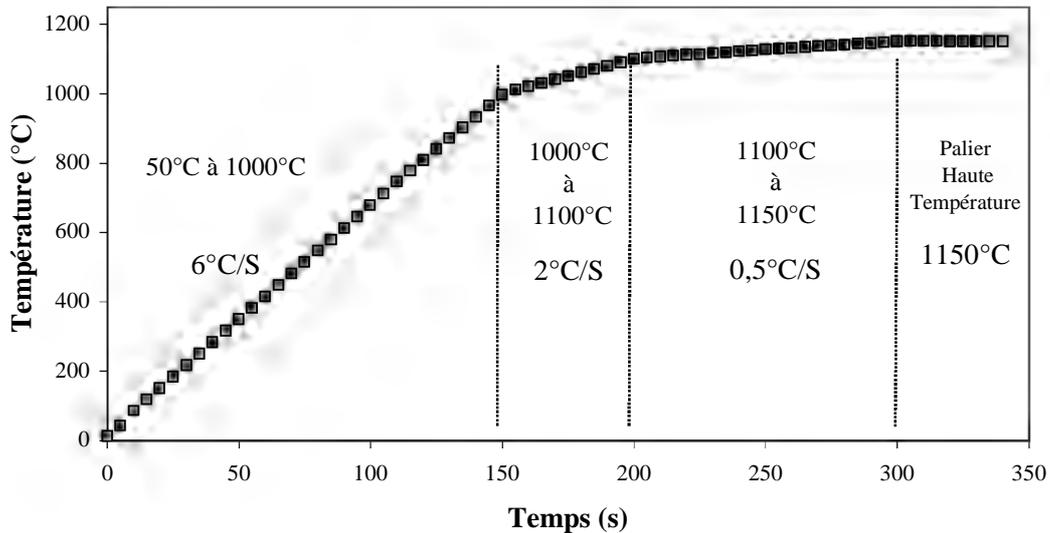


Figure IV-2. : Vitesse de chauffage – Montée rapide

La vitesse de refroidissement imposée (Vitesse lente : 30°C/min et vitesse rapide : 220°C/min) est effective jusqu'à ce que l'inertie thermique du four et des lignes d'amarrages prenne le pas sur le refroidissement imposé par les lampes, à une température d'environ 150°C pour une vitesse imposée de 30°C/min et 600°C pour la vitesse de 220°C/min (Figure IV-1). On observe alors un lent refroidissement du système grâce au système de refroidissement par circulation interne d'eau dans les parois du four.

IV.2.1.b Présentation des cycles thermiques

Un cycle est composé d'une rampe de chauffage, d'un palier à la température d'essai (1150°C) dont la durée est fixe, et d'une rampe de refroidissement. Deux enregistrements de cycles thermiques appliqués lors des essais de fluage anisotherme sont présentés dans la Figure IV-3. La température minimale atteinte lors des refroidissements est de l'ordre de 85°C pour les cycles à vitesses lentes et 50°C pour les cycles à vitesses rapides.

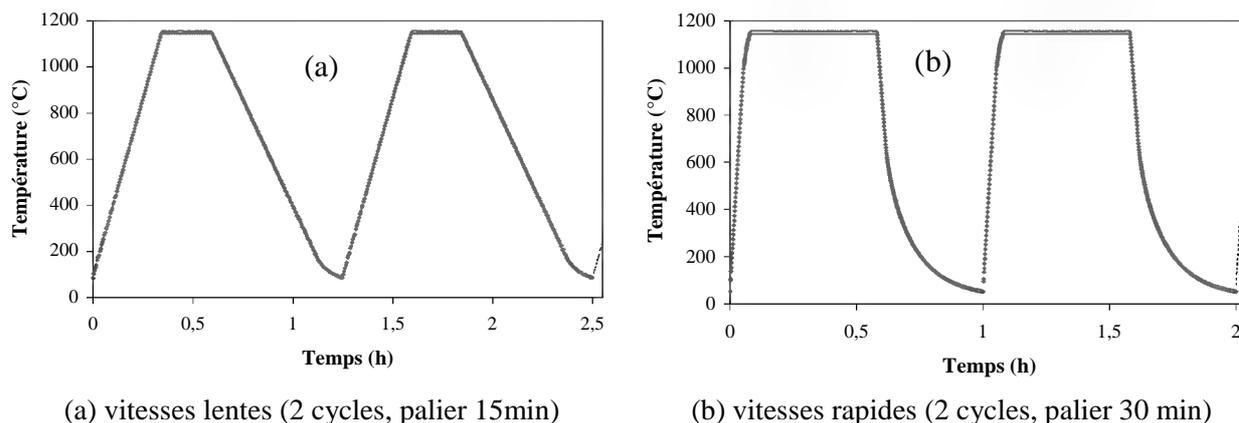


Figure IV-3. : Enregistrement des cycles thermiques

IV.2.1.c Refroidissement de fin d'essai

La fin de l'essai est marquée par la rupture de l'éprouvette et l'arrêt des lampes. S'il est suffisamment rapide, le refroidissement final peut figer la microstructure associée aux conditions de fluage haute température. La trempe microstructurale sera d'autant meilleure que la température chutera très rapidement jusqu'à une température de l'ordre de 900°C, à partir de laquelle la fraction volumique de précipités γ' n'évolue quasiment plus. La vitesse de refroidissement finale sur le banc de fluage est d'environ 15°C/s (900°C/min) jusqu'à 900°C (Figure IV-4).

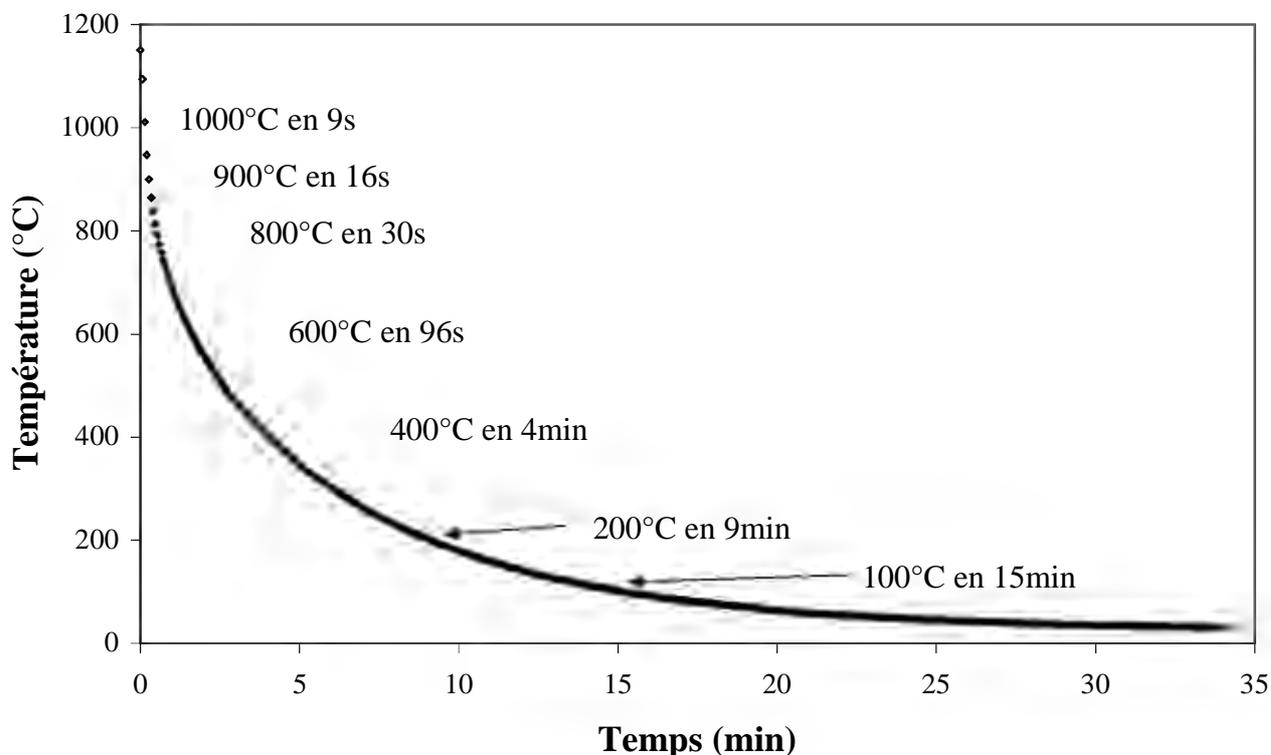


Figure IV-4. : Refroidissement de fin d'essai sur le banc de fluage

IV.2.2 Résultats des essais

IV.2.2.a Déformation obtenue sur un cycle

La charge appliquée est constante tout au long de l'essai de fluage. La déformation de l'éprouvette et les variations de température sont enregistrées tout au long de l'essai. Les courbes obtenues pour un cycle lors d'un essai de fluage anisotherme sont données en exemple dans la Figure IV-5.

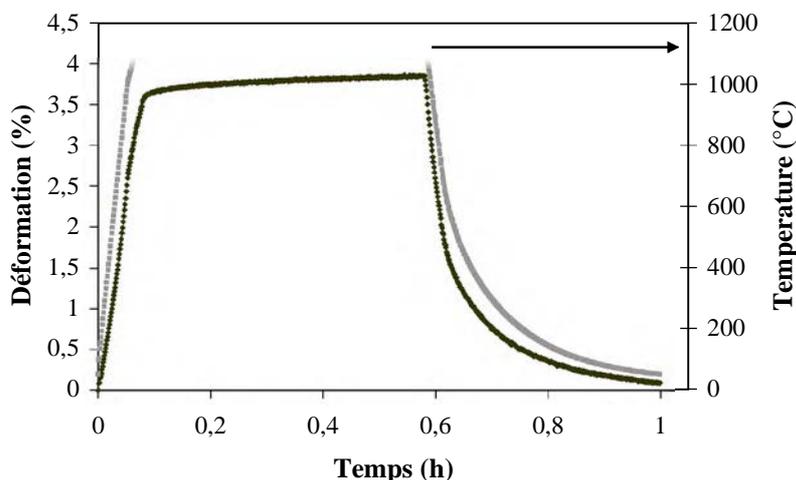


Figure IV-5. : Variation de la déformation et de la température de l'éprouvette lors d'un cycle thermique

La variation de la déformée au cours d'un cycle comprend les déformations liées au fluage à haute température (composante fluage) pendant le palier et les déformations liées à la dilatation et à la contraction de l'éprouvette lors du chauffage et du refroidissement.

IV.2.2.b Courbe globale

La courbe brute de la déformée de l'éprouvette obtenue après un essai de fluage anisotherme par répétition des cycles thermiques jusqu'à rupture est présentée Figure IV-6.

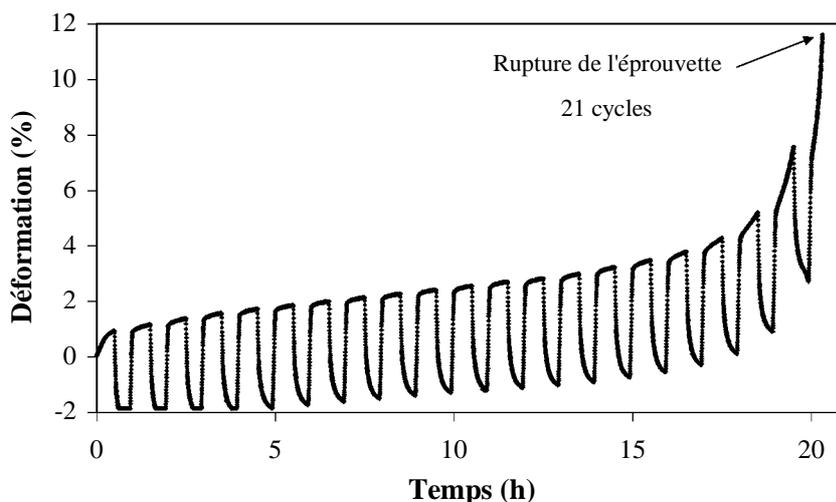


Figure IV-6. : Courbe de déformation brute obtenue lors d'un essai de fluage anisotherme à 1150°C/80MPa

IV.2.3 Traitement des résultats

L'évaluation de la déformation viscoplastique accumulée durant les étapes de chauffage et refroidissement montre que cette contribution est négligeable, du moins dans le cas de cycles « rapides ». L'hypothèse principale est donc que les déformations liées à la dilatation et à la contraction de l'éprouvette sont purement élastiques et vérifient les lois de dilatation linéique. En utilisant les données de dilatométrie fournies par l'ONERA (voir §II.1.1.c.iv), la variation théorique de longueur d'une éprouvette en MC2 est calculée par la formule : $L = L_0 * [1 + \alpha * (T - T_0)]$, où L_0 est la déformation à $T_0 = 1150^\circ\text{C}$.

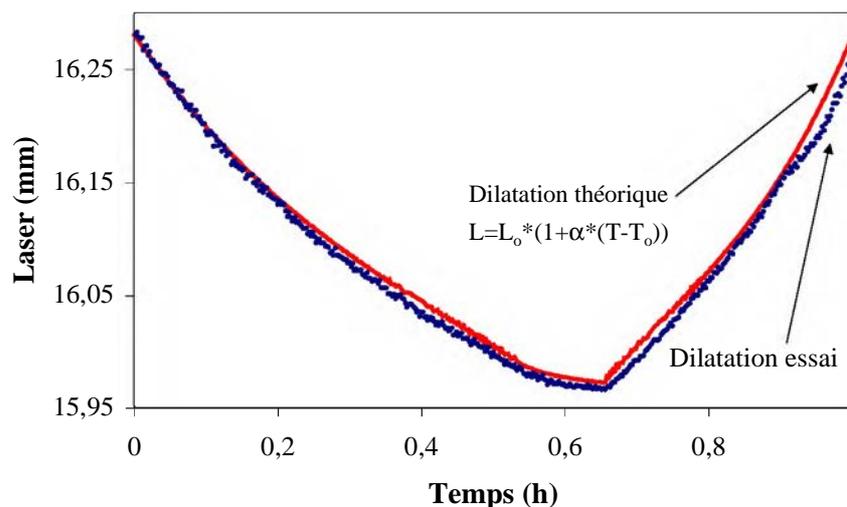


Figure IV-7. : Comparaison de la dilatation due au cyclage thermique et de la dilatation théorique

La Figure IV-7 montre bien que les déformations de l'éprouvette mesurées lors du cyclage thermique sont liées à la dilatation et à la compression de l'éprouvette. La contribution du fluage est donc considérée comme négligeable pour des températures inférieures à celle du palier haute température (1150°C). Cette hypothèse est renforcée par le fait que la durée de vie d'une éprouvette de fluage pour un essai à $1100^\circ\text{C}/80\text{ MPa}$ est plus de 10 fois plus importante que pour un essai mené à $1150^\circ\text{C}/80\text{ MPa}$ suivant les courbes de Larson-Miller du MC2.

Le principe est donc de supprimer l'ensemble des déformations hors palier haute température et de cumuler les déformations en température. La courbe obtenue (Figure IV-8) est une courbe de fluage classique, composée d'un stade de fluage primaire, d'un stade secondaire et d'un tertiaire. L'hypothèse émise précédemment est vérifiée pour l'essai puisqu'il y a continuité de la courbe entre deux cycles thermiques.

L'exploitation des courbes de fluage, outre le temps à rupture (i.e., durée à 1150°C), permet de déterminer la vitesse de fluage secondaire qui caractérise la vitesse de déformation de l'éprouvette.

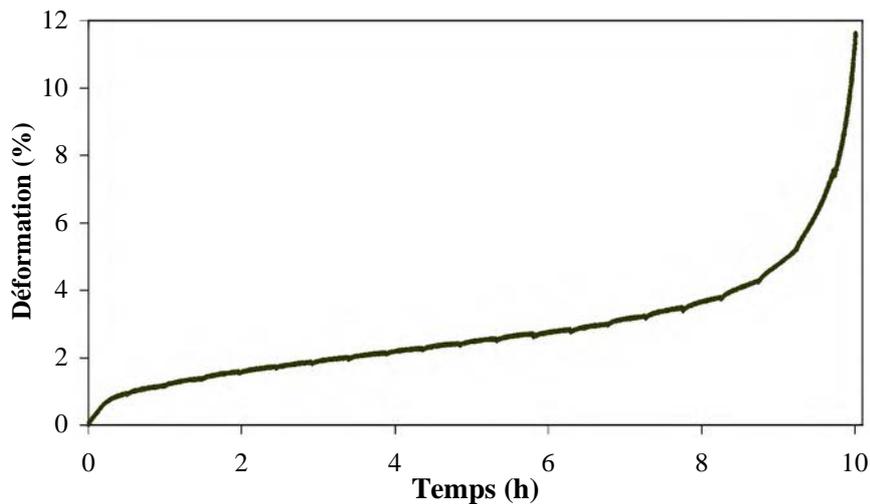


Figure IV-8. : Déformation cumulée en température (1150°C) lors d'un essai de fluage anisotherme

IV.3 EFFET DU CYCLAGE THERMIQUE SUR LE COMPORTEMENT DU MC2 EN FLUAGE A 1150°C/80MPa

IV.3.1 Résultats des essais de fluage

IV.3.1.a Essais de fluage isotherme

Quelques essais de fluage isotherme à 1150°C/80MPa ont été réalisés sur le banc de fluage afin de valider les modifications qui ont été apportées au niveau du four. Ces essais ont été expérimentés sur des éprouvettes en MC2 nues et revêtues et les résultats comparés avec des essais antérieurs réalisés dans le cadre de la thèse de Dryepondt [8] sur le même moyen d'essai. Les résultats obtenus lors de cette campagne sont résumés dans le Tableau IV-3.

Revêtement NiCoCrAlYTa	Vitesse de fluage (10^{-4} h^{-1})	Temps à rupture (h)	Allongement à rupture (%)
-	2.0	28.7	6.3
70µm + Pt	-	32.6	8.6
70µm	1.2	31.6	>8.8
-	1.0	49.4	5.9
70µm + Pt	1.7	24.3	8.3

Tableau IV-3. : Résultats des essais de fluage isotherme du MC2 sous air à 1150°C/80MPa

La durée de vie des éprouvettes est d'une trentaine d'heures à 1150°C/80MPa, que l'éprouvette soit revêtue ou non. Une éprouvette en MC2 non revêtue a rompu après 49h à 1150°C. Ces temps à rupture concordent tout à fait avec les résultats précédemment obtenus comme le montre la Figure IV-9, et confirment que le revêtement n'a pas d'effet du premier ordre sur la durée de vie en fluage du MC2 à 1150°C/80MPa. Les essais de fluage anisotherme qui vont être réalisés sur le banc de fluage modifié seront donc directement comparables avec tous les résultats précédemment obtenus dans le cas d'essais de fluage isotherme.

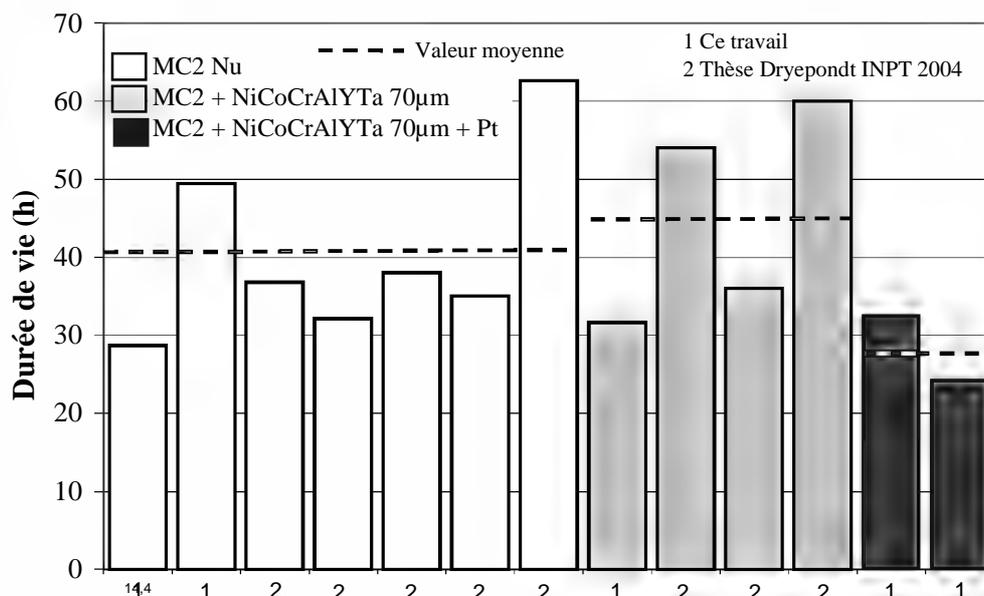


Figure IV-9. : Résultats des essais de fluage isotherme sur MC2 à 1150°C/80MPa

IV.3.1.b Essais de fluage anisotherme

La campagne d’essais de fluage anisotherme menée sur le banc de fluage a été menée sous air, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement rapides (§ IV.2.1) et un palier d’une durée de 30 min (Figure IV-3b). Sept essais ont été réalisés et les résultats en terme de vitesse de fluage (stade secondaire), temps à rupture (en température) et allongement à rupture sont indiqués dans le Tableau IV-4.

Revêtement NiCoCrAlYTa	Vitesse de fluage (10^{-4} h^{-1})	Temps à rupture (h)	Allongement à rupture (%)
70µm	-	12.1	-
70µm + Pt	23.1	7.0	>8.8
70µm	23.0	11.6	9.5
70µm + Pt	13.1	16.0	11.1
-	9.8	14,4	>9.8
70µm + Pt	18.3	22.9	15.3
-	7.6	-	-

Tableau IV-4. : Résultats des essais de fluage anisotherme sur MC2 sous air à 1150°C/80MPa (palier 30min)

Le temps à rupture correspond à la durée cumulée à haute température (1150°C), et diffère donc de la durée totale de l’essai qui prend en compte les phases de chauffage et de refroidissement. Les courbes de déformation en température obtenues pour chacun des essais sont présentées dans la Figure IV-10. Quelques problèmes d’extensométrie et de rupture de lampes ont été rencontrés lors de la mise en place des essais (voir § II.2.6.c), ce qui n’a pas permis dans ce cas de calculer la vitesse de fluage ou d’amener l’éprouvette jusqu’à rupture.

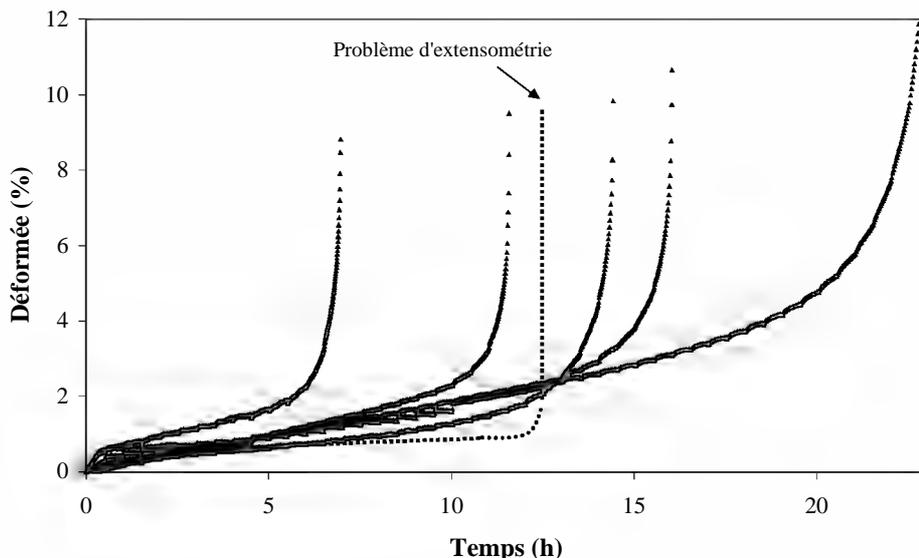


Figure IV-10. : Courbes de fluage anisotherme sur éprouvettes en MC2 nus et revêtus à 1150°C/80MPa

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre d'essais de fluage anisotherme à 1150°C/80MPa montre que les durées de vie d'éprouvettes (en température) varient entre 7h et 23h, avec une moyenne à 14h (moyenne sur 6 essais). Les deux résultats les plus éloignés par rapport à la valeur moyenne sont obtenus pour des éprouvettes en MC2 revêtues de NiCoCrAlYTa modifié au platine (Figure IV-11). Dans le cas des essais de fluage anisotherme, le faible nombre d'essais réalisés ne permet pas de mettre en évidence une influence néfaste ou bénéfique de l'application d'un revêtement NiCoCrAlYTa sur le MC2 sur la durée de vie en fluage à 1150°C/80MPa. Ces résultats confirment les conclusions des essais de fluage isotherme. La dispersion observée en terme de durée de vie en température est également similaire à ce qui est constaté pour les essais de fluage isotherme à la même température [8]. Trois essais réalisés dans les mêmes conditions de chargement et de température sur des éprouvettes similaires (MC2 revêtu NiCoCrAlYTa modifié au Platine) ont donné trois durées de vie d'essais à 7.0h, 16.0h et 22.9h.

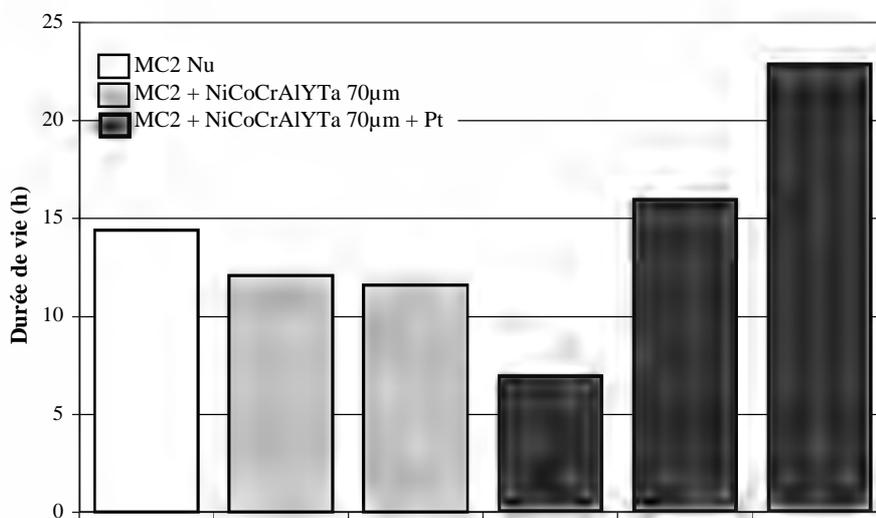


Figure IV-11. : Influence du revêtement sur la durée de vie en fluage anisotherme à 1150°C/80MPa

IV.3.2 Influence du cyclage thermique sur la durée de vie en température

Les résultats obtenus dans le cadre des essais de fluage anisotherme ont été comparés avec les essais de fluage isotherme obtenus à 1150°C/80MPa. La Figure IV-12 présente les deux courbes de déformation associées. Les durées de vie respectives sont de 31.6h et de 14.4h, soit une diminution de la durée de vie en température de 54% induite par le cyclage thermique.

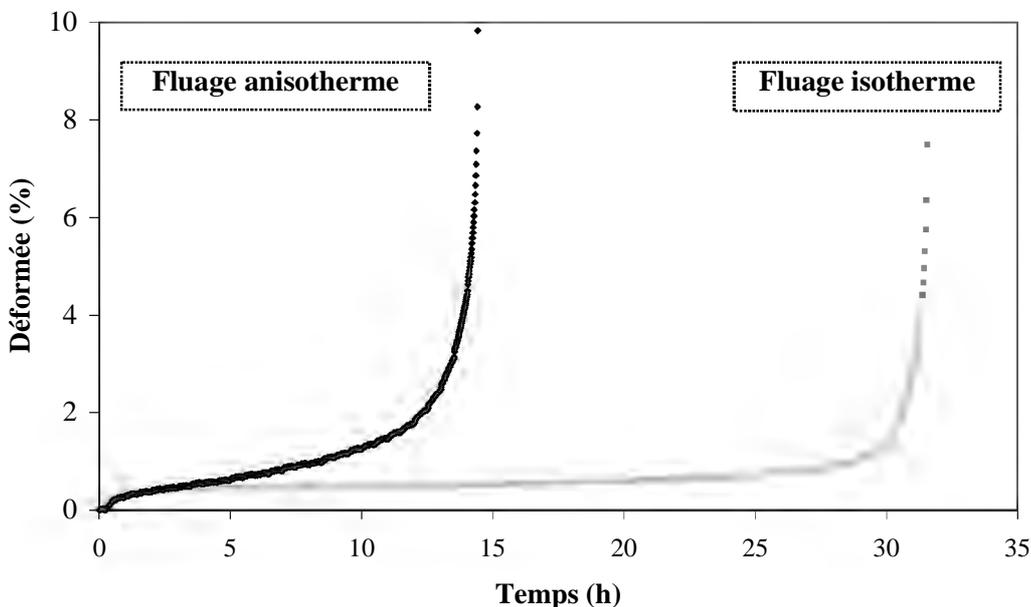


Figure IV-12. : Courbes de déformation obtenues dans le cadre d’essai de fluage isotherme et anisotherme à 1150°C/80MPa

Cette diminution significative de la durée de vie lors d’essais de fluage anisotherme est confirmée pour l’ensemble des essais réalisés à 1150°C/80MPa (Figure IV-13).

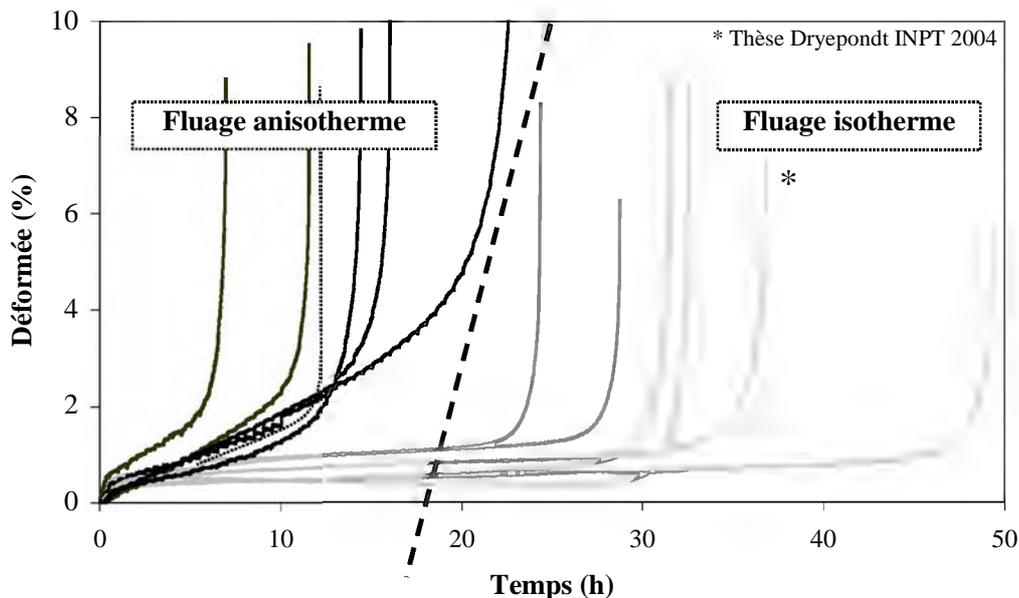


Figure IV-13. : Comparaison des courbes de fluage isotherme et anisotherme à 1150°C/80MPa

Le calcul de la vitesse de fluage pour les essais de fluage anisotherme se fait de la même façon que pour les essais de fluage isotherme : la vitesse de fluage calculée correspond à la vitesse de déformation lors du palier de fluage secondaire. Dans le cas des essais de fluage anisotherme, cette vitesse est calculée sur l'ensemble des cycles correspondant au secondaire de la courbe de déformée (Figure IV-15).

Les résultats des essais menés sur le banc de fluage mettent en évidence une augmentation significative de la vitesse de fluage lors des essais de fluage anisotherme (Figure IV-16). La vitesse moyenne calculée pour l'ensemble des essais passe ainsi de $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ en isotherme à $15.8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ (x10) en conditions de cyclage thermique. Il apparaît également que les vitesses de fluage sont plus dispersées dans le cas du cyclage thermique.

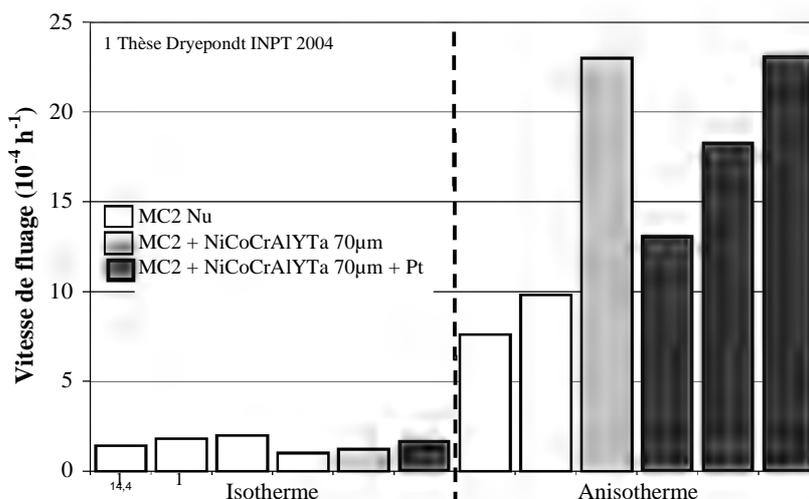


Figure IV-16. : Vitesses de fluage comparées pour le fluage isotherme et anisotherme à $1150^{\circ}\text{C}/80\text{MPa}$

IV.3.3.b Vitesse de déformation lors d'un cycle

La vitesse de fluage calculée dans le cas des essais de fluage anisotherme est la vitesse apparente de déformation moyennée sur plusieurs cycles. On peut affiner l'analyse de la courbe de fluage en étudiant la déformation sur un cycle. On observe alors que la vitesse de déformation n'est pas constante mais qu'elle diminue au cours du palier en température (durée : 30 min), reproduisant à cette échelle la succession d'un stade « primaire » puis d'un stade « secondaire » (Figure IV-17b).

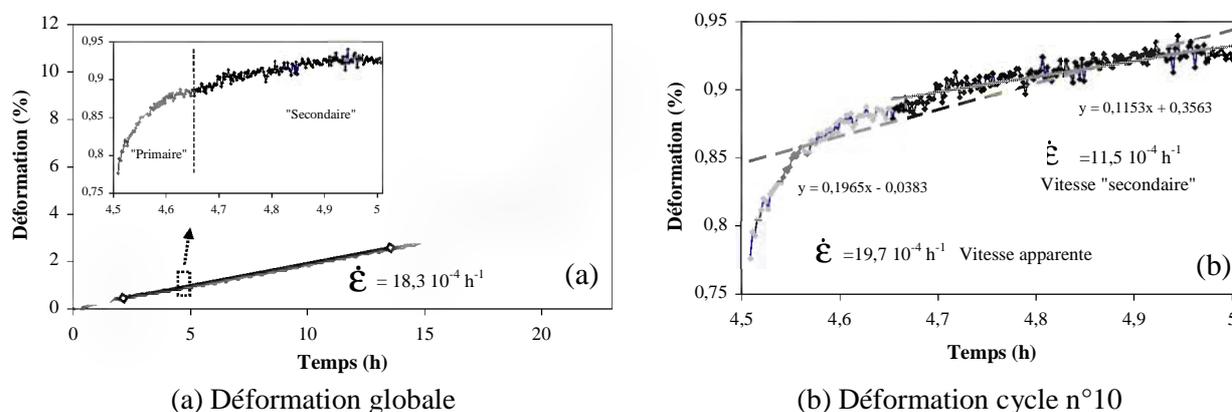


Figure IV-17. : Courbes de déformation d'une éprouvette lors d'un essai de fluage anisotherme

En calculant la vitesse de déformation moyenne sur l'ensemble du palier en température pour le cycle n°10 (Figure IV-17b), le résultat donne une vitesse de $19.7 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, à comparer avec les $18.3 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ correspondant à la vitesse apparente calculée sur l'ensemble des cycles n°5 à 28 pour cet essai. En ne considérant que la partie « secondaire » du palier haute température (déterminée de façon empirique), la vitesse de déformation devient $11.5 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, soit une diminution de 40% par rapport à la vitesse apparente. On peut raisonnablement penser qu'un palier d'une durée supérieure à 30 min conduirait à une diminution de la vitesse de déformation apparente d'autant plus importante que le palier est long, et inversement un palier très court donnera une vitesse de déformation apparente très élevée. La durée du palier pourrait donc avoir une influence sur la vitesse de fluage, c'est ce que nous vérifierons au paragraphe IV.4.1.

La délimitation des stades de fluage secondaire et tertiaire lors d'un essai de fluage anisotherme peut se faire de façon simple en calculant la vitesse de fluage apparente et la vitesse de fluage « secondaire » pour chacun des cycles de l'essai. Les résultats, détaillées dans la Figure IV-18, montrent ainsi que les vitesses calculées sont stables sur un certain nombre de cycles correspondant au stade secondaire de la courbe de déformation en température (Figure IV-17a). Les vitesses moyennes calculées sur ces 24 cycles sont $20.1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ pour la vitesse apparente et $11.6 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ pour la vitesse « secondaire ».

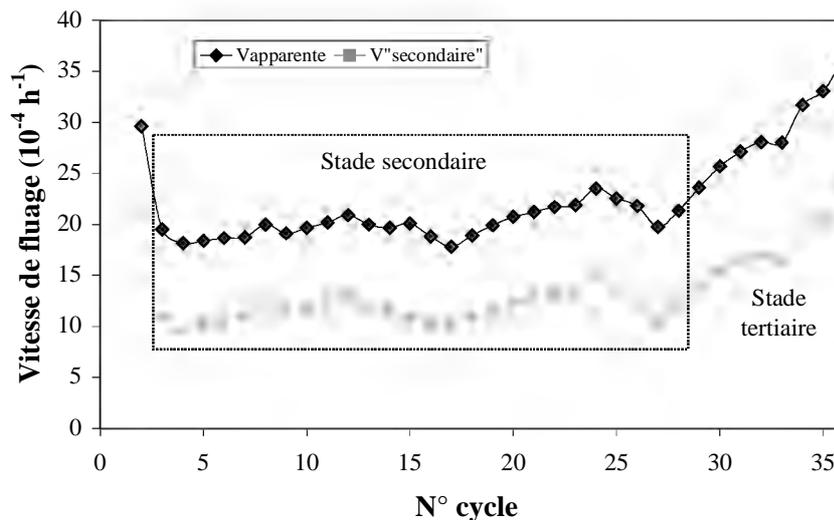


Figure IV-18. : Calcul des vitesses de déformation sur chacun des cycles lors d'un essai de fluage anisotherme

IV.3.4 Synthèse des effets du cyclage thermique

Les résultats mis en évidence lors des deux précédents paragraphes montrent que le cyclage thermique conduit à (Figure IV-19a):

- Une diminution significative (par un facteur 3 à 4) de la durée de vie en température des éprouvettes en MC2, nues ou revêtues, à $1150^{\circ}\text{C}/80\text{MPa}$
- Une augmentation significative (facteur 10) de la vitesse de déformation des éprouvettes en température.

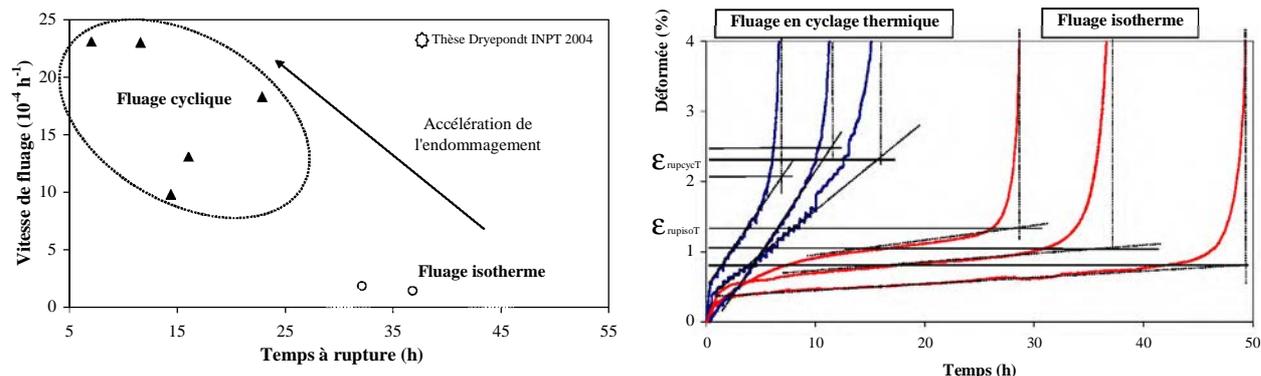


Figure IV-19. : Influence du cyclage thermique à 1150°C/80MPa

Le temps à rupture et la vitesse de déformation sont généralement couplés par une loi empirique qui s'écrit sous la forme : $\dot{\epsilon}^m \cdot t_r = K$ (Loi de Monkman-Grant)

Les termes m et K sont des constantes du matériau (à iso mode d'endommagement). L'exposant m prend en compte le fait que le temps à rupture dépend également des stades primaires et secondaires. Nous avons cherché à vérifier la loi de Monkman-Grant pour les essais de fluage isotherme et anisotherme à 1150°C de façon empirique (Figure IV-19b). Dans le cas où le fluage secondaire constitue la majeure partie de la courbe de fluage, cela revient à considérer que la rupture a lieu pour une déformation critique ϵ_{rup} avec la formule simplifiée $\dot{\epsilon} \cdot t_r = \epsilon_{rup}$. On remarque que la déformation à rupture obtenue dans le cas des essais de fluage anisotherme ($\epsilon_{rup} > 2\%$) est supérieure à celle obtenue dans le cas des essais de fluage ($\epsilon_{rup} = 1\%$). Le cyclage thermique améliore la ductilité de l'éprouvette et conduit également à un allongement à rupture plus important (Tableau IV-1).

IV.4 INFLUENCE DES PARAMETRES DU CYCLAGE THERMIQUE SUR LA DUREE DE VIE EN FLUAGE

Nous avons cherché à déterminer l'influence de la durée de palier en température et des vitesses de chauffage et refroidissement sur la durée de vie de l'éprouvette à 1150°C. Pour cela, nous avons fait varier ces paramètres lors d'essais de fluage anisotherme sous air sur des éprouvettes en MC2 nues.

IV.4.1 Influence de la durée du palier à 1150°C

Les courbes de déformation obtenues pour des paliers d'une durée de 15, 30 et 60min sont représentées Figure IV-20. Les essais ont été effectués pour des vitesses de chauffage et de refroidissement lentes et rapides (§ IV.2.1). Dans les deux cas (i.e., en se fixant la vitesse), l'augmentation de la durée du palier à 1150°C améliore considérablement la durée de vie de l'éprouvette en température. La durée de vie en température est ainsi doublée lorsqu'on passe d'un palier de 15min à 30min. Au contraire, l'augmentation de la fréquence des cycles (diminution de la durée du palier en température) accélère l'endommagement de l'éprouvette et diminue la durée de vie de l'éprouvette à 1150°C.

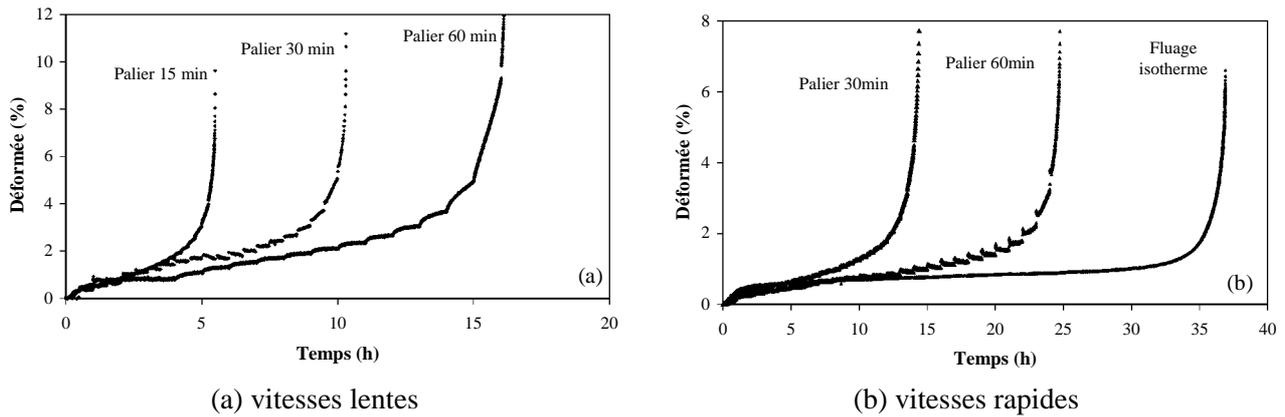


Figure IV-20. : Influence de la durée du palier sur la durée de vie en fluage anisotherme à 1150°C/80MPa

Les résultats en durée et vitesse de fluage sont détaillés dans le Tableau IV-5.

Durée palier (min)	Vitesse de chauffage	Durée d'essais (h)	Nombre de cycles	Durée en température (h)	Vitesse de fluage (10^{-4} h^{-1})
15	Lente	30.7	25	5.5	34.8
30	Lente	30.3	21	10.3	28.1
60	Lente	32.1	17	16.1	20.6
30	Rapide	28.4	29	14.4	9.8
60	Rapide	36.4	25	24.9	5.4
-	Rapide	36.8	1	36.8	1.4

Tableau IV-5. : Influence de la durée du palier et des vitesses de chauffage et de refroidissement

Les déformations observées lors d'un cycle pour les trois durées de palier (15, 30, 60min) sont données Figure IV-21. On retrouve bien la succession d'un « primaire » et d'un « secondaire » pour chacune des déformations (cf §IV.3.3.b). La vitesse de déformation apparente, calculée sur l'ensemble d'un cycle, est d'autant plus élevée que la durée du palier est courte. La valeur de la vitesse obtenue est ainsi fortement dépendante de la durée du stade « secondaire ». Plus la durée du palier est longue, plus la vitesse apparente diminue (Figure IV-21). Les valeurs des vitesses de déformation apparentes calculées sur un cycle ($14 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$; $21 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$; $48 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$) sont directement comparables avec les vitesses de déformation calculées sur l'ensemble du stade secondaire pour ces trois essais ($21 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$; $28 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$; $35 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$; Tableau IV-5).

L'augmentation de la fréquence des cycles (diminution de la durée du palier) revient à cumuler des déformations importantes sans période de déformation stationnaire. La vitesse de déformation obtenue est alors d'autant plus élevée que la durée du palier se rapproche de celle du stade primaire d'un cycle (estimée à 6min par observation des différentes courbes). Parmi les durées de palier expérimentées, l'essai de fluage anisotherme avec un palier de 15min se traduit donc par la vitesse de déformation sur le stade secondaire la plus élevée. Dans ce cas là, la courbe de déformation en température est la succession des déformations des stades « primaires ».

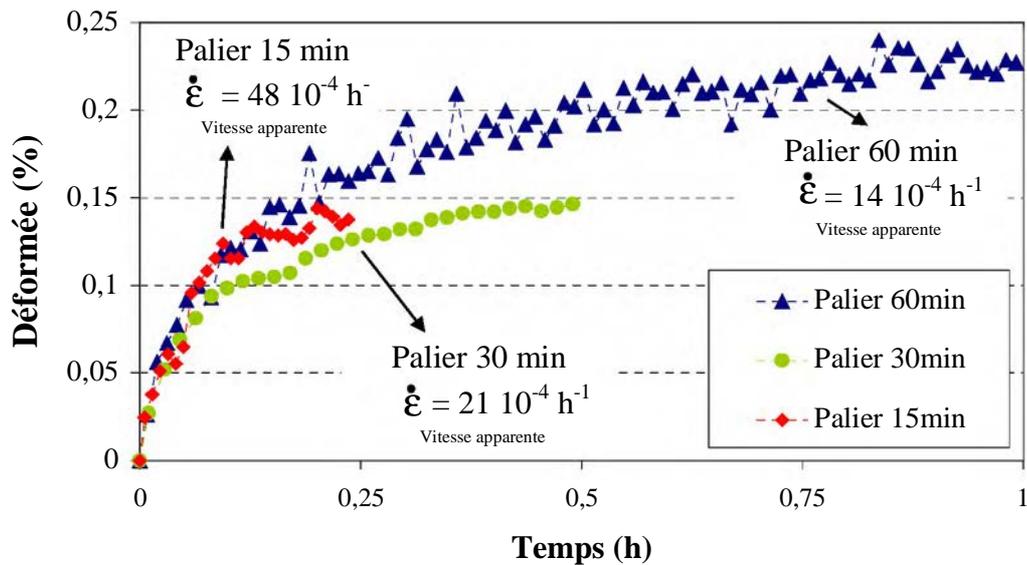


Figure IV-21. : Déformation enregistrée lors d'un cycle pour des essais de fluage anisotherme à durées de palier différentes

On peut également remarquer que la vitesse de déformation calculée sur le « secondaire » du palier le plus long (durée 60min, vitesse estimée à $8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$) se rapproche d'autant plus de la vitesse de fluage stationnaire d'un essai de fluage isotherme (environ $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, Tableau IV-3).

IV.4.2 Influence de la vitesse de chauffage et refroidissement

L'influence de la vitesse de chauffage et de refroidissement lors des cycles thermiques a été testée sur deux durées de palier en température (30min et 60min). Les résultats sont indiqués dans le Tableau IV-5 et les courbes de déformation sont données Figure IV-22.

Les résultats montrent (à durée de palier fixée) que plus la vitesse de chauffage/refroidissement au cours d'un cycle est élevée :

- plus la durée de vie de l'éprouvette en température est élevée ;
- plus la vitesse de fluage est faible.

La trempe de l'éprouvette par un refroidissement rapide permet de conserver la microstructure qui a été mise en place pour s'opposer à la déformation de l'éprouvette. Le chauffage rapide permet de se retrouver dans les mêmes dispositions que celles qui avaient été laissées lors de la fin du cycle précédent. La vitesse de déformation sur le secondaire est donc proche de celle rencontrée pour des essais de fluage isotherme. Au contraire, un refroidissement lent va permettre la précipitation de phase γ' entre les radeaux et apporter des modifications à la microstructure. Nous étudierons dans le paragraphe IV.6 les différentes microstructures obtenues lors des essais.

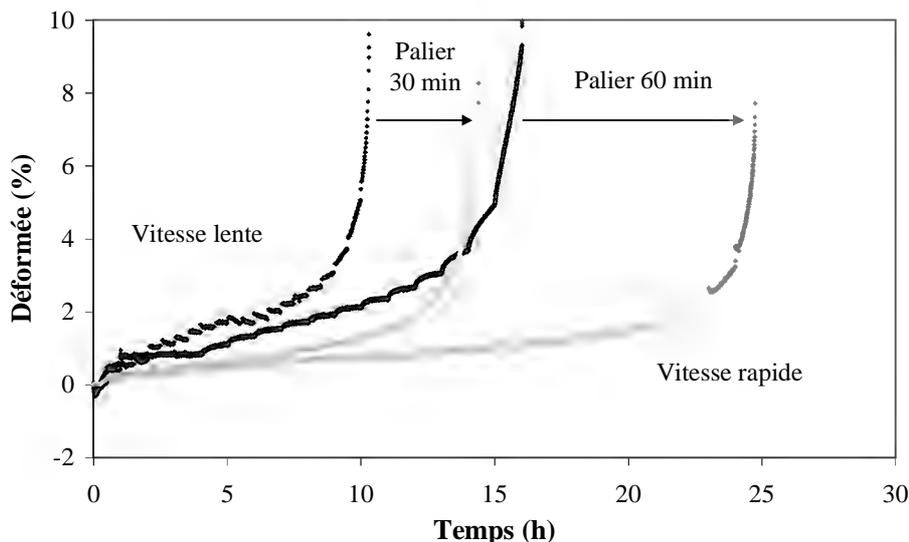


Figure IV-22. : Influence de la vitesse de cyclage thermique sur la durée de vie en fluage à 1150°C/80MPa

IV.4.3 Synthèse

Les deux principaux paramétrages du cyclage thermique (durée du palier, vitesses de chauffage et de refroidissement) ont une influence du premier ordre sur la durée de vie de l'éprouvette en température et sur la vitesse de déformation lors d'essais de fluage anisotherme. Les résultats obtenus sont synthétisés dans la Figure IV-23 et rappelés ci-après : l'augmentation de la fréquence des cycles (diminution de la durée du palier à 1150°C) et/ou la diminution de la vitesse de chauffage et de refroidissement provoquent une diminution de la durée de vie en température et une augmentation significative de la vitesse de fluage secondaire. Un essai de fluage isotherme (palier à durée infinie ou vitesses de chauffage et refroidissement infinies) présente donc les meilleurs résultats en terme de durée de vie (maximum) et de vitesse de fluage secondaire (minimum).

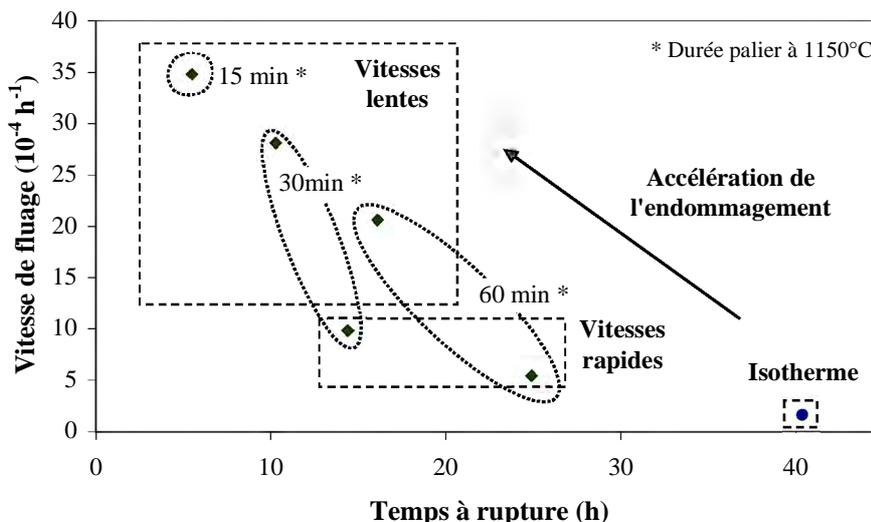


Figure IV-23. : Influence de la durée de palier à 1150°C et de la vitesse de chauffage/refroidissement sur le comportement du MC2 en essai de fluage anisotherme à 1150°C/80MPa

IV.5 ESSAIS SOUS ATMOSPHERE CONTROLÉE

Des essais de fluage isotherme sous atmosphère contrôlée réalisés dans le cadre de la thèse de Dryepont [8] sur l'équipement MTS ont clairement mis en évidence les effets de l'environnement sur les propriétés en fluage du MC2, et l'influence du couplage mécanique/oxydation sur la durée de vie en fluage isotherme. Des essais de fluage en conditions de cyclage thermique (durée de palier de 15 min, vitesses de chauffage et refroidissement lentes (§ IV.2.1)) ont donc été menés sous deux atmosphères distinctes (air et argon hydrogéné) afin de vérifier les effets de l'environnement sur les propriétés en fluage du MC2 nu lors d'essais de fluage anisotherme (Tableau IV-6).

Atmosphère	Vitesse de fluage (10^{-4} h^{-1})	Temps à rupture (h)	Allongement à rupture (%)
Air	72,7	1,1	9,8
Air	34,8	5,5	9,6
ArH ₂	78,0	-	-
ArH ₂	120,1	2,3	11,9
ArH ₂	31,6	-	-
ArH ₂	47,3	-	-

Tableau IV-6. : Résultats des essais de fluage anisotherme sous atmosphère contrôlée

IV.5.1 Essai de fluage anisotherme sous ArgonHydrogéné

Trois essais de fluage anisotherme sous argon hydrogéné sur les quatre réalisés ont été interrompus suite à des problèmes techniques sur l'équipement MTS (rupture des lampes). La comparaison avec les essais de fluage menés sous air et les essais de fluage isotherme est quand même possible pour les vitesses de fluage secondaire. L'essai de fluage anisotherme sous ArH₂ présenté Figure IV-24 a été stoppé au milieu du fluage tertiaire. L'éprouvette est restée 5.75 h à 1150°C, ce qui correspond à 22 cycles.

Les essais de fluage cyclique ont été comparés avec les essais réalisés par Dryepont [8] dans des conditions isothermes à 1150°C sous la même charge (80 MPa). Le cyclage thermique sous argon hydrogéné fait apparaître une diminution significative de la durée de vie et une augmentation de la vitesse de fluage secondaire, conformément aux résultats mis en évidence sous air (§ IV.3). La déformation sur chacun des cycles peut être segmentée en un « primaire » et un « secondaire » (Figure IV-25a). La répétition des cycles accélère donc l'endommagement par rapport à un essai de fluage isotherme.

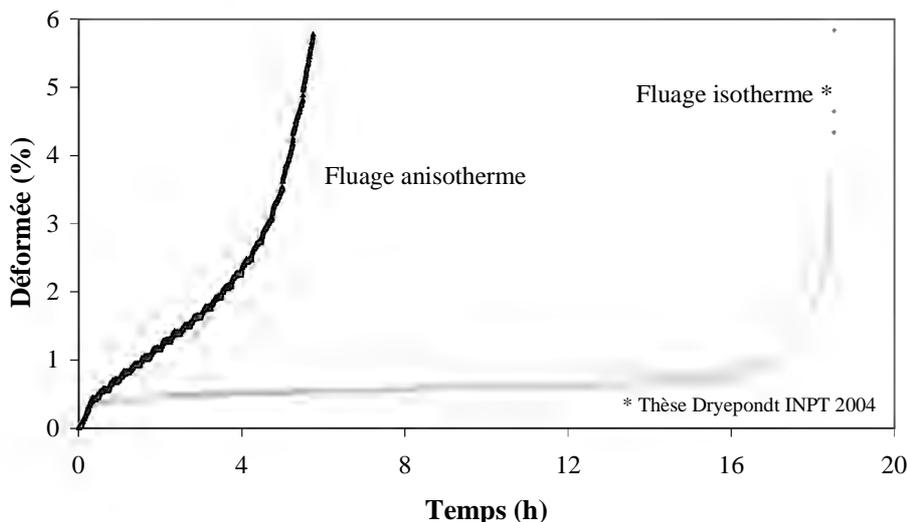
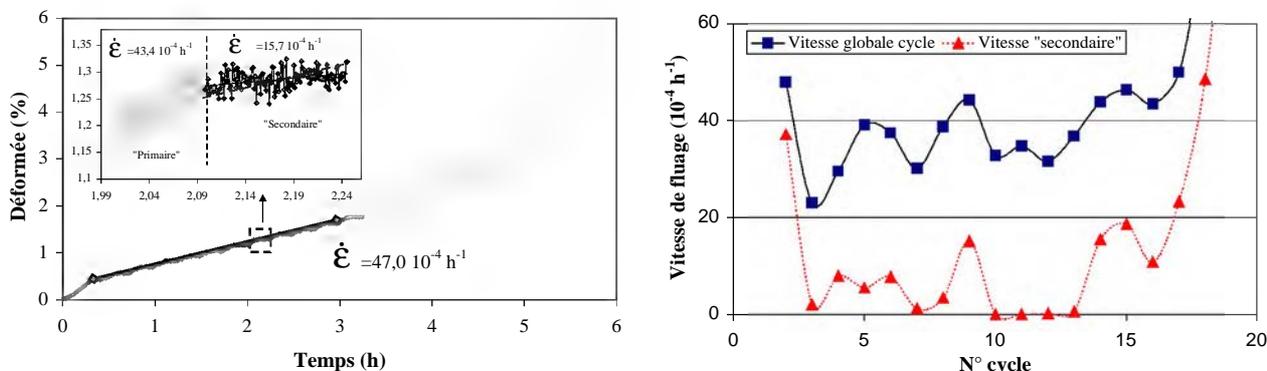


Figure IV-24. : Comparaison des durées de vie pour des essais de fluage isotherme et anisotherme sous argon hydrogéné à 1150°C/80MPa

La vitesse de fluage apparente calculée sur 12 cycles du secondaire lors de l'essai de fluage anisotherme est $47 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ (Figure IV-25a), à comparer avec $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ de l'essai de fluage isotherme, soit un facteur 30. De façon analogue à la procédure appliquée pour l'essai de fluage anisotherme sous air (détaillée paragraphe IV.3.3), nous avons calculé les vitesses globales et « secondaires » pour chacun des cycles de l'essai (Figure IV-25b). Pour le cycle n°9, la vitesse de fluage globale est $43.4 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ (proche des $47 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ de l'essai) et la vitesse de fluage correspondant au « secondaire » du cycle est $15.7 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. En s'intéressant à la valeur de cette vitesse « secondaire » pour l'ensemble des cycles, on s'aperçoit que les valeurs calculées sont extrêmement faibles pour un certain nombre de cycles correspondant au stade secondaire de la courbe de déformation globale. La moyenne des valeurs entre les cycles n°2 à 13 est ainsi de $4.0 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, ce qui est comparable à la vitesse de fluage calculée dans le cadre des essais de fluage isotherme sous ArH_2 ($1.4 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$). Des essais avec une durée de palier plus importante permettraient d'affiner la comparaison et montrer que la vitesse de déformation sur chacun des secondaires lors d'un cycle se rapproche de celle déterminée dans le cas d'essais de fluage isotherme.



(a) Déformation globale de l'éprouvette

(b) vitesses de fluage apparente et vitesse « secondaire » par cycle

Figure IV-25. : Essai de fluage anisotherme sous ArH_2

IV.5.2 Comparaison des essais sous air et sous ArH₂

IV.5.2.a Courbes de fluage

Les essais de fluage isotherme (Figure IV-26a) avaient montré une influence de l'environnement sur la vitesse de fluage et la durée de vie de l'éprouvette [178-179]. La comparaison d'essais menés sous air et sous argon hydrogéné dans le cas d'essais de fluage en conditions de cyclage thermique (Figure IV-26b) montre des résultats identiques en terme de vitesse de fluage et de durées de vie (même si l'essai sous ArH₂ a été interrompu pendant le stade tertiaire) pour les deux atmosphères. L'essai réalisé sous air est mené jusqu'à rupture de l'éprouvette. L'essai a duré 30.7h au total, dont 5.5h passé en température (1150°C), ce qui correspond à 22 cycles.

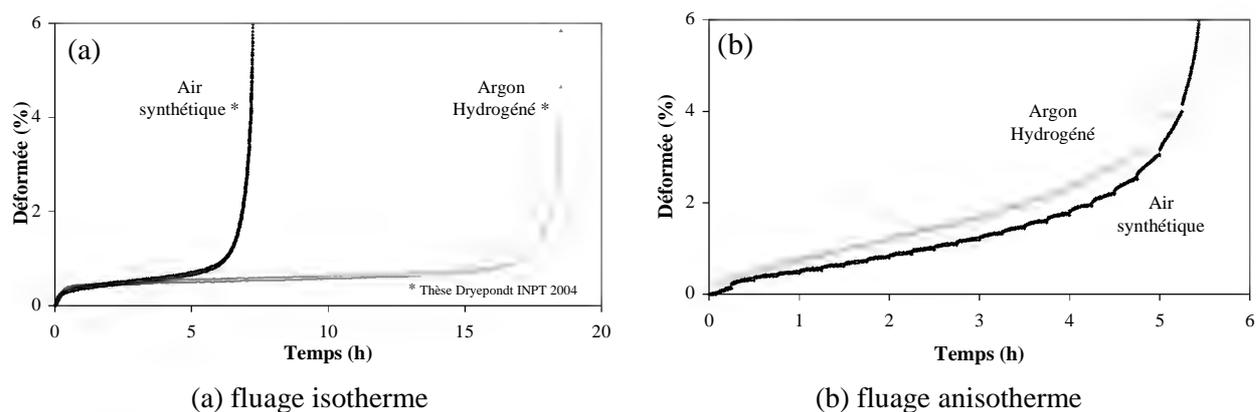


Figure IV-26. : Influence de l'atmosphère sur la durée de vie en fluage

IV.5.2.b Vitesses de fluage

La comparaison des essais de fluage cyclique sous air et sous argon hydrogéné donne des vitesses de fluage secondaire apparente (calculée sur 11 cycles) du même ordre de grandeur ($35 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ Air ; $47 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ArH₂). Par contre, le calcul des vitesses « secondaires » sur chacun des cycles (Figure IV-27) met en évidence une différence nette de comportement entre les deux types essais (air et ArH₂). La vitesse « secondaire » moyennée sur 11 cycles sous air ($15.8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$) est ainsi largement supérieure à celle calculée sous ArH₂ ($4.0 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$), ce qui se rapproche des résultats obtenus en fluage isotherme avec le passage de $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ sous ArH₂ à $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ sous air [8]. On verrait probablement dans le cas d'essais de fluage anisotherme à durée de palier élevée (>60min) l'influence de l'atmosphère sur la vitesse de déformation stationnaire.

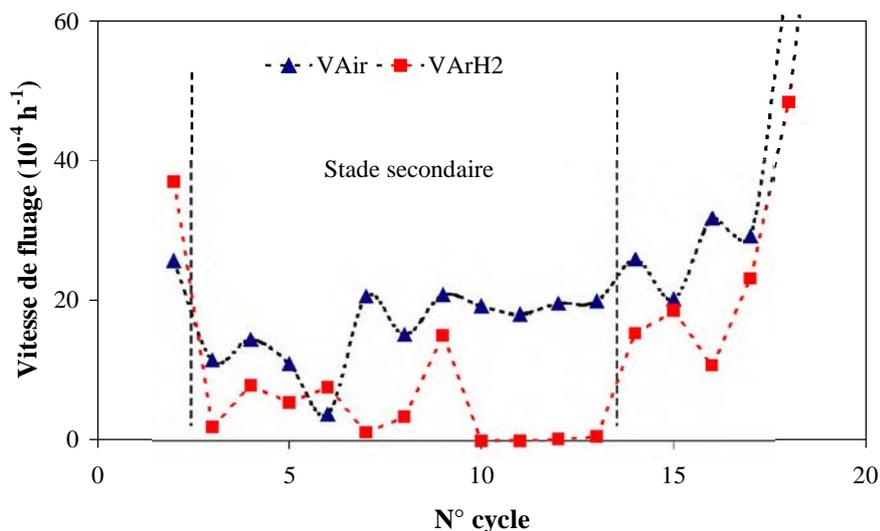


Figure IV-27. : Comparaison des vitesses de fluage pseudo-secondaire lors d’essais de fluage anisotherme sous air et sous ArH₂

IV.5.2.c Synthèse

L’effet d’atmosphère n’est plus le seul paramètre déterminant la vitesse de fluage et la cinétique de déformation dans le cas d’essai de fluage cyclé en température. Le calcul des vitesses apparentes de déformation donne des résultats identiques, et les différents stades de déformation (stades primaire, secondaire et tertiaire) ont tous la même durée (Figure IV-27) pour les deux essais.

IV.6 ETUDE DES MICROSTRUCTURES

La microstructure après essai de fluage a été étudiée au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires. La vitesse de refroidissement des éprouvettes après rupture (Figure IV-4) est suffisamment élevée pour pouvoir différencier les précipités présents à la température de maintien de ceux formés lors du refroidissement.

IV.6.1 Faciès de rupture

Lors des essais de fluage isotherme à haute température et sous faible charge, les éprouvettes rompues présentent une zone de striction qui caractérise la localisation de la déformation avant rupture (Figure IV-28a).

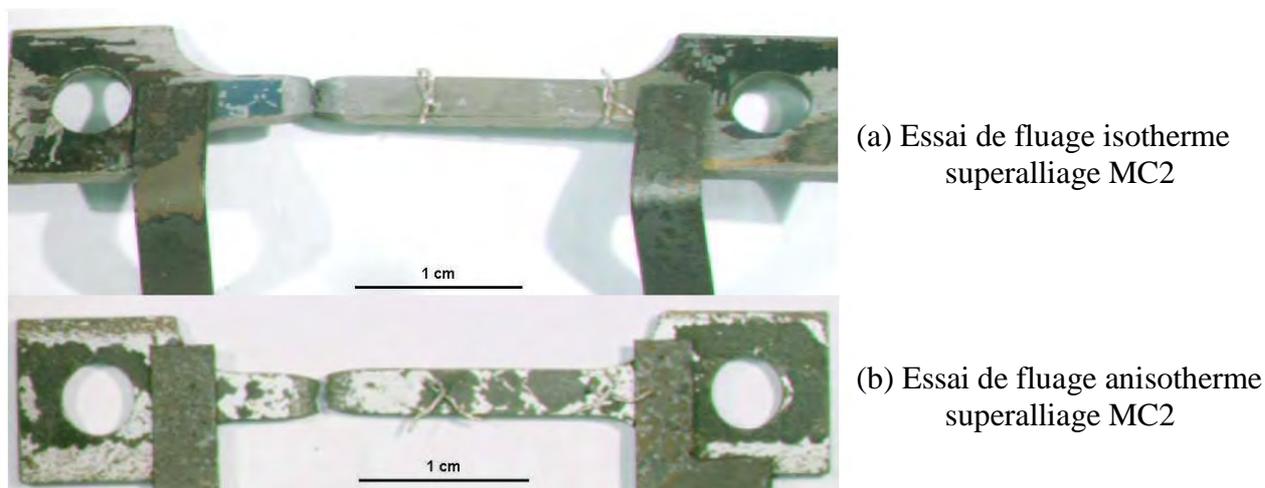


Figure IV-28. : Eprouvettes rompues après essai de fluage à 1150°C/80MPa

Les éprouvettes après essais de fluage en cyclage thermique présentent un endommagement typique d'un essai de fluage isotherme. La morphologie des éprouvettes après rupture est identique pour tous les essais, que l'essai de fluage ait été réalisé en condition isotherme ou en cyclage thermique (Figure IV-28). La mesure de la longueur des éprouvettes après rupture a confirmé que l'allongement à rupture est légèrement supérieur dans le cas des essais de fluage anisotherme (Tableau IV-1). Dans tous les cas, l'observation des éprouvettes rompues n'a pas révélé une morphologie caractéristique d'une rupture en fatigue. La rupture intervient après l'apparition d'une zone de striction et non par la propagation de fissures dans le substrat ou le revêtement.

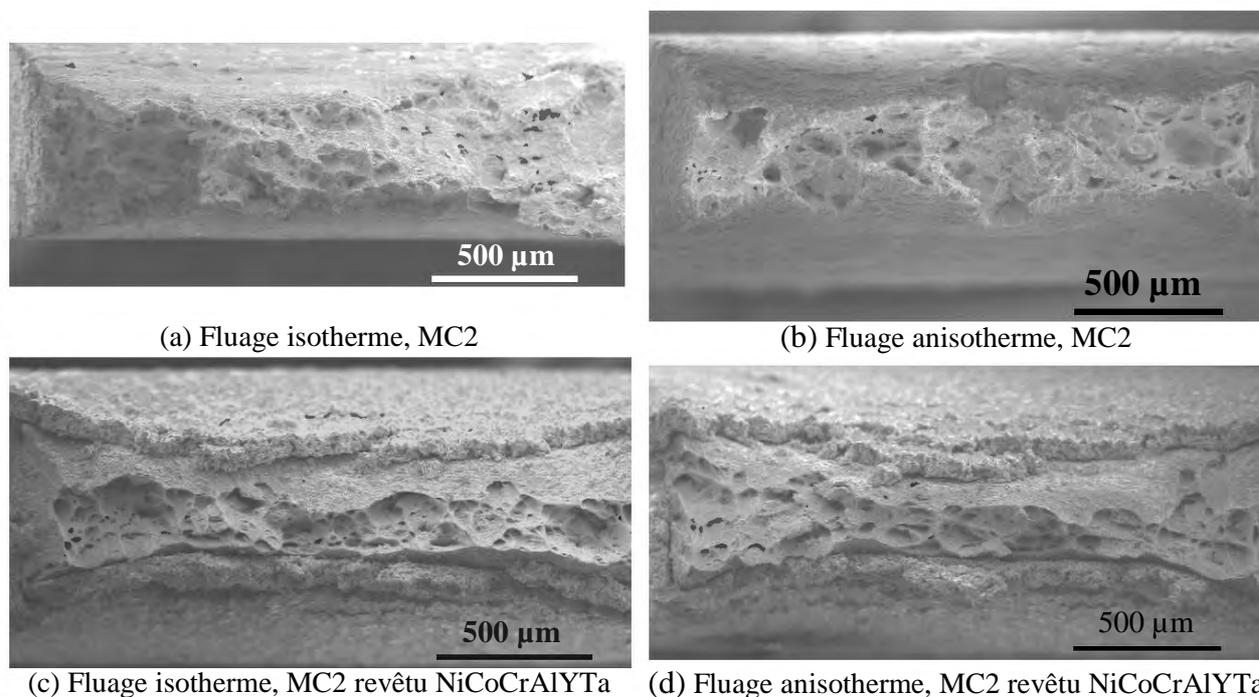


Figure IV-29. : Faciès de rupture des éprouvettes après fluage à 1150°C/80MPa (MEB-SE)

Les micrographies de la Figure IV-29 montrent les faciès de rupture des éprouvettes après essai de fluage à 1150°C/80MPa. On peut observer que les faciès de rupture des éprouvettes revêtues sont identiques après essai de fluage isotherme et anisotherme (Figure IV-29c et d). On observe de nombreuses cupules initiées sur des pores et la striction est importante pour toutes les éprouvettes. Le cyclage thermique a donc peu d'effet sur les faciès de rupture des éprouvettes.

IV.6.2 Microstructure obtenue dans le cas d'un essai de fluage anisotherme

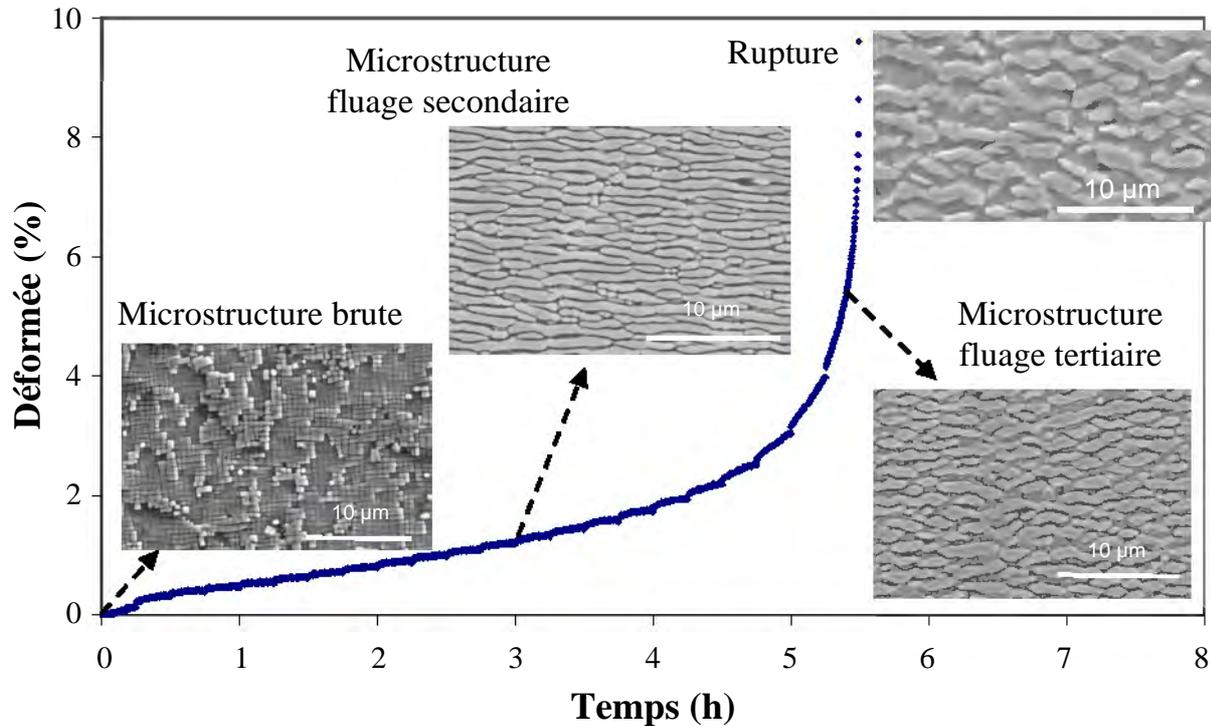


Figure IV-30. : Etude microstructurale lors des différents stades d'un essai de fluage anisotherme à 1150°C/80MPa (paliers 15min)

L'analyse de la microstructure des éprouvettes a permis de dresser une carte de l'évolution microstructurale en fonction du niveau de déformation de l'éprouvette. Deux essais de fluage ont été interrompus à deux périodes caractéristiques d'un essai de fluage. Le premier essai a été interrompu pendant le stade secondaire, après 1,2% de déformation. Le deuxième essai a été interrompu en milieu de déformation tertiaire après l'apparition d'une striction sur l'éprouvette (5,8% de déformation). Enfin, les autres essais ont été menés jusqu'à rupture.

Les microstructures observées (Figure IV-30) sont caractéristiques des différents stades d'un essai de fluage isotherme :

- Avant essai, la microstructure brute est constituée de précipités γ' cuboïdaux parfaitement alignés et d'une taille légèrement inférieure à 0,5 μm .
- La microstructure secondaire est caractérisée par la mise en radeaux des précipités suivant une direction perpendiculaire à l'axe de contrainte. Les radeaux sont fins et la distance inter-radeaux est faible. Cette structure est identique à celle que l'on peut observer lors d'un essai de fluage isotherme pendant le même stade [108].

- La microstructure tertiaire est caractérisée par la déstabilisation de la structure en radeaux et l'épaississement des radeaux et des couloirs de matrice, notamment dans la zone de striction [180].
- La microstructure dans la zone de rupture correspond à une structure plus isotrope.

Les microstructures observées tout au long d'un essai de fluage anisotherme sont en tout point comparables à celles que l'on retrouve dans les superalliages monocristallins à base de nickel après un essai de fluage isotherme [108]. Cependant, l'observation à plus fort grossissement des microstructures fait apparaître des précipités γ' fins entre les radeaux plus épais. Cette observation semble être une caractéristique des essais de fluage anisotherme. Cette précipitation inter-radeaux, qui découle des phénomènes de dissolution-précipitation lors du cyclage thermique, pourrait perturber les mécanismes de déformation (interaction précipitation - réseaux de dislocations). C'est ce que nous essayerons de voir dans le dernier chapitre.

IV.6.3 Comparaison de la microstructure de deux éprouvettes rompues

Notre objectif est maintenant de comparer la microstructure obtenue en fin d'essai dans le cas d'un essai de fluage isotherme et d'un essai de fluage anisotherme, sans nous restreindre à la zone de rupture. Deux éprouvettes ont été analysées de façon comparative sur toute la longueur depuis la zone de rupture vers des zones plus éloignées (Figure IV-31 et Figure IV-32). La première analyse correspond à une éprouvette qui a été testée en fluage isotherme. Les différentes structures étudiées sont données de part et d'autres de l'éprouvette.

Après un essai de fluage isotherme (Figure IV-31), la zone proche de la rupture est caractérisée par un épaississement des radeaux et par une perte de l'anisotropie de la structure. Lorsqu'on s'éloigne de la zone de rupture, on retrouve une structure en radeaux. Cette structure est d'abord constituée de radeaux espacés, puis elle s'affine (radeaux plus fins et resserrés) au fur et à mesure que l'on s'écarte de la zone de striction.

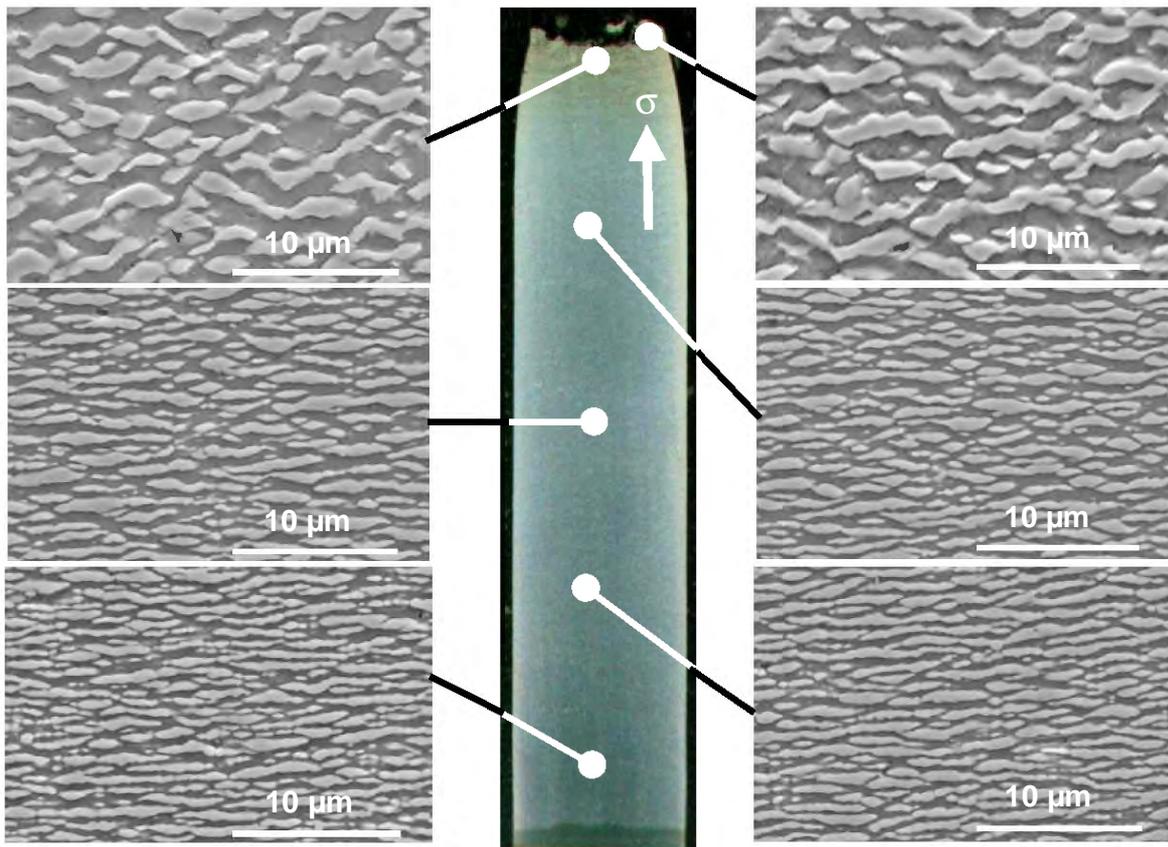


Figure IV-31. : Microstructure γ/γ' obtenue à l'issue d'un essai de fluage isotherme sur du MC2 à 1150°C/80MPa (MEB-SE) (28.7h)

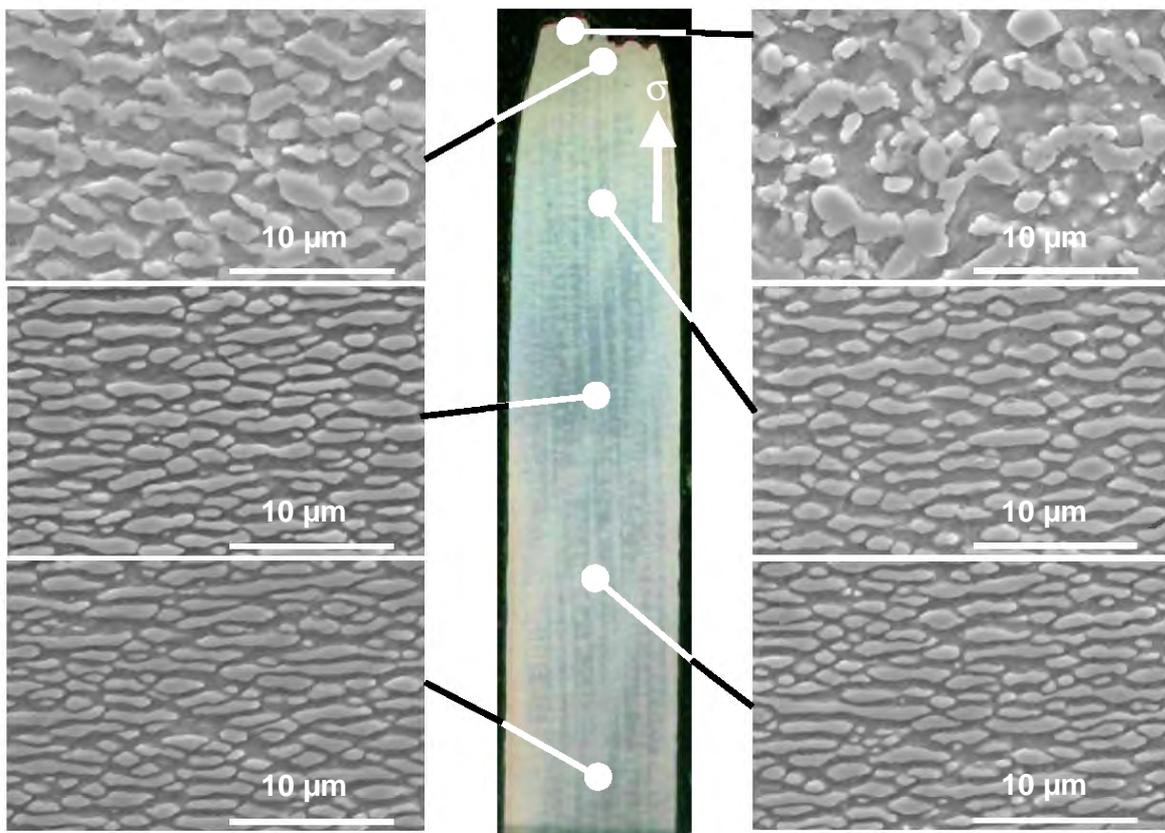


Figure IV-32. : Microstructure γ/γ' obtenue à l'issue d'un essai de fluage anisotherme sur du MC2 à 1150°C/80MPa (MEB-SE) (14.4h)

Après un essai de fluage anisotherme (Figure IV-32), la microstructure dans la zone de rupture est proche de celle obtenue dans le cas d'un essai de fluage isotherme. On notera cependant dans la première micrographie de la Figure IV-32 (en haut à droite), la structure très grossière et la présence de précipités de plusieurs formes différentes. Les autres microstructures observées diffèrent de celles observées dans le cas d'un essai de fluage isotherme, à distance égale de la zone de rupture. Les microstructures observées après un essai de fluage anisotherme sont bien constituées de radeaux γ' , mais ceux-ci sont plus épais et certains précipités ont perdu leur anisotropie. La microstructure est ainsi constituée tout le long de l'éprouvette d'une structure qui semble moins résistante à la montée des dislocations, mécanisme de déformation prépondérant à haute température.

Cette microstructure permet d'expliquer la déformation à rupture observée dans le cas des essais de fluage anisotherme. Cette déformation à rupture, supérieure à 2% de déformation, est légèrement supérieure à la déformation à rupture observée dans le cas d'essais de fluage isotherme (§IV.3.4). Elle s'explique par un endommagement plus important de la microstructure en radeaux tout le long de l'éprouvette. Cet endommagement n'est plus uniquement concentré dans la zone de striction. Nous essayerons de comprendre dans le dernier chapitre les mécanismes qui peuvent engendrer la déstabilisation de la structure en radeaux.

Synthèse

Nous avons montré dans ce chapitre l'influence du cyclage thermique sur le comportement en fluage à 1150°C/80MPa du superalliage monocristallin MC2. Dans ces conditions de sollicitations, on constate une diminution de la durée de vie en température et une accélération de la vitesse de déformation de l'éprouvette lors du stade secondaire. On note également que la déformation à rupture et l'allongement à rupture sont plus importants dans le cas d'un essai de fluage anisotherme. L'augmentation de la fréquence des cycles est fortement endommageante pour l'échantillon (diminution de la durée de vie et augmentation de la vitesse de fluage) et la déformation observée dans le cas d'un essai de fluage anisotherme à durée de palier de 15min résulte de l'accumulation de déformations pseudo « primaires ».

L'étude microstructurale des éprouvettes a montré que la déstabilisation de la structure en radeaux était effective sur l'ensemble de l'éprouvette après rupture. Le cyclage thermique semble donc modifier les structures mises en place pour résister à la déformation en fluage. L'étude des différents mécanismes qui régissent la déformation à haute température (désaccord paramétrique, réseaux de dislocations, structure en radeaux) devrait apporter des éléments de compréhension afin de mieux expliquer l'accélération de l'endommagement en comparaison avec les essais de fluage isotherme. C'est ce que nous vous proposons d'aborder dans la deuxième partie du chapitre suivant.

CHAPITRE V

INFLUENCE DU CYCLAGE THERMIQUE

CHAPITRE V : INFLUENCE DU CYCLAGE THERMIQUE

Ce chapitre fait la synthèse des essais réalisés en oxydation, en corrosion et en fluage, en mettant en exergue l'influence du cyclage thermique sur les cinétiques d'oxydation et d'endommagement en fluage.

V.1 MODELISATION PHYSICO-CHEMIQUE DE LA DEGRADATION DES SYSTEMES EN OXYDATION/CORROSION

Le chapitre IV a présenté l'ensemble des résultats obtenus lors des essais d'oxydation et corrosion. Nous allons dans ce paragraphe analyser l'influence du cyclage thermique et de ses paramètres sur les cinétiques d'oxydation. Nous étudierons également la représentativité des essais mis en œuvre et de la géométrie des échantillons en comparant avec des pales de turbine en retour d'expérience. Nous nous attacherons enfin à donner une estimation des durées de vie en prenant en compte le cyclage thermique et les phénomènes complexes de corrosion.

V.1.1 Influence du cyclage thermique

La comparaison des résultats obtenus lors des essais d'ATG isotherme et cyclique (Figure V-1) permet de visualiser l'influence du cyclage thermique sur la cinétique d'oxydation et l'écaillage des couches d'oxydes.

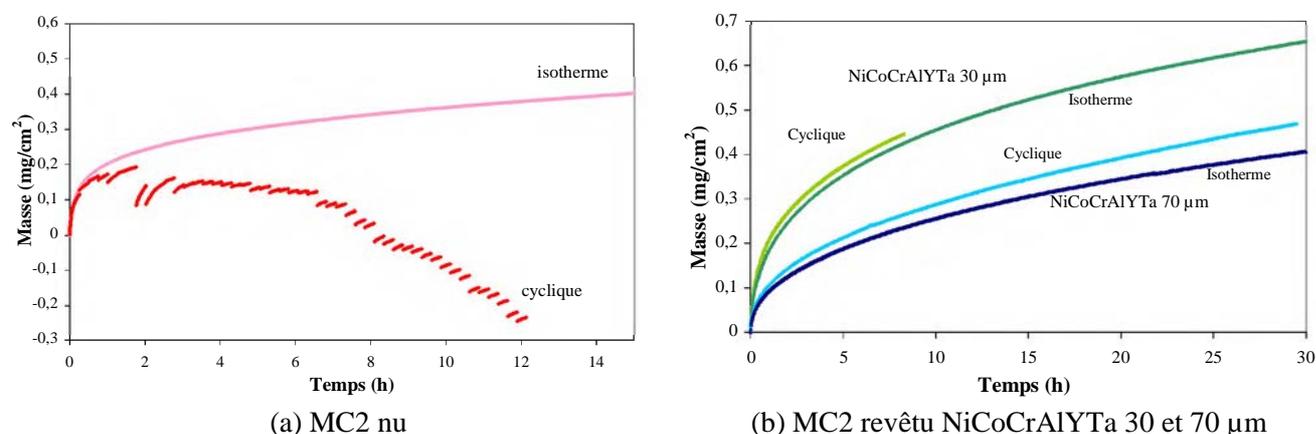


Figure V-1. : Comparaison des cinétiques d'oxydation isotherme et cyclique à 1150°C

V.1.1.a Influence sur la cinétique d'oxydation

Le MC2 nu présente une augmentation de la cinétique d'oxydation lors du cyclage thermique, liée à un écaillage important des couches d'oxydes qui se forment. Après 12h d'essai à 1150°C, la constante de vitesse parabolique est 6 fois plus grande dans le cas d'un essai en conditions de cyclage thermique (Tableau V-1). Cet écart est lié à la croissance rapide d'oxydes transitoires après un écaillage important sur le matériau nu. On retiendra donc que le cyclage thermique augmente la cinétique de consommation en aluminium pour deux raisons : l'écaillage répété des couches à chaque cycle et l'augmentation de la cinétique d'oxydation.

L'analyse de ce diagramme confirme la meilleure performance des systèmes revêtus en conditions de cyclage thermique, et la faible différence de k_p qui existe entre les essais en conditions isotherme et cyclique pour ces systèmes, dans le cas d'essais de courtes durées.

Les valeurs des k_p calculées sur l'ensemble des cycles pour le MC2 nu sont beaucoup plus dispersées que les valeurs obtenues pour les systèmes revêtus. Cela témoigne de l'influence de l'écaillage sur les cinétiques d'oxydation isothermes lors des paliers. Ce diagramme rend bien compte de la nécessité de protéger les superalliages lors de l'utilisation en conditions de cyclage thermique.

V.1.1.b Influence de la fréquence des cycles

La durée du palier à haute température va influencer l'épaisseur des couches d'oxyde formées à chaque cycle et va ainsi modifier l'état des contraintes internes de compression lors du refroidissement. On peut donc s'attendre à ce que le comportement du système soit influencé par la fréquence des cycles. Des essais d'ATG ont été réalisés sur du MC2 avec une durée de palier de 40min à 1150°C sur un appareillage permettant de cycliser plusieurs échantillons à la fois [163]. Cet essai a été comparé avec l'essai d'ATG cyclique précédemment étudié (palier de 15min) et l'essai d'ATG isotherme (Figure V-3, 1 point par cycle). L'essai avec le palier de 40min a été arrêté après 8h d'essai en température puis repris après une longue période à température ambiante. La comparaison entre les différents essais est faite sur 18h à 1150°C.

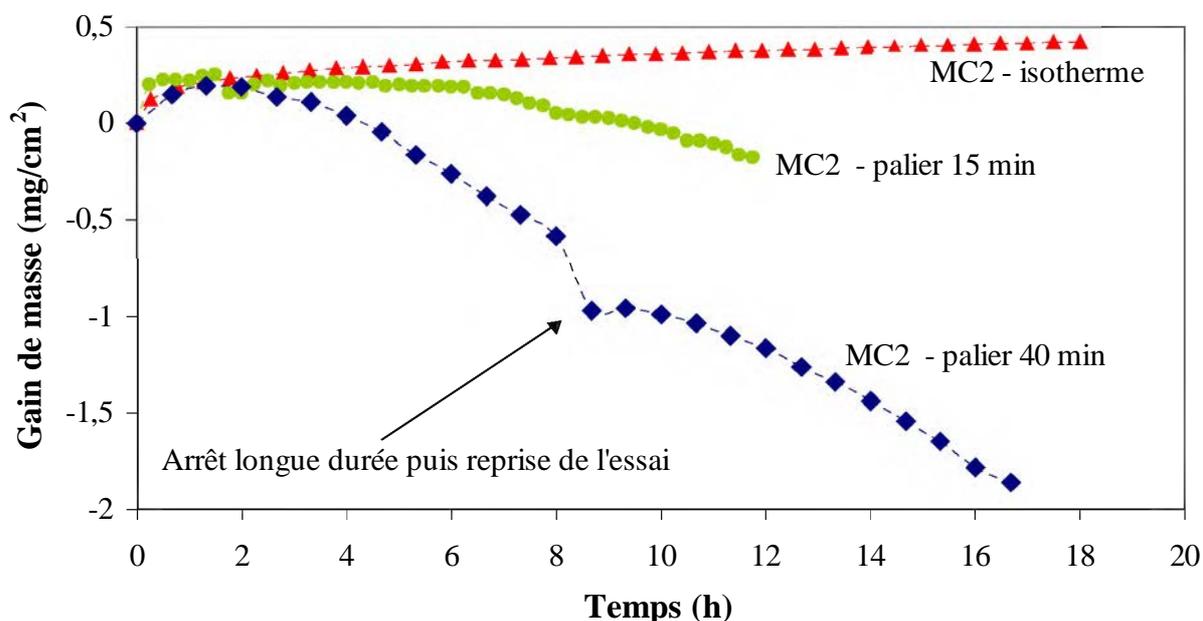
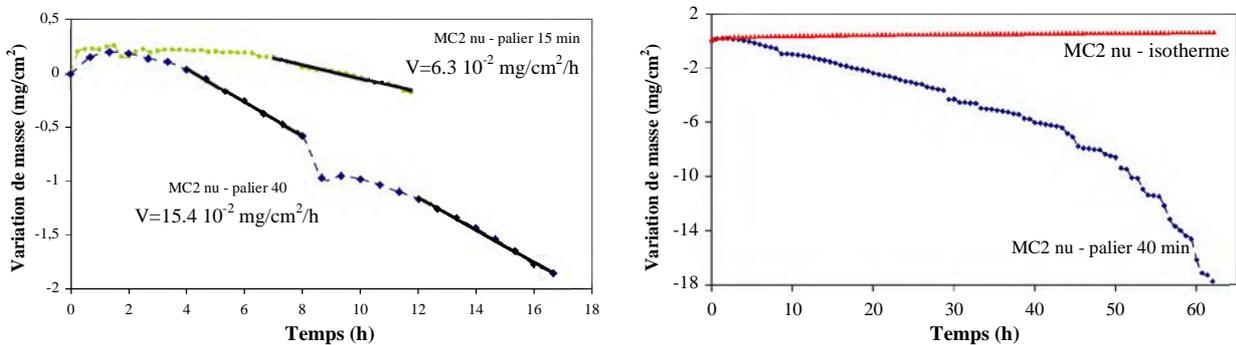


Figure V-3. : Influence de la fréquence des cycles sur le gain de masse net du MC2 à 1150°C

La fréquence des cycles semble avoir une importance du premier ordre sur la cinétique d'écaillage du MC2, même si les durées d'essais considérées sont relativement courtes (<20h). Ces durées d'essai sont cependant suffisantes pour comparer les résultats sur le MC2 non revêtu puisque l'écaillage des couches d'oxydes est observé dès le premier cycle à 1150°C.

Les courbes d'oxydation cyclique s'éloignent de la courbe d'oxydation isotherme ce qui caractérise une perte de masse de l'échantillon par écaillage. Pour les durées de palier testées, les courbes s'écartent d'autant plus de la courbe d'oxydation isotherme que la fréquence des cycles est faible, donc que la durée de palier est élevée. La couche d'oxyde formée après 40min à 1150°C est plus épaisse que celle formée après 15min. Les contraintes internes d'origine thermique seront alors plus importantes dans la couche épaisse, provoquant un écaillage important lors du refroidissement d'autant plus facilement que la couche est épaisse. Les couches minces possèdent en effet une plasticité qui leur permet de compenser les variations de dilatation sans aller à la rupture.

La vitesse de dégradation du MC2 a été estimée sur les courbes de prises de masse en calculant la pente de la courbe pour les régimes considérés comme stationnaires (Figure V-4a). La vitesse de perte de masse d'oxyde est deux fois supérieure pour l'essai à fréquence de cycle faible : $15.4 \cdot 10^{-2} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (palier 40min) contre $6.3 \cdot 10^{-2} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (palier 15min). Ces pertes de masse d'oxyde peuvent ensuite se traduire en terme de masse de métal consommé si la nature de la couche est connue. La comparaison directe est possible lorsqu'on fait l'hypothèse que les couches d'oxydes formées sont identiques lors des essais. La vitesse de dégradation estimée est valable pour une certaine durée de temps (régime stationnaire). Pour des durées d'essai plus longues, la dégradation se traduit finalement par une perte de masse beaucoup plus importante par cycle (phénomène de *breakaway oxidation*), observé après 40h à 1150°C pour des paliers de 40min sur du MC2 (Figure V-4b).



(a) Comparaison de la variation de masse du MC2 à 1150°C (b) Oxydation cyclique (palier 40min) à 1150°C du MC2

Figure V-4. : Influence de la fréquence des cycles sur la vitesse de dégradation des systèmes

Les auteurs montrent que l'écaillage des couches d'oxydes dépend effectivement de la fréquence des cycles [145,181], mais que l'effet du cyclage thermique dépend de chaque système. L'effet de diminuer la fréquence des cycles peut être positif (FeCrAlY, NiAl, FeAl) ou négatif ((Ni,Pt)Al) après 1000h d'exposition à 1200°C [181]. Deux effets contradictoires sont attendus : le nombre d'évènement d'écaillages doit augmenter avec la fréquence des cycles, mais la quantité d'oxyde écaillé à chaque cycle doit diminuer [145]. Pint [181] propose une autre explication au phénomène observé. La taille des défauts créés aux interfaces lors de l'oxydation va augmenter avec la durée du palier et pourrait changer les mécanismes d'écaillage, passant d'un écaillage localisé (fréquence de cycle élevée) à un écaillage affectant une grande partie de la couche d'oxyde (fréquence de cycle faible).

V.1.1.c Influence sur la nature et l'écaillage des couches d'oxydes

Nous avons vu que les revêtements NiCoCrAlY 30 μ m et 70 μ m présentent une bonne résistance à l'écaillage des couches d'oxydes en conditions de cyclage thermique, pour les durées d'essais étudiées (<30h à 1150°C), contrairement au superalliage MC2 qui présente un écaillage important dès les premiers cycles (Figure V-1). L'analyse par DRX des couches d'oxydes présentes en fin d'essai sur les échantillons revêtus montre qu'il n'y a pas de différence entre l'échantillon MC2 revêtu NiCoCrAlYTaNi 30 μ m oxydé en isotherme (100h) et en cyclique (8h) à 1150°C, en terme de types d'oxydes présents. La couche d'oxyde est une couche mixte (alumine-spinelle) dans les deux cas. En comparant les deux diffractogrammes (Figure V-5), identiques en terme de pics, l'oxyde de type spinelle semble se former lors du stade transitoire alors que la croissance de l'alumine contrôle le régime stationnaire, beaucoup plus long lors de l'essai d'oxydation isotherme (100h), ce qui se traduit par un ratio α /S plus grand après 100h.

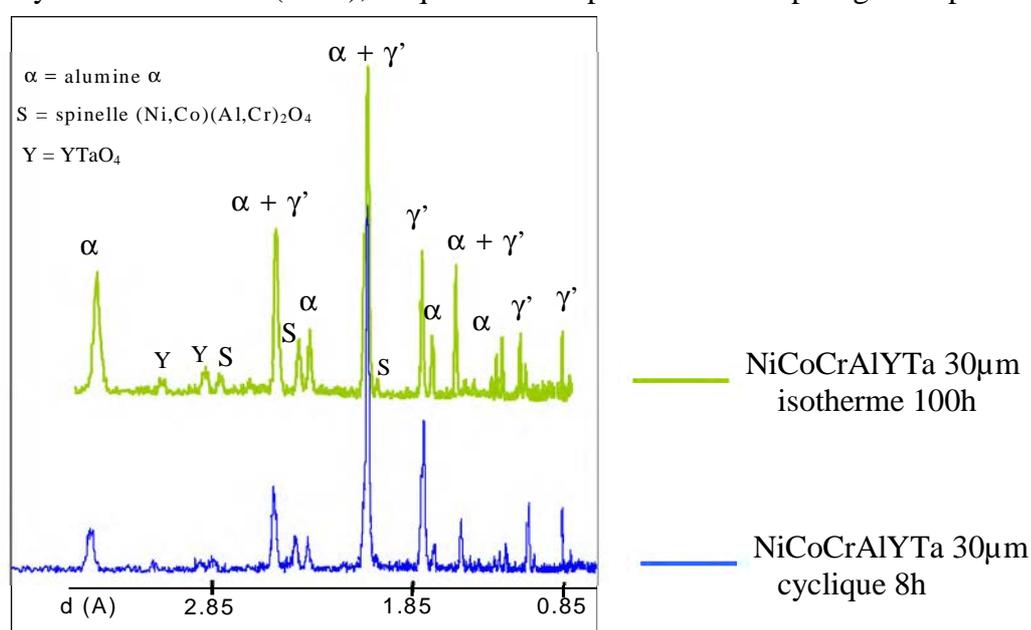


Figure V-5. : Comparaison des diffractogrammes du NiCoCrAlYTaNi 30 μ m oxydée de façon isotherme et cyclée à 1150°C

La différence de comportement à l'écaillage entre les échantillons nus et revêtus peut être expliquée en calculant les contraintes internes dans la couche d'oxyde lors du refroidissement (voir §.I.3.1.b). Taumi et al. [27] montrent que les contraintes de compression dans l'alumine sur le système α -Al₂O₃/MCoCrAlY (où M=Co, Ni et CoNi) sont inférieures à la limite de rupture de l'oxyde sur tout le domaine de température de refroidissement (Figure V-6). Dans le cas des superalliages à base de nickel, les contraintes de compression dans l'oxyde augmentent rapidement lorsque l'amplitude thermique au refroidissement augmente, et deviennent supérieures à la contrainte maximale de l'oxyde massif avant rupture. Suivant ces calculs (issus de la littérature), les revêtements MCoCrAlY maintiennent une bien meilleure intégrité des couches d'alumine que les superalliages à base de nickel lors du cyclage thermique entre 1150°C et la température ambiante.

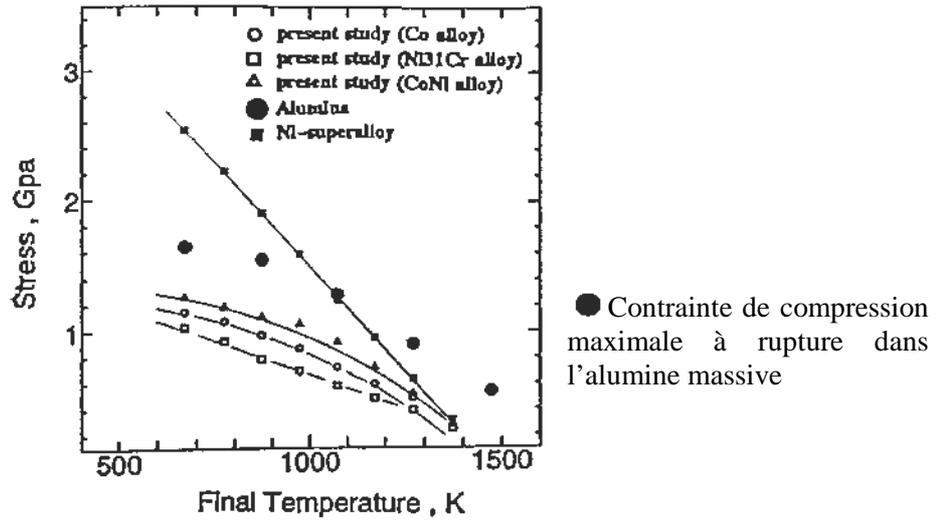


Figure V-6. : Evolution des contraintes de compression dans l'alumine pour différents systèmes [27]

De plus, la consommation d'aluminium pour former les couches d'oxydes et les évolutions microstructurales qui en résultent vont modifier les coefficients d'expansion thermiques (CTE) à l'intérieur du revêtement. Huntz [182] a modélisé l'évolution des CTE lors du vieillissement de la microstructure d'un NiCoCrAlYTta et montre que la différence entre les coefficients d'expansion thermique diminue lors de la transformation de la phase β en γ' près de la surface (Figure V-7). De même, les phénomènes d'interdiffusion vont atténuer la différence d'expansion thermique entre le revêtement et le substrat (α_3 et α_4) et diminuer les contraintes internes au revêtement au fur et à mesure du vieillissement. Les contraintes de compression dans la couche d'oxyde générées pendant le refroidissement seront alors d'autant plus faible que $\Delta\alpha$ est faible, et la résistance des revêtements NiCoCrAlYTta à l'écaillage des couches est finalement améliorée.

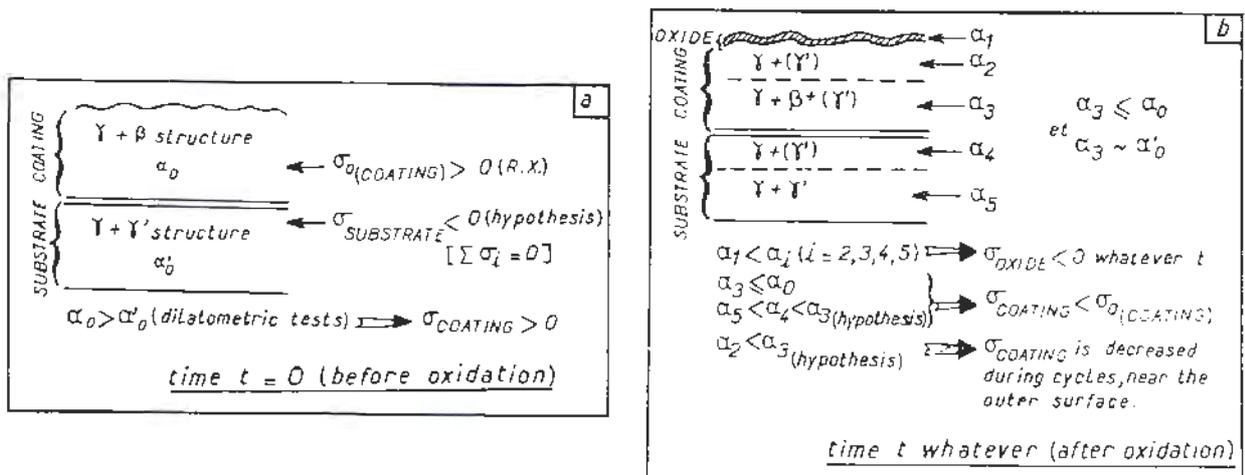


Figure V-7. : Evolution des coefficients thermiques d'expansion en fonction de la microstructure pour un revêtement NiCoCrAlYTta sur superalliage [182]

L'écaillage des couches d'oxydes sur le MC2 nu se produit pendant le refroidissement pour des températures majoritairement inférieures à 100°C. Il n'a jamais été observé d'écaillage pendant le maintien en température, conformément à l'étude de Bouhanek [74] sur l'oxydation des superalliages monocristallins à base de nickel. L'amélioration de la tenue du MC2 à l'écaillage des couches lors du cyclage thermique peut être apportée par l'addition simultanée de Si (0.1% mas.) et Hf (0.1% mas.) [78]. L'analyse des échantillons montre une très nette amélioration du MC2 modifié avec une très faible oxydation même après 1000x1h à 1100°C, et la formation d'une couche fine et adhérente d'alumine. Une amélioration de la résistance à l'écaillage pourrait également être obtenue en diminuant la quantité de soufre contenu dans le superalliage [183], élément bien connu pour être défavorable à la tenue des couches d'oxyde [58].

V.1.1.d Influence sur la consommation d'aluminium

La perte d'aluminium dans le revêtement est due à l'oxydation pour former les couches d'oxydes et à la diffusion vers le substrat dans le cas d'un système revêtu. Pour une certaine durée d'essai à 1150°C, le cyclage thermique modifie la teneur résiduelle en aluminium en favorisant l'écaillage des couches et la réoxydation lors du palier suivant.

Dans le cas du superalliage MC2 non revêtu, la zone externe est appauvrie en aluminium, ce qui se traduit par une zone monophasée γ en surface du superalliage. Nous avons comparé la zone de déplétion obtenue lors des essais d'oxydation isotherme et cyclique sur le MC2 nu (Figure V-8). Après 100h d'oxydation isotherme, la zone de déplétion mesure $(14.9 \pm 3.0) \mu\text{m}$, alors qu'elle est de $(22.7 \pm 4.3) \mu\text{m}$ après 12h d'oxydation cyclique. Dans le cas de l'essai cyclique, la valeur de l'épaisseur de la zone de déplétion est plus élevée et un peu plus dispersée, alors que la durée d'oxydation est 7 fois plus faible. L'épaisseur de déplétion en aluminium montre clairement l'effet du cyclage thermique sur l'augmentation de la cinétique de consommation de l'aluminium. On remarque également sur la Figure V-8b la formation de cavités à la limite inférieure de la zone de déplétion.

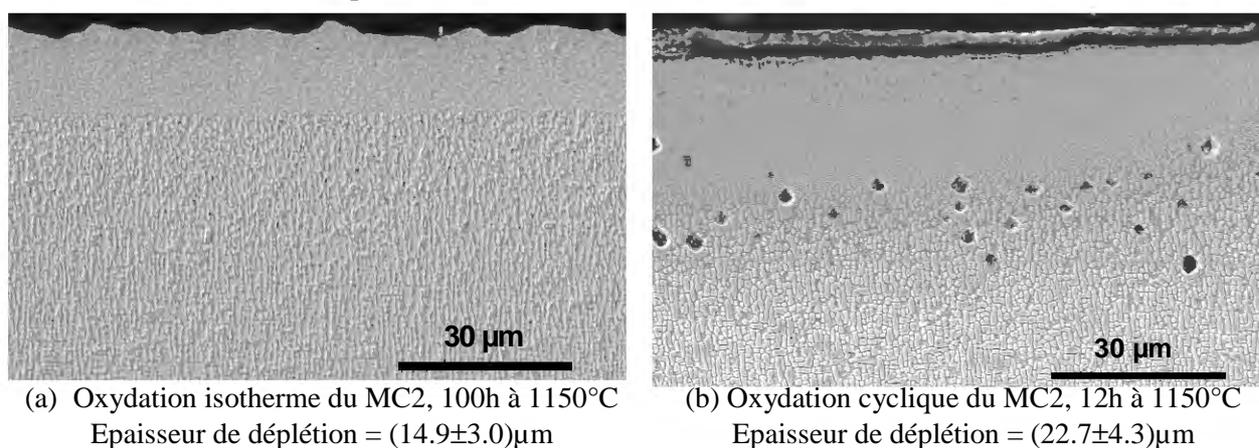


Figure V-8. : Comparaison des zones de déplétion en oxydation isotherme et cyclique à 1150°C

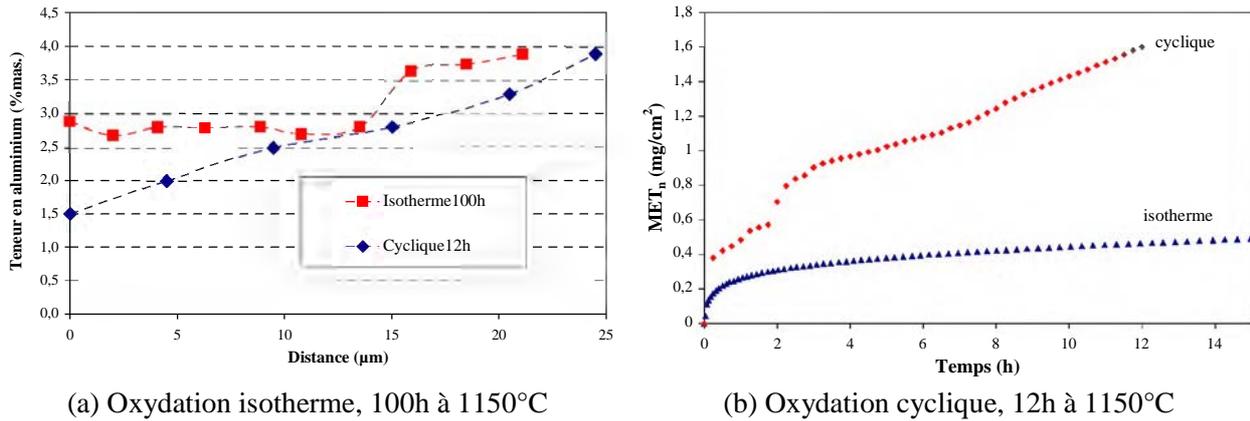


Figure V-9. : Profil de concentration de l'aluminium

Le profil de concentration massique de l'aluminium a été tracé pour les deux essais (Figure V-9a). Le gradient de concentration en aluminium est plus élevé lors du cyclage thermique, ce qui est cohérent avec une vitesse de consommation d'aluminium en surface plus grande (Figure V-9b). Afin d'estimer la durée de vie du système revêtement-substrat, il est intéressant de calculer la masse de métal consommée (MET_n) lors de la formation des couches d'oxydes [94].

$$MET_n = \frac{M_{Met}}{M_O} * GMG_n$$

où le paramètre M_{Met}/M_O est le ratio entre la masse de métal consommé et la masse d'oxygène utilisées pour former la couche d'oxyde et GMG_n le « Growth Mass Gain », c'est-à-dire le gain de masse total de l'échantillon (écaillés d'oxyde comprises).

Dans le cas de l'essai d'ATG isotherme, la consommation métallique pour former la couche d'oxyde est directement reliée au gain de masse relevé (NMG=Net Mass Gain) si l'on fait l'hypothèse que l'écaillage est nul ($GMG_n=NMG_n$).

Dans le cas où la couche d'oxyde formée est de l'alumine, la constante a pour valeur $M_{Met}/M_O=1.13$. La valeur du MET obtenu est 0.81mg.cm^{-2} après 100h d'essai et la cinétique de consommation du métal est :

$$MET[\text{mg.cm}^{-2}] = A + B\sqrt{t} \quad \begin{matrix} A = 2.24 \cdot 10^{-1} \text{ mg.cm}^{-2} \\ B = 5.92 \cdot 10^{-2} \text{ mg.cm}^{-2}\text{h}^{-1} \end{matrix}$$

Dans le cas de l'essai d'ATG cyclique, la consommation métallique pour former la couche d'oxyde inclut le chrome et le nickel en plus de l'aluminium dans les proportions données par l'analyse des couches d'oxydes adhérentes (Figure III-29) soit 35%ato. Al, 54%ato. Cr et 11%ato. Ni (ou 21%mas. Al, 64%mas. Cr et 15%mas. Ni) en supposant que la couche est constituée de fractions volumiques égales d' Al_2O_3 , Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 [95]. Le rapport M_{Met}/M_O a une valeur de 1.83 et le MET_n calculé dans le chapitre III a une valeur de 1.60mg.cm^{-2} (Tableau III-8). En considérant la courbe du MET_n en fonction du temps (Figure V-9b), la consommation métallique peut finalement être modélisée par une perte de 1.60mg.cm^{-2} pour les 48 premiers cycles de 15min à 1150°C, suivi d'un régime stationnaire où la consommation atteint une vitesse de $0.091\text{mg.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}$ (à partir de 6h d'essai, t = temps passé à 1150°C).

$$MET_n[\text{mg.cm}^{-2}] = A + B.t \quad \text{ou} \quad MET_n(\text{mg.cm}^{-2}) = 1.6 + 0.091(t - 12) \quad (t > 12\text{h})$$

Il est intéressant de noter que la cinétique de déplétion est linéaire dans le cas de l'oxydation cyclique, tant que la croissance de la couche de déplétion est contrôlée par le flux constant externe d'aluminium (et non par la diffusion de l'aluminium dans la zone) [95].

V.1.2 Représentativité de la géométrie des échantillons et des essais

Le choix des essais d'oxydation/corrosion mis en place et de la géométrie des échantillons s'est fait afin de simuler au mieux la dégradation des pales de turbine HP en service.

V.1.2.a Géométrie parallélépipédique

La géométrie de l'échantillon va influencer sa durée de vie pendant l'essai en modifiant l'écaillage des couches, souvent accentué dans les coins. Le même test sur des échantillons de géométrie différente (disque, parallélépipède) mais de rapport surface/volume identique conduit à des résultats différents, lors d'essai d'oxydation cyclique à 1250°C (100 cycles, [184]) ou à 1100°C [185]. Il est donc important de choisir la géométrie la plus représentative du système à étudier.

La géométrie parallélépipédique utilisée pour les échantillons d'oxydation (Figure II-13, 1mm d'épaisseur) est représentative d'une partie importante des pales HP TURBOMECA, qui présentent une baignoire (partie centrale évidée) dont l'épaisseur de paroi est comprise entre 0.5 et 1mm. Le bord de fuite (partie arrière de la pale) est directement comparable aux échantillons usinés dont les bords ont été rayonnés ($r=0.5\text{mm}$) afin de limiter au maximum la présence d'arêtes vives qui pourrait faciliter une localisation très rapide de la dégradation.

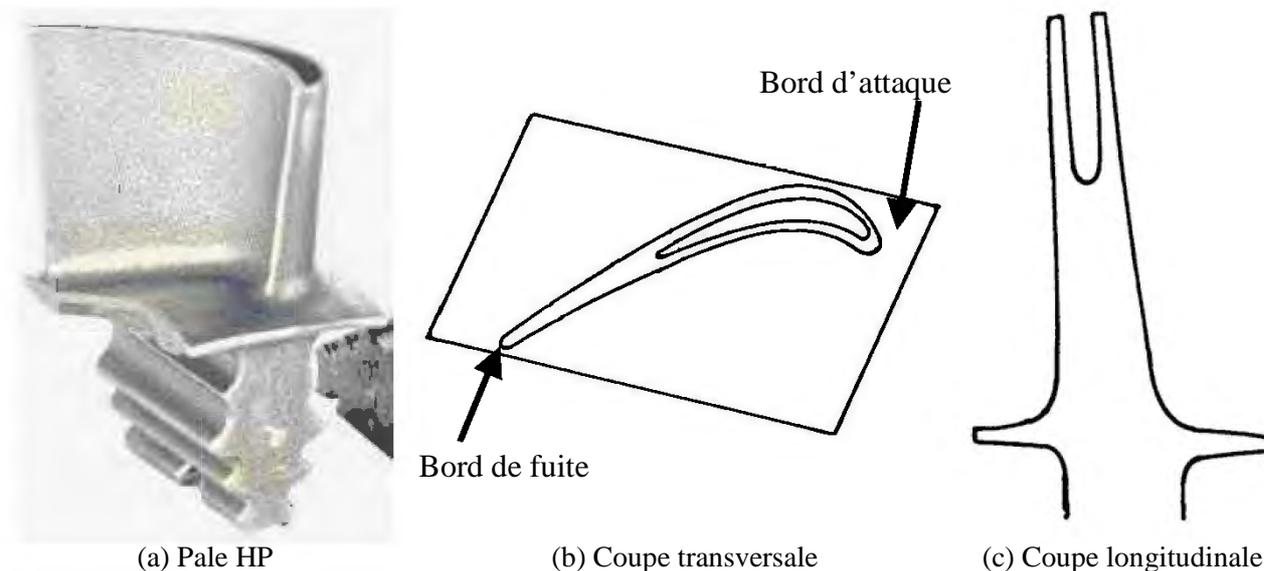


Figure V-10. : Visualisation de la géométrie d'une pale de turbine HP TURBOMECA

Dans le cas des essais d'oxydation, l'augmentation de la surface spécifique et du ratio surface/volume sur les angles et les bords conduit à une déplétion plus rapide des éléments formant la couche d'oxyde dans le revêtement et le substrat.

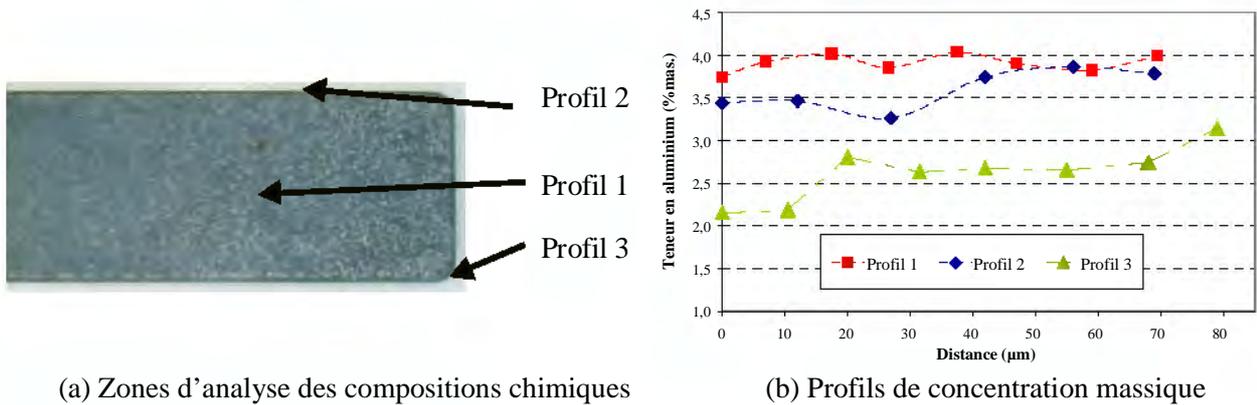


Figure V-11. : Profil de concentration de l'aluminium dans le revêtement après 573 cycles à 1100°C

Des profils de concentration en aluminium ont été réalisés sur une zone plate et sur les bords d'éprouvettes (Figure V-11, après tronçonnage et enrobage de l'échantillon). Ces profils montrent bien que les coins favorisent la consommation d'aluminium et que les zones les plus soumises à la consommation d'aluminium sont les sommets.

Dans le cas du cyclage thermique, l'écaillage des couches d'oxydes et la fissuration du revêtement sont favorisés dans ces zones par suite de l'augmentation des contraintes [186]. La rupture mécanique de la couche intervient surtout à cause des contraintes d'origine thermique (différence d'expansion thermique entre le substrat et la couche d'oxyde) plus que des contraintes de croissance [185].

Dans le cas des essais de corrosion, l'accumulation de sels sur les bords est supérieure à celle sur les surfaces planes de l'échantillon. Par suite de la déplétion de l'aluminium et la formation d'oxydes moins protecteurs dans les coins et les bords, l'initiation de la corrosion est majoritairement observé aux points triples de l'éprouvette, et des dégradations avancées sont visibles sur les bords de l'échantillon (Figure V-12).

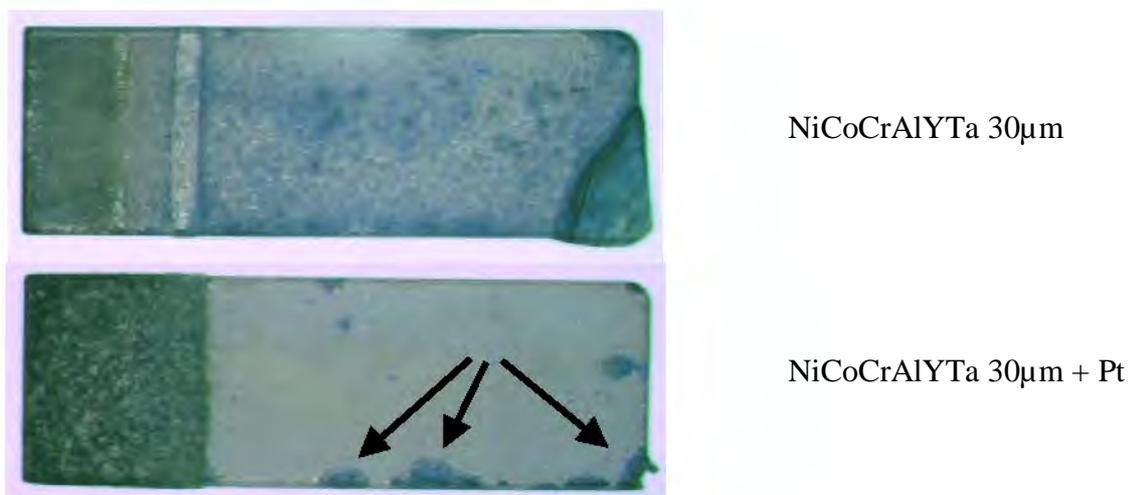
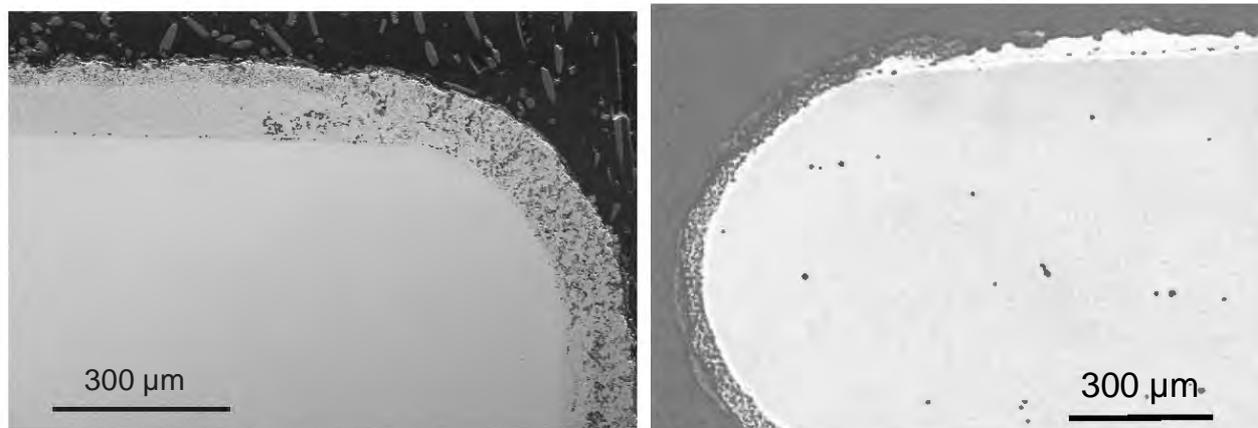


Figure V-12. : Dégradation des échantillons après 945 cycles au banc brûleur 1 zone

L'analyse des échantillons en coupe transversale révèle bien la dégradation plus rapide dans les zones à faible rayon de courbure (Figure V-13a). La comparaison avec la dégradation d'une pale en bord de fuite présente de nombreuses similitudes, sachant que les rayons de courbure sont identiques ($r=0.5\text{mm}$).



(a) Echantillons d'essai, 945 cycles
banc brûleur 1 zone

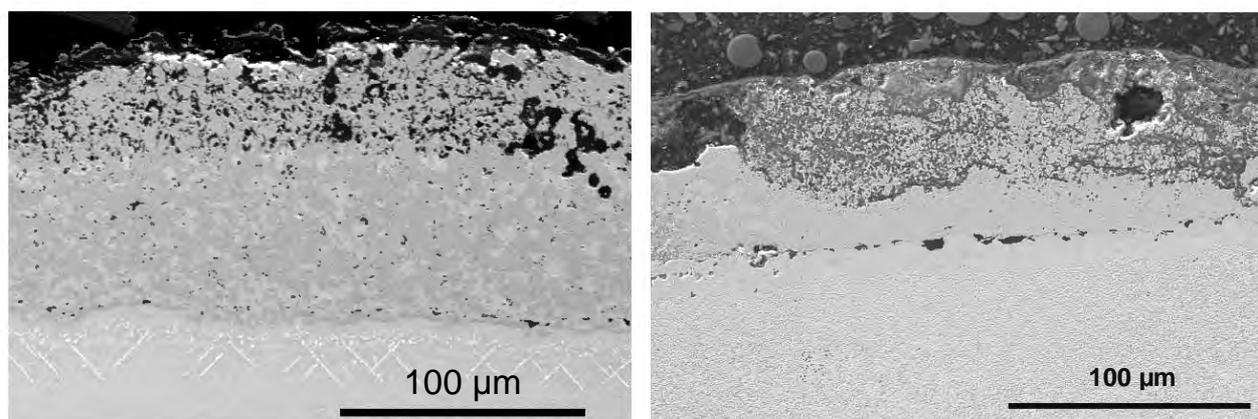
(b) Bord de fuite d'une pale, 3000h

Figure V-13. : Géométrie et dégradation des échantillons [187]

La dégradation des échantillons est donc représentative de l'application pale de turbine avec une dégradation privilégiée sur les bords et points triples.

V.1.2.b Sévérité des essais d'oxydation/corrosion

La dégradation des systèmes dans le cas d'une atmosphère corrosive se fait à une vitesse beaucoup plus élevée que dans le cas d'essais en conditions oxydantes, suite à la présence d'une couche d'oxyde poreuse, non-protectrice, et la formation de sulfures en interne. Les faciès de dégradation obtenus sur le banc brûleur 1 zone après 945 cycles ont été comparés avec le faciès de dégradation observé sur pale après 3000h de service en conditions corrodantes (NiCoCrAlYTa VPS (Vacuum Plasma Spray), Figure V-14). Les faciès sont identiques et caractéristiques d'une dégradation par corrosion de type I, avec la présence d'une oxydation interne et un front de sulfures à l'intérieur du revêtement.



(a) Essai Banc 1 zone – 945 cycles

(b) Conditions corrodantes – 3000h

Figure V-14. : Comparaison des faciès de dégradation sur bancs brûleurs et en retour d'expérience [187]

Le banc brûleur fonctionnant avec des cycles thermiques complexes (banc 1 zone) est donc représentatif de la dégradation rencontrée en service dans des conditions corrodantes, mais en créant une dégradation accélérée par suite de la présence de sels fondus réinjectés de façon continue pendant l'essai. La dégradation est donc représentative de l'utilisation en terme de faciès mais pas en terme de durée de vie, qu'il est difficile de retranscrire puisqu'elle dépend du fonctionnement moteur. Lors d'un essai, il est par contre possible de définir des potentiels de durée de vie en comparant les différents systèmes testés.

V.1.3 Estimation des durées de vie des systèmes

V.1.3.a Influence de l'épaisseur du revêtement

Nous avons mis en évidence dans les chapitres précédents l'importance du réservoir en aluminium dans le revêtement permettant d'assurer le plus longtemps possible la formation d'une couche d'alumine protectrice sur le système. L'ensemble des essais d'oxydation et de corrosion réalisés en conditions isotherme et de cyclage thermique a révélé qu'une épaisseur de revêtement NiCoCrAlYTa de 30 μ m était insuffisante pour la protection du MC2, que ce soit dans des conditions oxydantes ou corrodantes. La durée de vie des éprouvettes MC2 revêtu NiCoCrAlYTa 30 μ m est inférieure à celle des éprouvettes en MC2 revêtu NiCoCrAlYTa 70 μ m ou 110 μ m d'environ 20% pour les essais en conditions corrodantes.

La durée de vie d'une éprouvette revêtue NiCoCrAlYTa 110 μ m est généralement aussi bonne voire meilleure que le système MC2/NiCoCrAlYTa 70 μ m. Cependant, nous avons noté quelques cas où la dégradation était plus avancée sur les points triples des éprouvettes revêtues du NiCoCrAlYTa de 110 μ m d'épaisseur (Figure V-15).

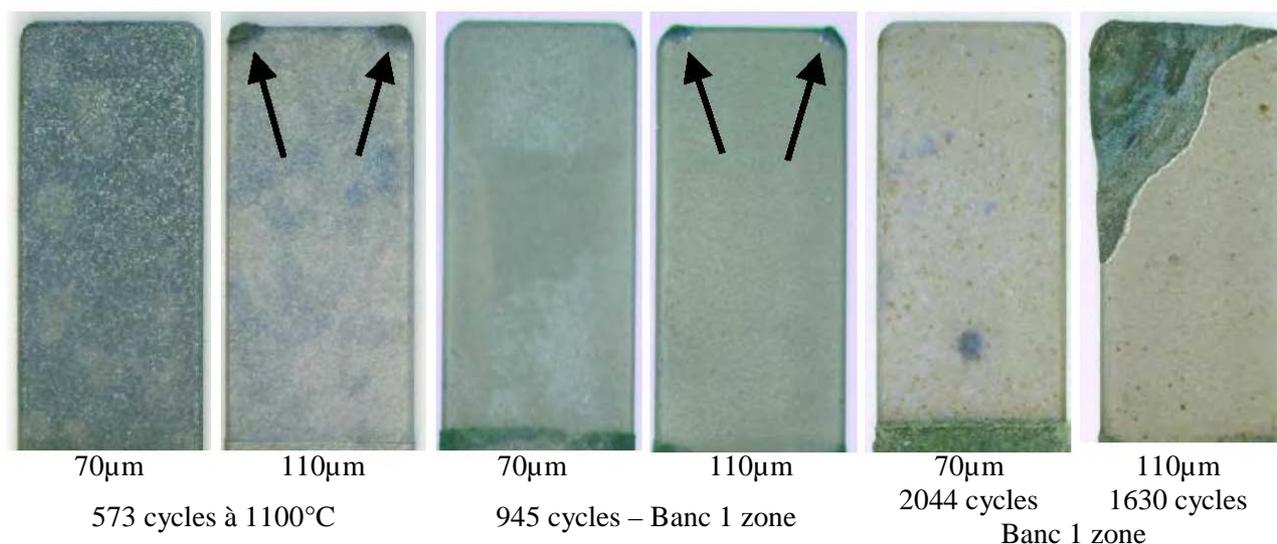


Figure V-15. : Influence de l'épaisseur du revêtement sur l'initiation de la dégradation des échantillons

Dans les trois cas présentés ci-dessus, pour une même durée d'exposition les échantillons revêtus du NiCoCrAlYTa le plus épais présentent une dégradation plus prononcée dans les zones les plus sollicitées lors du cyclage thermique. Nous avons vu dans l'introduction bibliographique qu'une des plus importantes propriétés mécaniques des revêtements pour leur résistance à la fatigue thermique était leur ductilité et leur température de transition ductile-fragile (DBTT, Figure I-21).

Lors du refroidissement de l'échantillon parallélépipédique, l'évacuation de la chaleur se fait plus rapidement dans les coins. Il se crée donc un gradient de température entre ces zones et le reste de l'éprouvette, et le revêtement et sa couche d'oxyde se retrouvent en tension dans les zones les plus froides. Ces contraintes de tension vont s'ajouter à celles créées par la différence de coefficient d'expansion thermique entre le revêtement et le substrat métallique (Figure I-19). Les trois revêtements présentent la même température de transition, mais à une température donnée, la ductilité du revêtement dépend également de son épaisseur (Figure V-16).

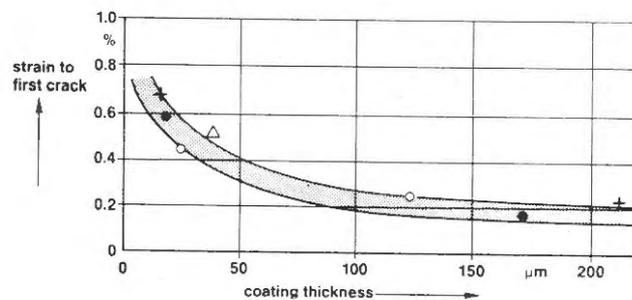


Figure V-16. : Influence de l'épaisseur d'un revêtement NiAl sur sa ductilité [140]

Plus le revêtement est mince, et plus il est « ductile ». En effet, plus l'épaisseur de revêtement est faible, plus la taille des défauts créés aux interfaces est faible, ce qui augmente la résistance du système à la rupture et donc la ductilité.

Lorsque la température franchit la DBTT lors du refroidissement, le revêtement devient fragile et les contraintes de traction internes au revêtement peuvent être supérieures à la contrainte maximale que peut subir le revêtement. Le revêtement épais (110μm) peut donc se fissurer puisque sa ductilité est plus faible, favorisant ainsi la pénétration des dépôts corrodants (Figure V-17a) puis l'oxydation interne du revêtement (Figure V-17b).

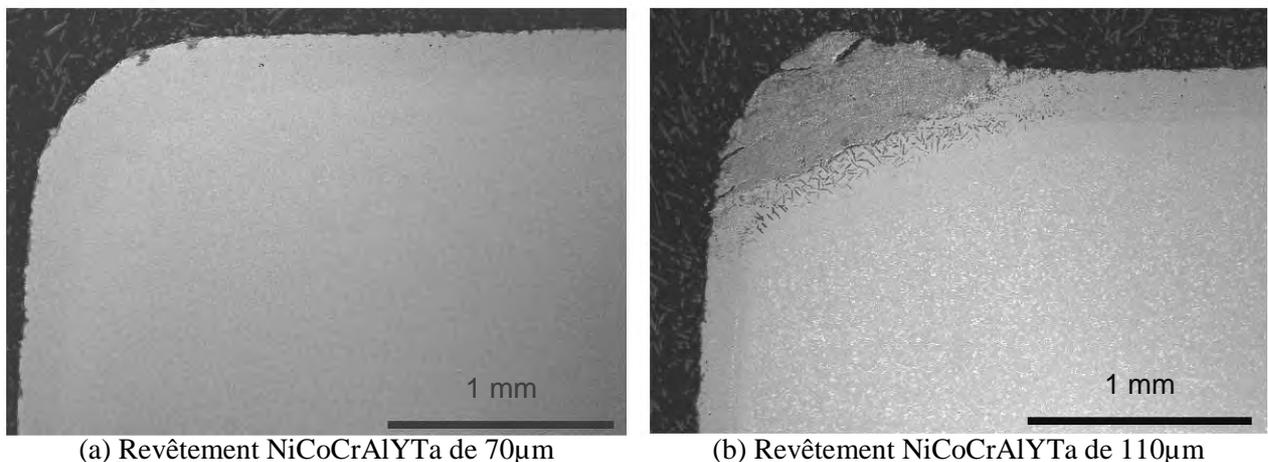


Figure V-17. : Comparaison de la dégradation sur les sommets après 573 cycles à 1100°C

Dans des conditions de cyclage thermique en atmosphère de gaz de combustion, une épaisseur de revêtement importante peut se révéler néfaste pour la tenue du système et la résistance à l'initiation des phénomènes de corrosion.

V.1.3.b Diagrammes d'occurrence de phase s

Les résultats obtenus en terme d'analyse microstructurale et de composition chimique pour les essais sur les bancs brûleurs ont été comparés à ceux obtenus dans des conditions d'oxydation isotherme. Les cycles thermiques utilisés sur le banc 1 zone étant des cycles thermiques complexes, une température équivalente a été estimée en considérant l'épaisseur de la zone d'interdiffusion et en la comparant aux épaisseurs obtenues dans des conditions isothermes (900h) et sur le banc trois zones (954 cycles de 1h). La zone d'interdiffusion mesurée est de $9.5\mu\text{m}$ d'épaisseur à 900°C , $16\mu\text{m}$ à 950°C et $25\mu\text{m}$ à 1000°C , et la température équivalente estimée pour l'essai sur le banc brûleur 1 zone est de l'ordre de 950°C avec une zone d'interdiffusion de $17\mu\text{m}$.

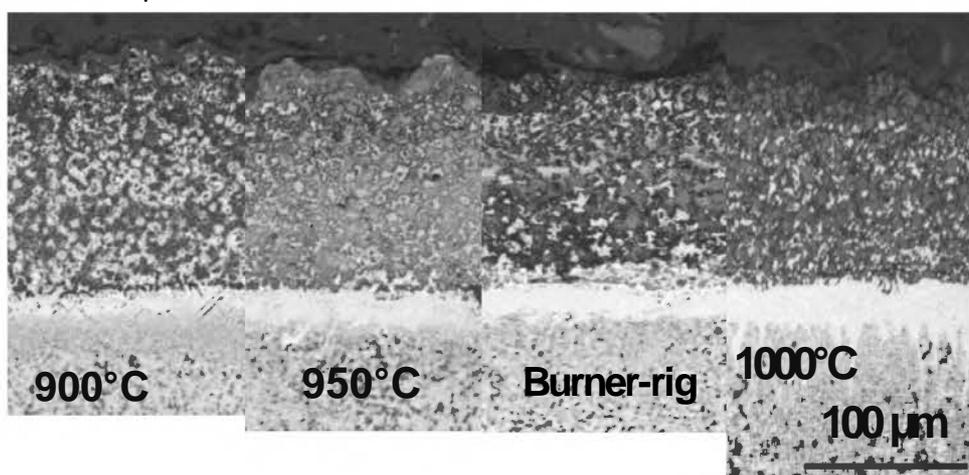


Figure V-18. : Estimation de la température équivalente correspondant à l'essai sur le banc brûleur 1 zone [187]

Le diagramme de la Figure V-19 présente les microstructures obtenues pour les systèmes après les essais sur banc brûleurs et en conditions isothermes. Ces microstructures correspondent à des zones saines et peu dégradées du revêtement (pas de dégradation par corrosion). On constate que les deux types d'essais débouchent sur des résultats similaires en terme de microstructure après 900h ou 950cycles. Les essais isothermes permettent donc de simuler correctement le vieillissement microstructural des revêtements NiCoCrAlYTa dans des zones peu dégradées par corrosion sur les éprouvettes passées aux bancs brûleurs. Ceci s'explique par le fait que les revêtements NiCoCrAlYTa sont résistants à l'écaillage des couches d'oxydes lors du cyclage thermique et que les phénomènes de corrosion sont limités lors de la période d'incubation, pendant laquelle la dégradation des systèmes équivaut à la dégradation par oxydation à la même température.

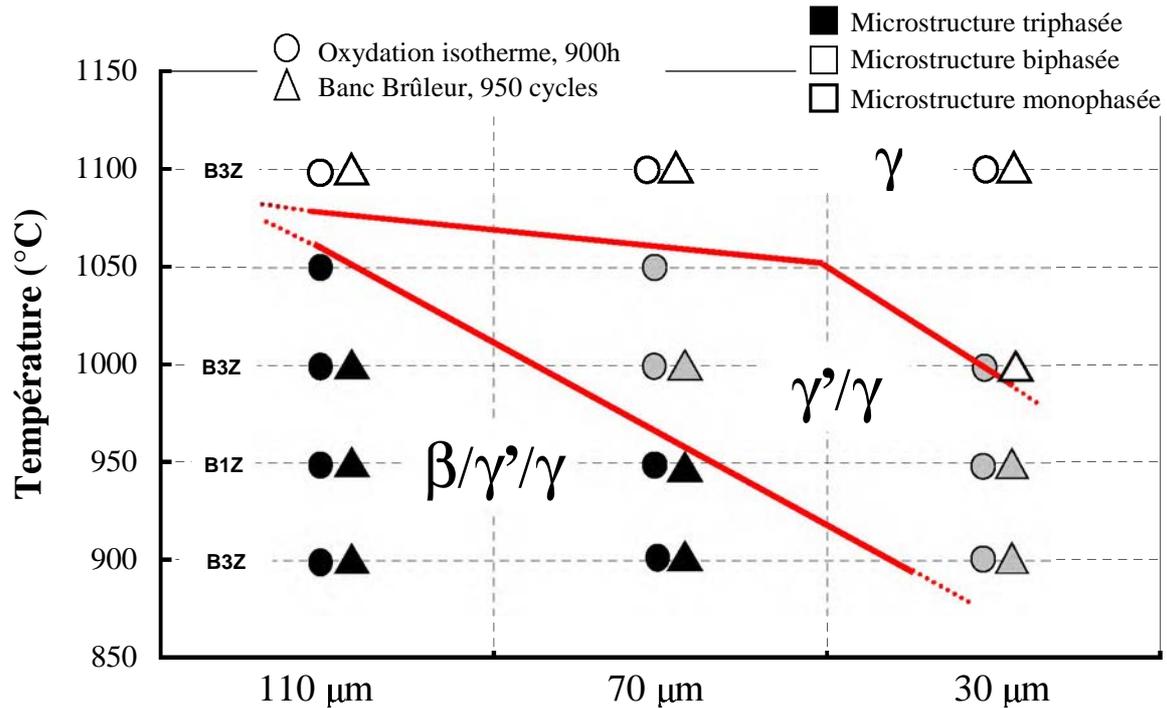


Figure V-19. : Cartographie de la microstructure des zones saines après essais d'oxydation/corrosion

Cependant, la majorité des éprouvettes présentent après 950 cycles aux bancs brûleurs des zones dégradées par les mécanismes de corrosion (Figure III-42), avec la présence d'oxydation interne et de sulfures d'yttrium. Les microstructures résiduelles des revêtements observées dans les parties dégradées du revêtement après essais aux bancs brûleurs sont indiquées Figure V-20.

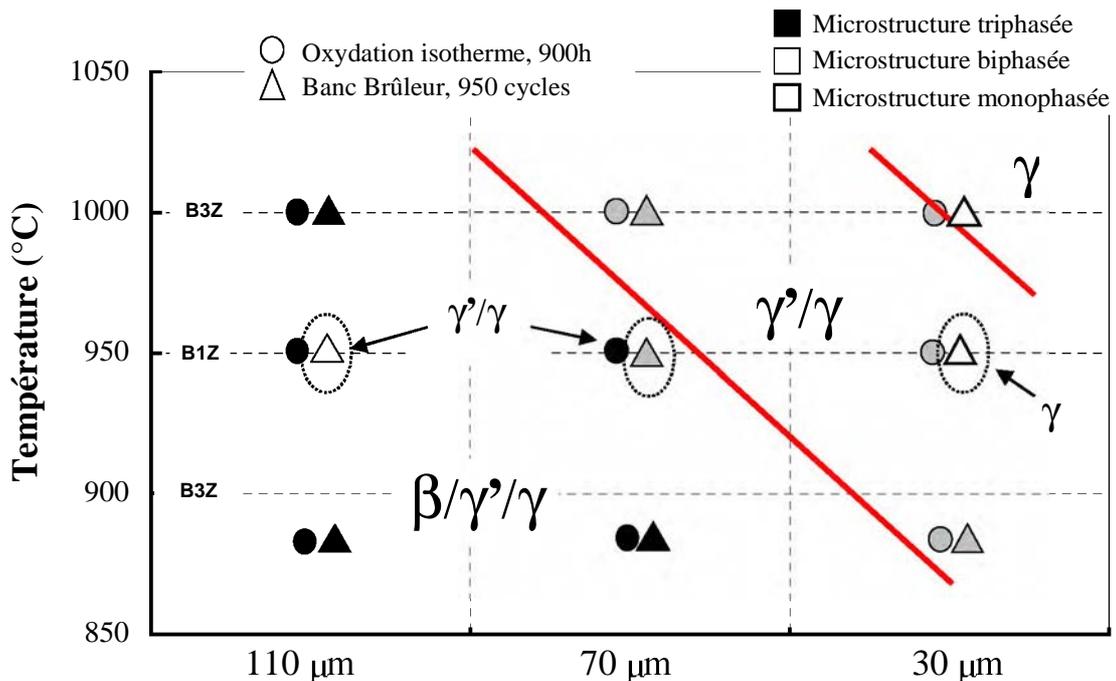


Figure V-20. : Cartographie de la microstructure des zones dégradées après essais aux bancs brûleurs

Le cycle thermique utilisé sur le banc brûleur 1 zone (Figure III-40) a été optimisé pour favoriser les phénomènes de corrosion haute température. Cet essai s'avère être plus sévère que l'essai effectué en cyclage thermique simple sur le banc 3 zones à 900°C (Figure V-20). Il conduit à une dégradation plus rapide et plus prononcée des échantillons, en terme de propagation, suite au passage à des températures de 1000°C (5min). Dans le cas des essais de corrosion, la présence d'un front de corrosion interne au revêtement accélère la consommation de l'aluminium dans le revêtement et les transformations microstructurales qui en résultent (Phases $\beta \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$). Malgré son réservoir en aluminium important, le revêtement NiCoCrAlYTaN de 110 μ m d'épaisseur est biphasé γ'/γ dans les zones dégradées après 945 cycles au banc brûleur 1 zone. Le potentiel du revêtement à former ou à reformer après écaillage une couche d'alumine protectrice en atmosphère oxydante n'est plus suffisant pour assurer la même durée de vie en conditions corrodantes induites par les sels fondus Na₂SO₄. La propagation rapide du front de corrosion à l'intérieur du revêtement peut conduire à la dégradation totale du revêtement sur certaines parties localisées alors que la majorité du revêtement présente une structure biphasée γ'/γ . Le cyclage thermique accentue quant à lui l'écaillage des couches de sels fondus formées en surface et provoque l'initiation des procédés de corrosion.

Les diagrammes d'occurrence de phases, construits à partir des banques de données issues des essais d'oxydations isothermes, délimitent des durées de vie maximale du revêtement en conditions oxydantes. La prise en compte de la corrosion nécessite l'utilisation d'un facteur supplémentaire limitant la durée de vie. Cependant, la complexité des mécanismes de corrosion et la vitesse de propagation rendent difficile l'estimation des durées de vie des systèmes en conditions corrodantes.

V.1.3.c Prise en compte de la corrosion dans l'estimation des durées de vie des systèmes

La durée de vie du système en température est déterminée par le mécanisme de dégradation le plus endommageant dans les conditions données, et par les interactions complexes entre les différents mécanismes (oxydation, écaillage des couches d'oxydes, corrosion, érosion, interdiffusion...). Les modèles utilisés pour déterminer la durée de vie des systèmes doivent prendre en compte ces différents types de dégradation suivant les conditions opératoires.

Lorsque la sollicitation la plus endommageante des systèmes est l'oxydation, la durée de vie est contrôlée par la consommation des éléments protecteurs pour former la couche d'oxyde et par l'interdiffusion avec le substrat. La protection est assurée tant que la teneur en aluminium est suffisante pour former une couche protectrice d'alumine. Le maintien d'un réservoir en éléments protecteur (Al, Cr) permet donc d'améliorer la résistance à l'oxydation. La dégradation du revêtement est ensuite accélérée par la formation d'oxydes moins protecteurs à croissance rapide, conduisant à un stade d'oxydation dit catastrophique. Dans ces conditions, la modélisation de la durée de vie des systèmes doit prendre en compte la consommation des éléments d'alliages protecteurs par oxydation et l'interdiffusion des éléments vers le substrat. Le cyclage thermique est pris en compte par l'intermédiaire de son effet sur l'écaillage et la cinétique de croissance des couches d'oxydes.

Des modélisations numériques ont été mises au point par différents auteurs en utilisant une approche statistique (Smialek et al. [143], modèle de prévision COSP (Cycling Oxidation Spalling Programm)), probabiliste (Poquillon et al. [144]), déterministe (Smialek [188]), ou mécanique (Chan et al. [189,190], modèle de prévision COATLIFE) de l'écaillage. Les modèles permettent de calculer une vitesse de consommation de métal. L'estimation de la durée de vie du système est possible à partir du moment où on choisit un critère de fin de vie. Vialas [173] a fait la liste dans sa thèse des critères les plus pertinents pour estimer la durée de vie des systèmes revêtus dans des conditions oxydantes. La teneur minimum critique en aluminium semble être le critère le plus pertinent, mais cette teneur critique dépend en fait de chaque système. L'évolution de la teneur en aluminium dans le revêtement peut dans tous les cas être utilisée comme indicateur de l'état de dégradation du revêtement et de prédiction de la fin de vie du revêtement, mais elle nécessite un suivi destructif des systèmes. Cette approche a été utilisée dans les diagrammes d'occurrence de phases présentés dans le chapitre III.

La modélisation de la durée de vie des revêtements de type MCrAlY en conditions oxydantes a été abordée par plusieurs auteurs [191-193]. Lee et al [191] ont proposé la modélisation de l'évolution microstructurale des MCrAlY (γ/β) en prenant en compte l'oxydation et l'interdiffusion et en se basant sur les profils de concentration de l'aluminium. L'utilisation du modèle nécessite la connaissance de différents paramètres : composition initiale du revêtement et du substrat, épaisseur initiale du revêtement, fraction volumique de la phase β dans le revêtement, constante parabolique d'oxydation k_p , constante d'oxydation, coefficient de diffusion de l'aluminium dans le revêtement. Les auteurs montrent que le paramètre qui a le plus d'influence dans l'estimation de la durée de vie est l'épaisseur de revêtement, donc le réservoir en Al. A 950°C, le revêtement MCrAlY étudié d'épaisseur 50 μm à une durée de vie estimée à 1500h, contre près de 6000h pour le revêtement de 100 μm et 15000h pour le revêtement de 150 μm d'épaisseur. Krukovsky et al. [194] proposent de modéliser la durée de vie des revêtements MCrAlY en utilisant des profils de concentration en aluminium. Les différents paramètres (coefficients de diffusion de l'aluminium, cinétique d'oxydation k_p) sont calculés a posteriori à partir des profils de diffusion (application de la technique de solution inverse des problèmes). Les données sont ensuite utilisées dans des modèles mathématiques existants [191] à même durée et à même température, puis une extrapolation est réalisée pour obtenir les profils de diffusion pour des durées de vie plus longues.

La teneur critique en aluminium nous semble le critère le plus pertinent de fin de vie des revêtements NiCoCrAlYTa étudiés. Dans le cas du revêtement de 30 μm d'épaisseur, la teneur en aluminium est passée sous la valeur seuil des 3% massique (Figure III-15) pour les durées d'essais réalisées. Les revêtements plus épais ont conservé un fort pouvoir protecteur, même après 3600h à 950°C (Figure III-5 et Figure III-16). Ces deux diagrammes d'occurrence de phases pourront être complétés par des courbes d'iso-concentration à faible teneur en aluminium en extrapolant à partir des données obtenues, ou en réalisant des essais à durées de vie plus importantes. Ce dernier cas nécessiterait la mise en place d'essais de plus de 10000h.

La difficulté de la modélisation des phénomènes de corrosion vient du fait que la dégradation se fait généralement en trois étapes bien distinctes [65]. La période d'incubation caractérise la période pendant laquelle la couche d'oxyde se développe et les dépôts corrosifs se déposent, sans présenter de dégradation majeure. La vitesse de réaction pendant cette période est très faible et correspond à celle qui serait observée au cours de réactions d'oxydation se produisant à la même température en l'absence de dépôts salins. L'analyse des zones saines des éprouvettes après essai au banc brûleur est donc équivalente à la dégradation observée en conditions d'oxydation cyclique. L'initiation détermine le moment où les premières dégradations apparaissent par dissolution de la couche d'oxyde. Cette initiation se fait de façon dispersée et ne suit pas une loi de distribution normale. Il est donc nécessaire d'utiliser des modèles statistiques puisque ces zones sont le facteur limitant de la durée de vie des systèmes [195]. La propagation caractérise ensuite l'avancée catastrophique de la dégradation par l'augmentation brutale de la vitesse de corrosion. Cette étape de propagation est associée à de profondes modifications de la morphologie des couches de corrosion.

Deux critères de fin de vie peuvent être définis [196] : la pénétration de la dégradation jusqu'au substrat ou l'acceptation d'un certain degré d'attaque dans le substrat et l'attente de la rupture mécanique. Le critère de résistance à la corrosion à chaud est souvent défini par la durée de la période d'incubation, que plusieurs paramètres détaillés par Pettit et Giggins [65] sont susceptibles de modifier (température, composition et vitesse des gaz, composition des dépôts, érosion...) (Figure V-21).

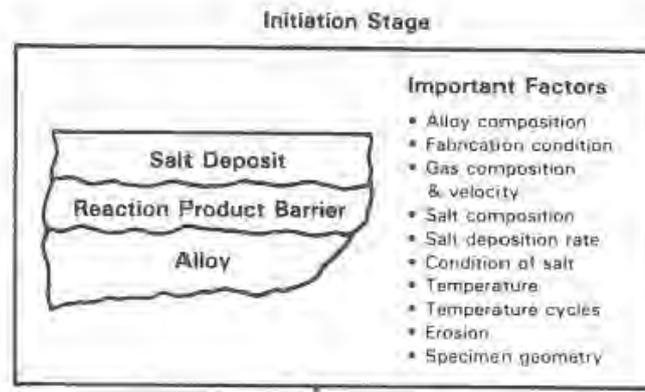


Figure V-21. : Paramètres déterminant l'initiation des phénomènes de corrosion [65]

La plus grande difficulté dans l'estimation du début d'initiation est qu'elle est fortement dépendante de la nature et du taux de dépôts formés sur la pale, donc de la composition des gaz et de la vitesse des contaminants (« contaminant flux rate », CFR). Il est donc extrêmement délicat de modéliser les processus de corrosion et d'aboutir à l'obtention des durées de vie.

Nicholls [196] a mis au point un modèle de l'évaluation de la vitesse de corrosion basé sur une approche statistique, avec l'étude des profondeurs de pénétration sur l'échantillon.

$$X_{e(1-\alpha)} = X_{Na}^{0.8} \left\{ A + B\sqrt{t} + C.t.\ln[-\ln(1-\alpha)] \right\}$$

X_e = profondeur de pénétration (μm)
 α = Risque à t
 X_{Na} = Flux sodium ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

Où A, B, C sont des constantes qui dépendent de la température et de la composition du système.

Une modélisation a également été proposée à partir de plusieurs essais menés en laboratoire où les dépôts et la composition des sels, la température et les flux de gaz ont été parfaitement contrôlés [197]. Ces modélisations sont malheureusement bien applicables pour la corrosion de type II mais moins adaptée pour la corrosion de type I.

Enfin, Nicholls et al. [198] proposent une autre modélisation de la corrosion, qui ajoute un critère de dégradation à celle obtenue dans des conditions oxydantes (y_0).

$$\text{Corrosion.damage} = y_0 + A \cdot \ln\left(1 + \frac{\text{Flux} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Flux}_0}\right)$$

Où A et Flux_0 dépendent de nombreux paramètres expérimentaux (teneur en SO_x , HCl, H_2O notamment). L'utilisation de tels modèles est lourde à mettre en place. On retiendra l'idée d'appliquer un facteur réducteur à la durée de vie obtenue lors d'un essai d'oxydation. Les essais aux bancs brûleurs ont conduits à des durées de vie de 1938cycles (banc 3 zones, 900°C) et 1573cycles (banc 1 zone, 950°C) pour le revêtement NiCoCrAlYTA de $110\mu\text{m}$, alors que la durée de vie est estimée à plus de 10000h dans des conditions isothermes. En conclusion, la réalisation d'essais en conditions corrosives est nécessaire afin de prendre en compte la dégradation par corrosion, qui contribue à la réduction de la durée de vie des systèmes. La complexité des phénomènes et le nombre de paramètres mis en jeu ne permettent pas de donner une estimation précise des durées de vie des systèmes. La réalisation d'essais au banc brûleur et la comparaison avec le retour d'expérience permettent par contre de s'ajuster sur le fonctionnement en service.

V.2 INFLUENCE DU CYCLAGE THERMIQUE SUR LA CINETIQUE D'ENDOMMAGEMENT EN FLUAGE A 1150°C

Les essais de fluage réalisés en condition de cyclage thermique ont été conduits à $1150^\circ\text{C}/80\text{MPa}$. Ils mettent donc en jeu des mécanismes de déformation propres au fluage à haute température sous faible contrainte. Dans ces conditions, la mise en place d'une structure en radeaux favorise la résistance au fluage du matériau en limitant la montée des dislocations [105]. Afin de comprendre l'effet du cyclage thermique sur la durée de vie en température et sur l'augmentation de la vitesse de fluage stationnaire, mis en évidence dans le Chapitre IV, il est nécessaire de recueillir les informations les plus pertinentes concernant les effets des divers paramètres physiques (désaccord réticulaire), chimiques (évolution de la fraction volumique) et microstructuraux (mise en radeaux de la structure γ/γ') qui influent sur l'évolution morphologique et sur les mécanismes de déformation de cette microstructure en radeaux. Nous n'avons pas tenté d'établir des lois de comportement pour ces essais de fluage en conditions de cyclage thermique mais essayé d'obtenir des informations sur les interactions complexes qui lient microstructure, température et contrainte. Nous essayerons ainsi de savoir si cet effet est dû à une interaction mécanique/oxydation, avec des phénomènes surfaciques mettant en jeu l'écaillage des couches d'oxyde lors du refroidissement, ou à des effets volumiques mettant en jeu les structures mises en place à cœur pour résister au fluage.

V.2.1 Phénomène contrôlé par la réactivité de surface ?

Le cyclage thermique des éprouvettes lors d'un essai de fluage va favoriser l'écaillage des couches d'oxydes formées lors du palier en température. L'écaillage répété des couches accélère la consommation de l'aluminium dans le MC2 et augmente l'épaisseur de la zone de déplétion en précipités γ' , ce qui conduit à la formation d'une section à faible tenue mécanique en surface. La protection du matériau par un revêtement NiCoCrAlYTa et la mise en place d'essais sous atmosphère faiblement oxydante (ArH_2) limite la formation d'une zone monophasée γ non porteuse en surface.

V.2.1.a Prise en compte des sections non porteuses dans le modèle d'endommagement

L'endommagement du matériau doit prendre en compte l'évolution de la section avec le temps. Pour cela, Dryepondt [8] a considéré trois types d'endommagement intervenant dans l'effet « paroi mince ». Ils sont relatifs à l'apparition des zones de déplétion et d'interdiffusion, à l'injection de lacunes, et au développement de bandes de coalescence à 45° par rapport à l'axe de sollicitation. Le cyclage thermique influence fortement l'évolution de l'épaisseur des zones non porteuses lors d'essais de fluage sur des éprouvettes nues, et nous allons prendre en compte l'épaisseur e de cette zone dans les modèles de prédiction de durée de vie. L'intégration du modèle de Rabotnov-Katchanov donne une durée de vie t_c (en heures) [199] :

Équation V-1.
$$t_c = \frac{1}{k+1} \left(\frac{\sigma}{A} \right)^{-r}$$
 σ = contrainte appliquée
 A, r, k = coefficients d'endommagement
 Hypothèses de Katchanov $k = r$

En supposant e constante pour faciliter les calculs, la prise en compte de l'épaisseur de déplétion dans les calculs donne [8] :

Équation V-2.
$$t_c = \frac{1}{k+1} \left(\frac{\sigma}{A(1-Re)} \right)^{-r}$$
 R = coefficient lié au type de l'éprouvette
 ($R=2.66\text{mm}^{-1}$ dans le cas d'une éprouvette prismatique)

Pour des conditions de sollicitations en température identiques, et en supposant que les coefficients d'endommagements sont les mêmes, le rapport des durées de vie entre les essais en conditions isotherme et de cyclage thermique a pour valeur :

Équation V-3.
$$\frac{t_{\text{isoT}}}{t_{\text{cycT}}} = \left(\frac{1-Re}{1-Re'} \right)^r$$
 e = épaisseur de déplétion en isotherme
 e' = épaisseur de déplétion en cyclage thermique

L'analyse des épaisseurs des zones de déplétion après essai de fluage a été effectuée par attaque électrolytique et les résultats sont donnés Figure V-22.

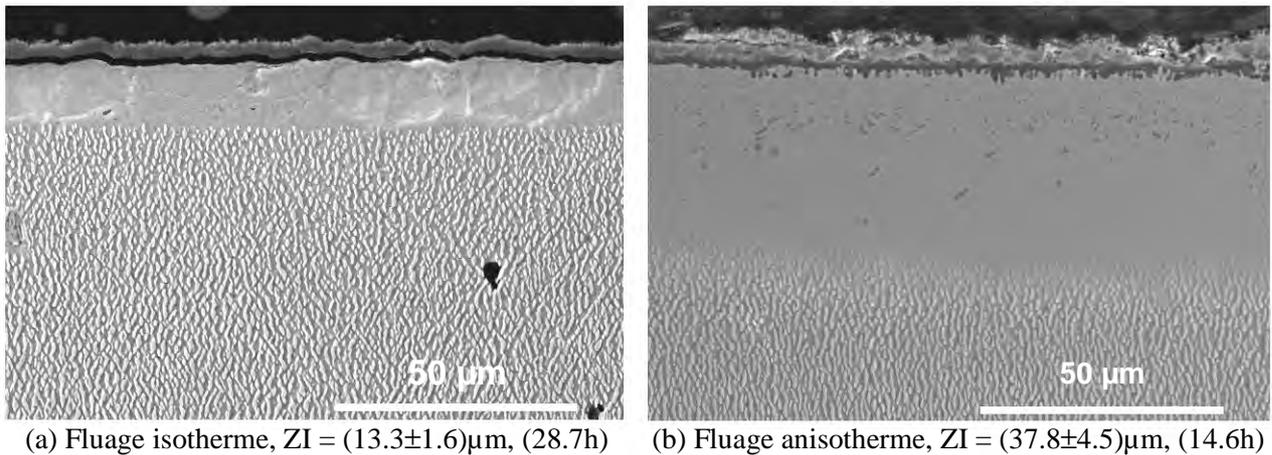


Figure V-22. : Epaisseur des zones de déplétion sur MC2 après essai de fluage

Malgré une durée en température deux fois inférieure, l'épaisseur de la zone de déplétion obtenue après essai de fluage en cyclage thermique est plus de deux fois supérieure, avec une valeur beaucoup plus dispersée. La valeur de l'épaisseur de la zone de déplétion en γ' résulte en effet de l'écaillage des couches et de la réoxydation. Lorsqu'on injecte les valeurs des épaisseurs dans l'équation V-3, en utilisant le coefficient d'endommagement r identifié à 1150°C en fluage isotherme [199], on obtient des rapports de durées de vie comparables entre le modèle et l'essai (Tableau V-2).

Réduction durée de vie	Modèle Rabotnov	Essai
$\frac{t_c}{t_c'}$	1.6	2.0

Tableau V-2. : Rapport des durées de vie entre fluage isotherme et en cyclage thermique pour le MC2 nu

Cette similitude peut paraître fortuite, d'autant plus que Dryepondt [8] avait bien spécifié que le modèle perdait son sens physique à 1150°C et que le modèle résultait d'un ajustement de courbe par l'utilisation d'une loi de dépendance de e en fonction du temps. Nous avons vu en effet que l'évolution de l'épaisseur de la zone de déplétion était proche d'une loi en $e_0 + k\sqrt{t}$ dans le cas d'un essai d'oxydation isotherme, et d'une loi en $e_0 + k' t$ dans le cas d'un essai d'oxydation cyclique sur matériau nu (V.1.1.d.).

Une analyse plus fine devrait prendre en compte ces évolutions de l'épaisseur en fonction du temps et l'effet sur les durées de vie serait plus faible dans les deux cas (le rapport pourrait rester le même). L'intégration des modèles devient cependant délicate.

$$\dot{D} = \left(\frac{\sigma}{A(1 - R(e_0 + k\sqrt{t}))} \right)^r (1 - D)^{-r}$$

Fluage isotherme

$$\dot{D} = \left(\frac{\sigma}{A(1 - R(e_0 + k't))} \right)^r (1 - D)^{-r}$$

Fluage anisotherme

Le calcul de la diminution de la durée de vie en cyclage thermique par la prise en compte de l'épaisseur de déplétion dans les modèles de prédiction de durée de vie fournit une bonne approximation de ce qui est trouvé expérimentalement. Cependant, ce résultat est dû à l'évolution des épaisseurs des zones de déplétion pour les matériaux nus, fortement sensibles au cyclage thermique avec une évolution de l'épaisseur linéaire par rapport au temps. Nous allons voir que les résultats obtenus ne sont pas compatibles avec les données expérimentales des matériaux revêtus.

V.2.1.b Influence du revêtement

Dans le cas des matériaux revêtus la prise en compte de l'épaisseur e'' de la zone d'interdiffusion aboutit à un modèle de prédiction de durée de vie du type :

Équation V-4.
$$t_c = \frac{1}{k+1} \left(\frac{\sigma}{A(1-Re'')} \right)^{-r}$$

Nous avons montré précédemment (III.2.2.c., Figure III-6) que l'évolution de l'épaisseur de la zone monophasée γ en oxydation isotherme se faisait suivant une loi parabolique $e'' = e_0 + k\sqrt{t}$. Comme l'écaillage des couches d'oxydes est limitée sur le revêtement NiCoCrAlY en cyclage thermique (V.1.1.), nous supposons que l'évolution de l'épaisseur de la zone se fait de la même façon. Les épaisseurs mesurées sont de $(34 \pm 9)\mu\text{m}$ après 31.6h de fluage isotherme et $(21 \pm 2)\mu\text{m}$ après 12.1h de fluage en cyclage thermique. L'estimation de la valeur de la constante k pour les deux essais donne (en supposant e_0 nulle)

$$k_{\text{isot}} = \frac{34}{\sqrt{31.6}} = 6.0\mu\text{m.s}^{-1/2} \quad \text{Fluage isotherme} \quad k_{\text{cycT}} = \frac{21}{\sqrt{12.1}} = 6.0\mu\text{m.s}^{-1/2} \quad \text{Fluage anisotherme}$$

Le cyclage thermique n'a donc aucune influence sur la cinétique d'évolution de la zone d'interdiffusion pour un revêtement NiCoCrAlYTa. Les modèles de prise en compte de la zone porteuse ne peuvent donc pas concorder avec la diminution de la durée de vie observée en cyclage thermique, puisque l'épaisseur de la zone d'interdiffusion est plus importante à la fin de l'essai de fluage isotherme. L'ajustement des durées de vie n'est plus possible en utilisant cette loi.

Il a été montré expérimentalement dans le Chapitre IV (IV.3.1) que le revêtement n'a pas d'influence du premier ordre sur la durée de vie en fluage du MC2 à 1150°C/80MPa, dans des conditions isothermes et de cyclages thermiques (Figures IV-9 et IV-11). Il est d'ailleurs généralement accepté que les propriétés en fluage du superalliage ne sont pas affectées par la présence du revêtement tant que l'interdiffusion n'est pas significative et que les traitements thermiques adéquats ont été appliqués [135,136]. Veys [136] montre ainsi que le revêtement protecteur NiCoCrAlYTa n'a aucune influence néfaste sur le comportement en fluage à 850°C, 900°C, 1050°C et 1100°C du CMSX-2 (points représentatifs dans la dispersion normale d'une courbe de fluage). Les mécanismes qui régissent le fluage du CMSX-2 (cisaillement des précipités de γ' et montée des dislocations) ne sont pas affectés par la présence du revêtement et la zone d'interdiffusion n'est pas d'une épaisseur suffisante pour diminuer la tenue en fluage.

Boudot [30] et Dryepontd [8] ont cependant montré que l'utilisation de la géométrie "parois minces" pour les éprouvettes nues met en évidence un effet très marqué de l'environnement sur les résultats de fluage. Pour Boudot, cet effet est atténué par l'application d'un revêtement de protection à 1050°C, alors que Dryepontd ne montre pas d'amélioration à 1050°C/140MPa, mais une amélioration nette à 1150°C. Les résultats ne sont donc pas en accord, y compris avec ceux trouvés dans ce travail (pas d'amélioration de la durée de vie à 1150°C avec l'application d'un revêtement). Dans tous les cas, l'influence du revêtement sur la durée de vie des composants est d'autant plus importante que les durées d'exposition en température sont longues et que les épaisseurs de pièces sont faibles. Ainsi, Kaufman cité par Veys [136], a montré dans une étude sur des éprouvettes à parois minces en superalliages à base de nickel René 80 exposées 500h à 980°C en atmosphère moteur, que la présence d'un revêtement de type MCrAlY améliore la durée de vie en fluage d'un facteur compris entre 2 et 6. Des résultats analogues pourraient être attendus pour des essais de fluage en conditions de cyclage thermique menés à 1050°C/140MPa, et caractérisés par des durées d'essais d'environ 500h en isotherme [8]. En effet, la répétition des cycles sur de longues périodes à haute température affecte le matériau nu de façon beaucoup plus importante que le matériau revêtu de NiCoCrAlYTa, suite à l'écaillage des couches d'oxydes et à la formation d'une zone non porteuse d'épaisseur importante pour le matériau nu. Une amélioration est donc attendue dans le cas des essais longues durées sous atmosphère oxydante en conditions de cyclage thermique.

V.2.1.c Influence de l'atmosphère

Le Chapitre IV (IV.5.2) a montré que la durée de vie lors des essais de cyclage thermique était identique sous air et sous ArH₂ (Figure IV-26b), contrairement à ce qu'avait montré Dryepontd [8] sur des essais de fluage isotherme.

Dans le cas du cyclage thermique, l'accélération de l'endommagement par rapport à un essai isotherme est liée à la présence d'un « primaire » au début de chaque palier en température, correspondant à une vitesse de déformation élevée. Dans le cas de paliers d'une durée de 15min, cette déformation initiale impose la vitesse de fluage globale sur le cycle et masque l'influence de l'atmosphère sur le « secondaire » des cycles, comme il a été montré dans le paragraphe IV.5.2.b. Cette augmentation de la vitesse de déformation est indépendante de l'atmosphère.

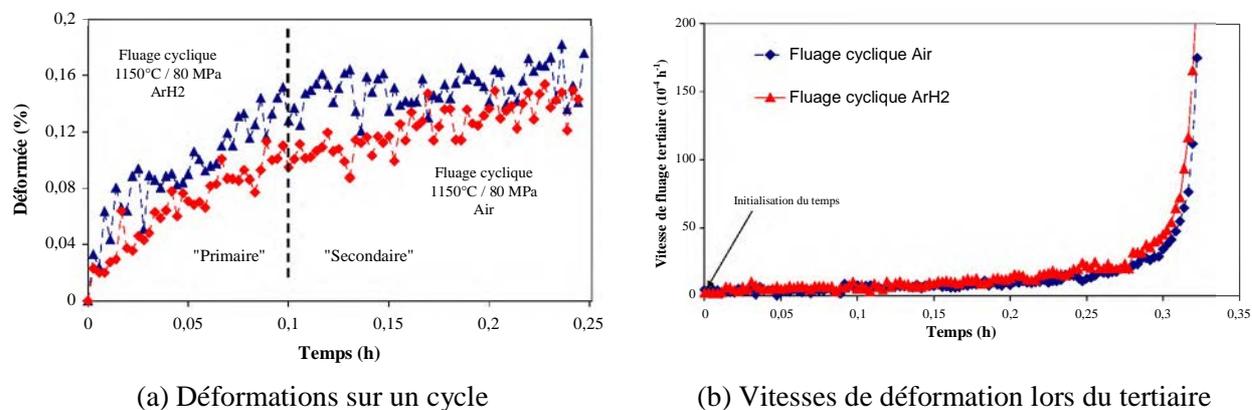


Figure V-23. : Comparaison des déformations lors d'essais de fluage sous air et ArH₂ à 1150°C/80MPa

La comparaison des vitesses de déformation lors du fluage tertiaire pour les deux essais (Figure V-23b) montre que les vitesses de déformation sont identiques jusqu'à la rupture. Il semble donc clair que la déformation mesurée pendant le tertiaire est due une réponse en volume, et pas à une influence de l'oxydation sur les mécanismes d'endommagement menant à la rupture du matériau.

En conclusion, la prise en compte de la zone de déplétion ou d'interdiffusion observées ne semble pas pouvoir expliquer les différences observées en terme de durées de vie entre les essais en conditions isothermes et de cyclage thermique. Il apparaît donc que la seule considération des phénomènes liés à la réactivité de surface reste insuffisante pour expliquer les abattements de durée de vie observés lors des essais de fluage en cyclage thermique. Ceci nous amène à considérer l'influence possible des évolutions microstructurales à cœur.

V.2.2 Phénomène lié à l'évolution microstructurale ?

Le fluage pour des températures supérieures à 1050°C entraîne une modification importante de la microstructure des alliages, incluant une mise en radeaux des précipités mais également une remise en solution partielle de la phase γ' et donc une modification de la composition chimique des phases. Selon Pollock et al. [115], les mécanismes de durcissement des superalliages sont dépendants de la composition des alliages par l'intermédiaire de la fraction volumique de γ' (qui va modifier la largeur des canaux de la phase γ), de l'écart paramétrique δ , de la morphologie et de la stabilité des précipités γ' .

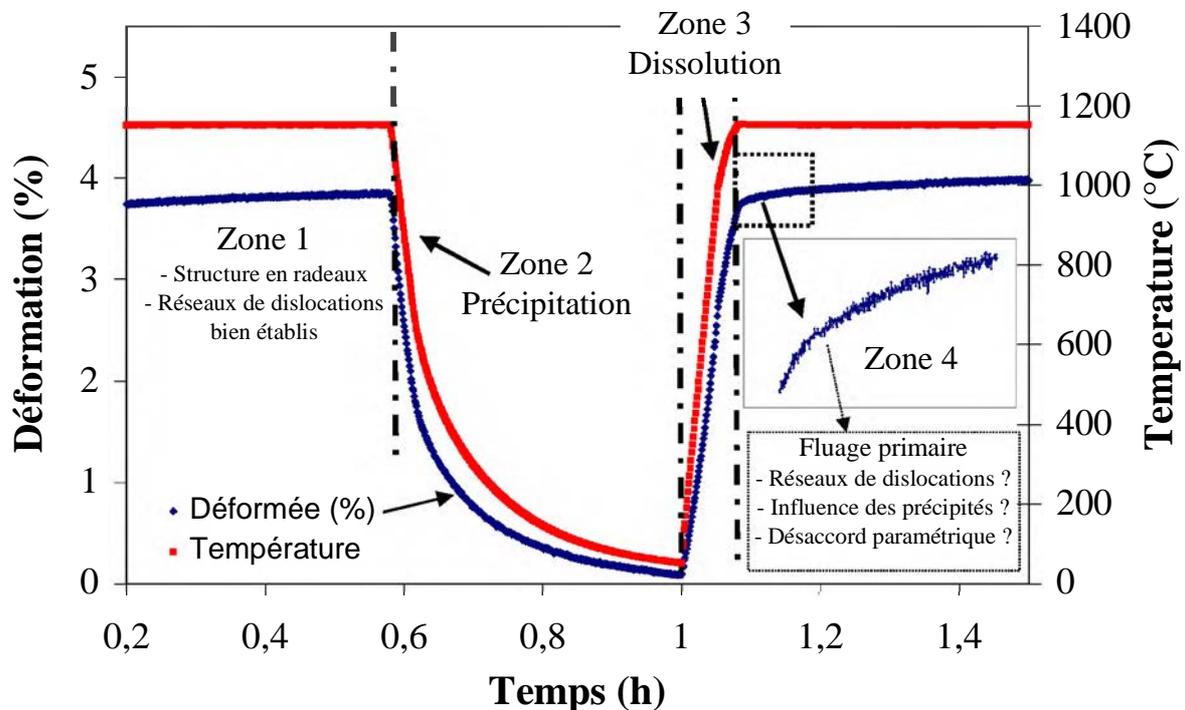


Figure V-24. : Température et déformation de l'échantillon lors d'un essai de fluage en cyclage thermique à 1150°C/80MPa

Dans le cas d'un essai de fluage en cyclage thermique, la microstructure en radeaux et les réseaux de dislocations établis lors du palier en température (zone 1, Figure V-24) vont être perturbés par différents mécanismes qui opèrent lors du cyclage thermique.

- La précipitation de la phase γ' sous contrainte lors du refroidissement (zone 2) puis la dissolution de ces précipités lors du chauffage (zone 3) vont modifier la microstructure mise en place lors du fluage secondaire (palier en température, zone 1).
- Le désaccord réticulaire (écart paramétrique, δ , §I.3.2.c) est soumis à la variation des paramètres de maille et à la différence de coefficient d'expansion thermique des phases γ et γ' lors du refroidissement et du chauffage. Cet écart est associé à un état d'incohérence et de contraintes internes, qui peuvent modifier les mécanismes de fluage lors de l'arrivée en température (zone 4).

Ces deux phénomènes peuvent-ils expliquer la déformation macroscopique observée lors du retour en température (zone 4, Figure V-24) ?

Nous avons vu dans l'introduction bibliographique que l'évolution microstructurale sous contrainte et les mécanismes de déformation associés sont fortement liés aux distributions de contraintes et d'efforts aux interfaces γ/γ' et à la perte de cohérence entre la matrice et les précipités. Les interfaces des superalliages sont cohérentes avec un faible écart paramétrique δ . Le signe du désaccord est très important pour les propriétés en fluage, et la nature chimique des interfaces est donc d'un grand intérêt.

V.2.2.a Transformations de phases

Lors du refroidissement de 1150°C à température ambiante, la solubilité des éléments γ' -gènes (Al, Ti et Ta) dans la phase γ diminue avec la température. La sursaturation de ces éléments dans la matrice provoque la précipitation de la phase γ' et l'augmentation de la fraction volumique. Lorsque la température diminue, il y a compétition entre germination et croissance des précipités formés. La trempe (vitesse de refroidissement élevée) favorise la germination, alors qu'une vitesse de refroidissement faible va favoriser la croissance des précipités [102]. Les mécanismes de précipitation ont lieu sous charge et dans un système qui présente une structure déformée plastiquement. Des réseaux de dislocations interfaciales sont bien établis sur les interfaces horizontales de la structure en radeaux (perpendiculaires à l'axe de contrainte) [200-204]. Ces dislocations interfaciales peuvent interagir avec les phénomènes de transformations de phases. Deschamps et al. [205] et Embury et al. [206] ont étudié l'interaction entre la déformation plastique et les transformations de phase, notamment la précipitation. Embury montre que la plasticité d'un matériau a des conséquences sur les caractéristiques de la précipitation (morphologie des précipités, fraction volumique) et sur le comportement macroscopique (limite élastique, durcissement) du matériau. Lors de la précipitation dans un alliage binaire Ni-Al, Maeshwari [207] montre que les précipités germent de manière hétérogène sur les dislocations, laissant des régions de matrice vide dans lesquelles des précipités cohérents γ' germent ensuite (précipitation secondaire) et grossissent. La présence d'une densité élevée de dislocations lors du refroidissement induit donc la précipitation des γ' sur les interfaces. La précipitation sur les dislocations est immédiate, et le flux de soluté dissout les précipités à côté des dislocations pour accélérer la croissance des précipités sur les dislocations interfaciales [205]. La précipitation n'est pas continue sur toute l'interface γ/γ' , elle est observée de façon hétérogène sur les lignes de dislocations, conduisant à la formation de précipités distordus [147].

A température ambiante, il y a donc existence de deux types de précipités : des précipités présents sur les interfaces et des précipités présents dans la matrice. Selon Fährmann et al. [211], les précipités formés lors d'un refroidissement lent (température de traitement = 1120°C, refroidissement dans un four, vitesse non précisée) sont cubiques et cohérents avec la matrice. Ils vont alors générer un état de contrainte dans la matrice à température ambiante. Les auteurs montrent que la précipitation de la phase γ' affecte les profils de diffraction du matériau.

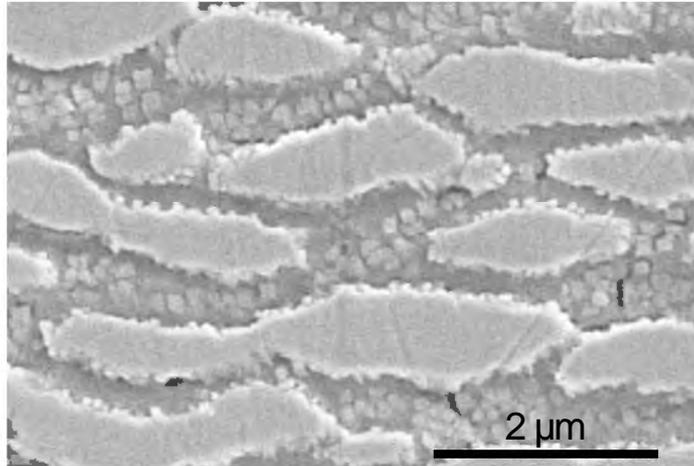


Figure V-25. : Micrographie électronique à balayage d'une microstructure après essai de fluage en cyclage thermique (1150°C/80MPa)

Lors du chauffage, l'augmentation de la solubilité des éléments γ' -gènes dans la matrice va aboutir à la dissolution des précipités γ' et à la diminution de la fraction volumique de ces précipités. La dissolution des précipités γ' est relativement faible jusqu'à des températures proches de 1050°C, mais elle augmente radicalement pour des températures supérieures à 1100°C [102]. Les premiers précipités à se dissoudre sont ceux qui ont été formés lors du refroidissement précédent le chauffage (zone 2, Figure V-24).

Dans le cas d'un essai de fluage, la déformation plastique peut induire une dissolution accélérée des particules. La dissolution est en effet favorisée par la présence de dislocations qui sont des courts circuits de diffusion et qui favorisent une dissolution homogène des précipités [147]. Cormier [128] montre que la dissolution du superalliage monocristallin à base de nickel MC2 à 1200°C sous chargement mécanique (60MPa) est plus rapide et donne une valeur d'équilibre de la fraction volumique de précipités γ' inférieure à celle que l'on obtient sans chargement mécanique. La charge appliquée va donc influencer les transformations de phases et les fractions volumiques obtenues. Comme l'on sait que la résistance au fluage des superalliages monocristallins est fortement dépendante de la fraction volumique et de la morphologie des précipités durcissants γ' , on peut donc s'attendre à ce que le cyclage thermique sous contrainte influence les mécanismes de déformation lors du retour en température.

V.2.2.b Evolution du désaccord réticulaire

Le désaccord paramétrique est généralement considéré comme un facteur jouant un rôle extrêmement important pour la résistance à haute température des superalliages monocristallins [115,208]. Ce désaccord induit des contraintes internes qui ont un impact important sur le comportement mécanique et l'évolution anisotrope de la microstructure (mise en radeaux) pendant le fluage à haute température.

Le désaccord dépend de la température à cause d'une part, de la différence entre les coefficients d'expansion thermiques des deux phases γ et γ' , et d'autre part de la modification de la composition chimiques de la matrice et des précipités à haute température ($T > 1050^\circ\text{C}$) [209]. Sieborger [210] étudie l'évolution des paramètres des deux phases isolées, donc des paramètres non contraints. Il montre une grande influence de la composition des phases sur les valeurs du désaccord paramétrique, suite à de faibles changements de composition entre les phases à cœur et les phases isolées. La diminution de la valeur du désaccord vers des valeurs négatives (Figure I.25) peut être expliquée en tenant compte :

- de la différence de comportement des coefficients d'expansion thermique en fonction de la température (comportement différent des paramètres réseaux)
- des variations de composition entre les phases, responsables des modifications de la valeur du désaccord pour des températures supérieures à 800°C .

V.2.2.b.i Evolution de l'écart paramétrique d'un échantillon flué lors du cyclage thermique

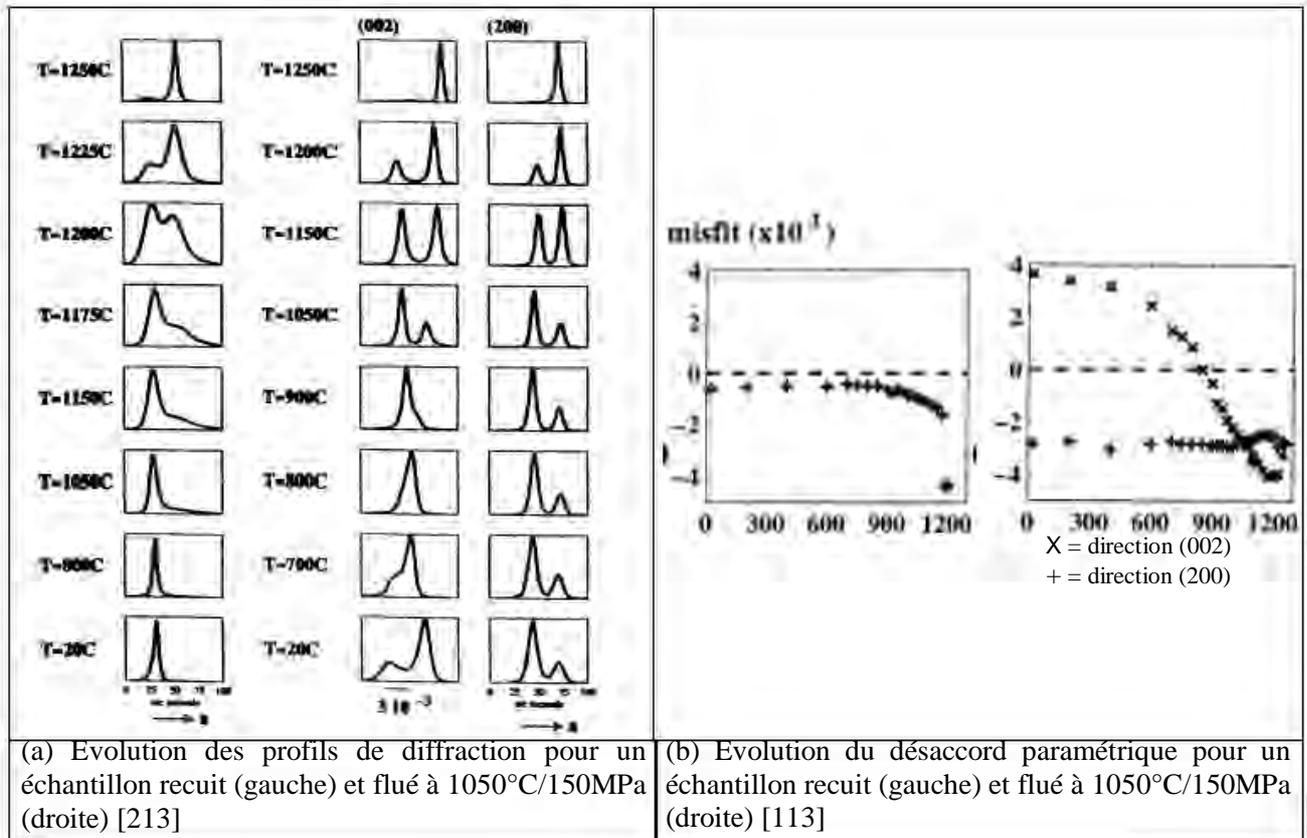


Figure V-26. :Etude du désaccord paramétrique lors d'un cyclage thermique sur un échantillon en AM1

Dans le cas d'un échantillon déformé par fluage où la structure a coalescé, la perte d'isotropie dans les trois directions (h00) se traduit par des profils de diffraction différents suivant les axes d'orientation [113,212-214]. Pour un échantillon déformé en fluage traction à 1050°C/150MPa, le suivi en température des désaccords paramétriques montre une différence de comportement entre les couloirs horizontaux et verticaux. Les écarts paramétriques dans les trois directions sont identiques à la température de déformation, mais on observe lors du refroidissement la modification de la valeur du désaccord parallèle ($\delta_{//}$) à l'axe de contrainte [001], alors que le désaccord perpendiculaire à l'axe (δ_{\perp}) conserve une valeur constante. La création d'un réseau de dislocations dans les canaux horizontaux (perpendiculaires à la contrainte) atténue le désaccord paramétrique (relaxation des contraintes de cohérence aux interfaces γ/γ') et limite l'évolution des paramètres de maille pendant le refroidissement. Le réseau stable de dislocations crée en fait une corrélation forte entre les paramètres de maille des deux phases, ce qui bloque le désaccord paramétrique δ_{\perp} . Dans les canaux verticaux, les paramètres de chacun des réseaux peuvent évoluer plus librement et suivre la dilatation des phases lors du refroidissement. L'écart paramétrique $\delta_{//}$ varie ainsi entre $+3.7 \cdot 10^{-3}$ à température ambiante et $-2.7 \cdot 10^{-3}$ à 1050°C (AM1 flué à 1050°C/150MPa), ce qui traduit bien la différence entre les coefficients thermiques d'expansion des deux phases γ et γ' [215]. Cette différence de coefficient d'expansion thermique ajoute une composante thermique à la distribution des efforts internes pour les interfaces parallèles.

Royer et al. [113] montre que le chauffage et le refroidissement après un essai de fluage ne modifient pas les profils de diffraction. Il n'y a pas de restauration de la déformation induite par l'essai de fluage pendant un cyclage thermique. La précipitation qui a lieu lors du refroidissement ne modifie pas la morphologie des profils. Ces précipités sont petits, fortement contraints dans la matrice [216]. Lors du chauffage, les incohérences réapparaissent pour les hautes températures, où une accommodation élastique est progressivement remplacée par une relaxation plastique assurée par la formation de dislocations pour réduire les contraintes d'interfaces. A haute température, la relaxation plastique des contraintes de cohérence a lieu pendant la dissolution de la phase γ' [113].

Pourtant, Biermann et al. [212] constatent après refroidissement qu'il y a un changement dans la forme des profils observés pour les interfaces parallèles à l'axe de contrainte, alors que les profils sont identiques pour les interfaces perpendiculaires. Dans ce cas, la mesure en température (cyclage thermique) a modifié les profils de diffraction et le désaccord paramétrique. L'effet des contraintes internes d'origine thermique sur la structure en radeaux d'un échantillon déformé à 1050°C est mis en évidence par la différence qu'il y a sur les profils avant et après la mesure en température.

En conclusion, la valeur du désaccord varie non seulement avec la température mais également avec la morphologie des précipités et la microstructure. La composition chimique apparaît également comme un paramètre déterminant [217]. Un désaccord négatif dans l'état non contraint résulte en un désaccord encore plus négatif après recuit ou essai, suite à la formation des réseaux de dislocations interfaciales [101].

V.2.2.b.ii Evolution de l'écart paramétrique lors d'un essai de fluage

L'analyse de deux échantillons flués dans les mêmes conditions (1050°C/150MPa) mais présentant deux déformations différentes (0.58% et 1.033%) montre que l'évolution du désaccord paramétrique est identique mais que l'amplitude est plus élevée lorsque la déformation est plus importante [113].

Jacques et al. [214] et Diologent et al. [218] ont étudié l'évolution de l'écart paramétrique in situ pendant un essai de fluage (AM1-1080°C/150MPa ; AM1 et MCNG-1100°C/150MPa) avec à un spectromètre utilisant des radiations haute énergie synchrotron. L'écart paramétrique à un comportement anisotrope pendant l'essai et son évolution est clairement mise en relation avec les différentes étapes d'un essai de fluage :

- L'écart paramétrique sur les canaux horizontaux (perpendiculaire à l'axe de contraintes, δ_{\perp}) varie suivant la déformation. La valeur absolue augmente lors du fluage primaire puis reste constante pendant le fluage secondaire. La valeur obtenue lors du palier secondaire est fortement dépendante de la température de déformation.
- Pour les canaux verticaux ($\delta_{//}$), la valeur absolue de l'écart augmente lors du fluage primaire qui correspond à la mise en radeaux (Figure V-27). L'augmentation est due à la différence grandissante des « tensions plastiques » entre les deux phases dans les canaux verticaux. Un maximum (en valeur absolue) coïncide avec la transition fluage primaire-fluage secondaire. La valeur absolue diminue ensuite lors du fluage secondaire. Cette diminution se poursuit jusqu'à un seuil en terme de densité de dislocations sur les interfaces parallèles (début du tertiaire). Le stage tertiaire s'accompagne d'une augmentation rapide de la valeur de δ .

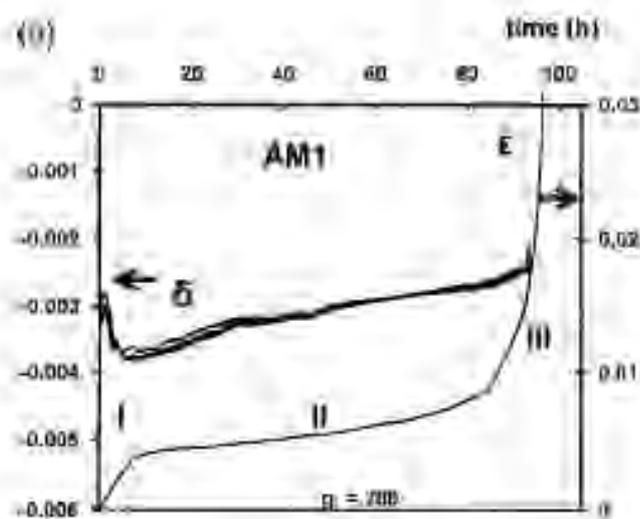


Figure V-27. : Evolution du désaccord paramétrique $\delta_{//}$ et de la déformation plastique avec le temps lors d'un essai de fluage sur l'AM1 [218]

L'écart paramétrique évolue donc avec la microstructure de l'alliage lors de l'essai de fluage. La valeur de l'écart paramétrique dépend fortement de la taille et de la forme des précipités γ' . Dans le cas des échantillons déformés, cet écart dépend de la connexité qui est directement reliée à la densité de dislocations et à leur localisation. La valeur de l'écart paramétrique dépend donc de l'histoire thermomécanique du matériau [113,215].

V.2.2.c Interprétation du fluage primaire

Lors d'un essai de fluage à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$), le fluage primaire d'un superalliage à base de nickel correspond à la mise en place d'une microstructure en radeaux qui va s'opposer efficacement au mécanisme de déformation. Cette évolution est soumise au transport des éléments sous l'effet d'une contrainte externe et d'un désaccord paramétrique entre les phases à haute température. Il correspond également à la création d'un réseau de dislocations sur les interfaces perpendiculaires à l'axe de la contrainte, qui atténue l'écart paramétrique entre les phases γ et γ' et réduit l'énergie interfaciale [219].

La contrainte effective vue par les dislocations est la somme de la contrainte appliquée et de la contrainte interne due aux réseaux de dislocations. Pendant le fluage primaire, la contrainte appliquée est constante mais la contrainte interne augmente lors de la mise en place de la structure de dislocations. Il en résulte une diminution de la contrainte effective et la transition entre le stade de fluage primaire et le stade secondaire.

$$\sigma_{eff}(T) = \sigma_a - \sigma_i(T)$$

V.2.2.c.i Mise en place des réseaux de dislocations

Véron et al. [220] ont montré que lorsqu'une contrainte de traction σ_a est appliquée suivant l'axe [001] d'un alliage à désaccord paramétrique négatif, la contrainte dans les canaux parallèles à l'axe de sollicitation (canaux verticaux) est $\sigma_{//} < \sigma_a$. Le mouvement des dislocations est alors limité par une grande résistance au glissement. Dans les canaux perpendiculaires à l'axe (canaux horizontaux), la contrainte associée est $\sigma_{\perp} > \sigma_a$, et un réseau de dislocations se développe avant l'évolution microstructurale des précipités. La déformation plastique à $1150^\circ\text{C}/80\text{MPa}$ est générée par des dislocations matricielles qui glissent et montent librement dans la phase de plus grande connectivité, donc la phase γ lors du fluage primaire. Les dislocations se déplacent dans les canaux matriciels horizontaux suivant la direction $\langle 110 \rangle$ dans les plans $\{111\}$. Plusieurs plans de dislocations s'activent et il en résulte un réseau complexe en trois dimensions dans la matrice [108]. Ces réseaux relaxent les contraintes de cohérence sur les interfaces parallèles et aggravent le désaccord sur les interfaces perpendiculaires. Ces réseaux de dislocations créés sont également des obstacles à la propagation des dislocations mobiles au travers des interfaces γ/γ' . Ils participent ainsi au durcissement structural. La densité de dislocations sur les interfaces est d'autant plus élevée que la valeur de l'écart paramétrique est grande.

Les dislocations conduisent à la coalescence des précipités en induisant des gradients de potentiels chimiques locaux. Buffière et al. [221] montrent qu'il y a accumulation de Co et Cr (provenant de la matrice) sur les dislocations interfaciales et d'Al et Ti entre les dislocations d'interface. Ce gradient est présent uniquement sur les interfaces, pas dans la matrice. Comme il y a ségrégation sur les interfaces où il y a des dislocations de fluage, il y a création d'un gradient de potentiel chimique.

V.2.2.c.ii Coalescence orientée

La force motrice de la coalescence orientée est la combinaison des contraintes internes de cohérence et de la contrainte appliquée. L'étude réalisée par Blavette et al. [222] sur un échantillon flué en **compression** (5h à 1050°C/100MPa) a montré la présence de gradient de concentrations près des interfaces γ/γ' . Des déplétions locales en Al, Ta, Ni, Ti, et un enrichissement en Cr ont été détectés sur les interfaces perpendiculaires à l'axe de contrainte. Des gradients opposés ont été détectés sur les interfaces parallèles à l'axe de déformation. Les éléments Al et Ta (phase γ') diffusent depuis les canaux verticaux vers les canaux horizontaux pour promouvoir la croissance des précipités suivant la direction perpendiculaire à l'axe des contraintes. Dans le même temps, des éléments de la phase γ (Cr, Mo) diffusent en contresens. Ces gradients révèlent les mécanismes de diffusion atomique qui rentrent en jeu dans les mécanismes de coalescence orientée et de mise en radeaux. Dans le cas d'un essai de fluage traction à haute température, les éléments γ' -gènes générés par la dissolution des interfaces perpendiculaires diffusent vers les interfaces parallèles à travers les couloirs. Le mécanisme est donc contrôlé par la diffusion en volume dans la matrice, et non par des réactions interfaciales. La force motrice de la migration des solutés est le gradient d'énergie élastique entre les deux interfaces.

V.2.2.d Interprétation globale

V.2.2.d.i Influence du cyclage thermique

La résistance des superalliages aux phénomènes de fluage est contrôlée en terme de contrainte effective par les contraintes internes que l'on ramène aux obstacles métallurgiques (précipités), aux structures de dislocations (qui évoluent pendant la déformation) et aux effets de synergie qui résultent d'une interaction complexe entre les deux. Nous allons essayer de comprendre d'où provient l'adoucissement de la structure observé en début de palier en s'intéressant aux différents mécanismes de durcissement des superalliages à base de nickel.

Le cyclage thermique provoque la formation de fins précipités γ' dans la matrice. Lors du retour en température, la fraction volumique de précipités γ' est plus importante que celle de l'équilibre thermique [102]. La nature du fluage primaire dans les superalliages à base de nickel est fortement corrélée aux différentes morphologies de précipités γ' présentes dans le matériau. La présence de particules secondaires influence le fluage en réduisant la contrainte effective de deux manières : elles ajoutent une contrainte interne de franchissement des particules et augmentent la densité de dislocations. Une fraction volumique élevée de particules limite le déplacement des dislocations dans les couloirs étroits de matrice, ce qui devrait se traduire par une vitesse de déformation faible lors du retour en température. A basse température et forte contrainte, la forte amplitude du fluage primaire résulte vraisemblablement du caractère hétérogène de la déformation résultant du cisaillement de la structure γ/γ' , lui même favorisé par la relative finesse des précipités γ' [223]. La faible taille de ces précipités secondaires permet elle leur cisaillement ? La résistance des précipités au cisaillement par des dislocations est proportionnelle à leur taille. Pour les précipités dont le rayon est inférieure à une taille critique, le cisaillement par les dislocations est effectif. Lorsque le rayon est supérieur à cette taille critique, les précipités sont contournés par le mécanisme d'Orowan.

Lors du cyclage thermique, Muller et al. [209] ont montré que le niveau de contrainte de compression dans les canaux matriciels augmente de 120MPa à 620°C à 220MPa à 1025°C, ce qui traduit une forte augmentation de la contrainte effective dans les couloirs. Cette augmentation est-elle suffisante pour cisailer les petits précipités ?

Un autre mécanisme d'adoucissement peut également entrer en jeu pendant le stade primaire. Le durcissement en solution solide de la phase γ s'oppose au déplacement des dislocations. Ce durcissement résulte en particulier de la présence des éléments réfractaires qui se répartissent préférentiellement dans la matrice (Mo, W). La présence de fins précipités en sursaturation dans la matrice lors du retour en température a-t-elle pu modifier la composition de la matrice en diminuant la teneur en éléments durcissant, notamment le W qui se répartit dans les deux phases ?

Le troisième durcissement possible est un durcissement créé par les réseaux de dislocations interfaciales [115]. Nous avons vu que les écarts paramétriques évoluent lors du cyclage thermique, notamment sur les interfaces parallèles à la contrainte appliquée, et de façon plus faible sur les interfaces parallèles. Il est communément admis qu'un échantillon refroidi sous contrainte préserve l'arrangement des dislocations. Mais qu'en est-il lorsque la fraction volumique des précipités augmente largement lors du refroidissement entre 1150°C et la température ambiante ? Selon Cormier [128], la fraction volumique des précipités γ' du superalliage monocristallin MC2 passe ainsi de 45% à 1150°C à 70% à la température ambiante (Figure I-25). Les réseaux de dislocations interfaciales sont-ils préservés ou au contraire dégradés ou détruits ? Les réseaux denses de dislocations d'interface s'opposent à la pénétration de la phase γ' par les dislocations mobiles. Une barrière dense de dislocations retarde le cisaillement de la phase γ' et l'épaississement des radeaux qui en résulte. La disparition de ces réseaux d'interfaces pourrait être responsable de la vitesse de déformation observée en température. Mackay et Ebert [224] insistent sur le fait que la formation de radeaux bien développés n'est pas directement associée au début du fluage secondaire superalliage monocristallin modèle NiAlMoTa entre 982°C (234MPa) et 1038°C (179MPa). Un durcissement suffisant pour la transition primaire-secondaire peut être obtenu par interaction entre les dislocations mobiles et les dislocations de réseaux pendant la formation des radeaux.

V.2.2.d.ii Notion de transitoire

Nous essayons de comprendre les différents mécanismes qui entrent en jeu dans la déformation macroscopique observée lors du retour à haute température (zone 4, Figure V-24). La succession d'un « primaire » et d'un « secondaire » est observée pour chacun des cycles de l'essai, et se caractérise par une durée inférieure à 10min à 1150°C. Cette période est donc un stade transitoire répété après chaque cycle thermique.

Jacques et al. [225] ont étudié in situ l'évolution du désaccord paramétrique pendant un essai à 1080°C en modifiant les chargements mécaniques. Ils montrent qu'une faible variation de la charge appliquée en température se traduit par une modification de l'écart paramétrique sur les interfaces horizontales, mais que cette modification est effective après une période transitoire d'environ 1000s (17min) à 1080°C. Cette période correspond à la mise en place par le matériau d'une structure qui s'oppose à la contrainte appliquée.

Nir [121] avait expérimenté dès 1971 des essais de fluage anisotherme sur le IN718. Il a réalisé des essais dans lesquels il impose un changement de température en cours de fluage (pour des températures proches de 600°C). L'analyse des courbes obtenues montre que le brutal changement de température se traduit par une augmentation de la vitesse de déformation avant une période stationnaire. Il existe donc une période transitoire, que Nir présente comme la période pendant laquelle les structures de dislocations s'adaptent aux nouvelles conditions d'essai.

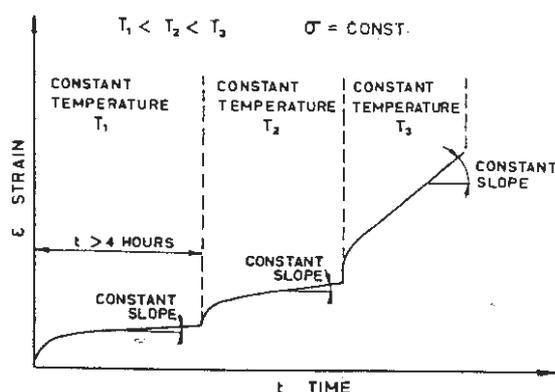


Figure V-28. : Essai de fluage sur l'IN718 avec modification de la température en cours d'essai [121]

En plus de la mise en place des structures de dislocations pendant cette période transitoire, la modification de la fraction volumique de γ' à 1150°C vers un équilibre thermodynamique [102], qui peut atteindre 30min à 1150°C [128], peut jouer un rôle de deux manières. La diminution de la fraction volumique de phase γ' provoque la diminution des contraintes internes du matériau et l'augmentation de la largeur des couloirs matriciels.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'écart paramétrique (δ_{\perp}) dans les canaux horizontaux va atteindre un équilibre lors du fluage secondaire. La valeur de δ_{\perp} est une représentation de la densité du réseau de dislocations qui se forme sur les interfaces horizontales. Jacques et al. [214] ont modélisé l'évolution de la valeur d'équilibre de δ_{\perp} avec la longueur d'onde de la microstructure en radeaux (multicouches composées d'une succession de couches γ et γ'). Ils démontrent qu'il existe une relation étroite entre cette valeur d'équilibre et la longueur d'onde de la microstructure, ainsi que la fraction volumique des précipités. Ce résultat est important lorsqu'on sait que la variation locale de la microstructure peut être non négligeable, notamment lors de la dissolution des précipités γ' .

En conclusion, nous n'avons pas pu associer de façon précise la déformation observée lors du retour à haute température (pseudo « primaire ») aux mécanismes internes. Nous avons essayé d'identifier les principaux acteurs du durcissement structural (précipités, réseaux de dislocation) et de comprendre comment ils pourraient permettre d'expliquer le régime transitoire à vitesse de déformation élevée, observée en début de palier à haute température.

La stabilité microstructurale des superalliages est essentielle pour assurer de bonnes propriétés mécaniques à haute température. Il est important de comprendre les interactions complexes qui existent entre la stabilité des réseaux et la diffusion des éléments lors des essais en température en suivant la cinétique d'évolution microstructurale et l'évolution des désaccords paramétriques *in situ*.

Synthèse

Le cyclage thermique diminue la durée de vie des matériaux en favorisant l'écaillage des couches d'oxydes lors d'essais d'oxydation et en modifiant les contraintes internes lors d'essais de fluage. Dans le cas du fluage, la diminution de la durée de vie semble plus être liée à une altération du matériau en volume lors des cycles successifs qu'à une interaction entre le matériau et l'environnement. Une étude approfondie des microstructures de déformation permettrait de comprendre les mécanismes qui rentrent en jeu, mais on peut déjà noter que les interactions transformation de phase-plasticité semblent jouer un rôle fondamentale dans la diminution de la durée de vie du superalliage en température.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les pales de turbine Haute Pression (HP) sont soumises à des sollicitations cycliques, thermiques et mécaniques complexes. L'objectif de ce travail était donc de déterminer l'influence du cyclage thermique sur les comportements des systèmes suivant les différents mécanismes de dégradation des pales (oxydation, corrosion, fluage). Des travaux antérieurs avaient montré l'importance de l'utilisation de la géométrie « paroi mince » sur les comportements et la durée de vie en fluage. Il était important de veiller à la représentativité des essais et des échantillons utilisés (échantillons parallélépipédiques, épaisseur de 1mm) afin de simuler au mieux l'application pale de turbine HP. Les essais d'oxydation, de corrosion et de fluage mis en œuvre dans des conditions de cyclage thermique nous ont conduit à plusieurs conclusions.

Dans une première partie, les essais d'analyse thermogravimétrique cycliques menés à 1150°C ont permis de mettre en évidence et de quantifier l'écaillage important des couches d'oxydes sur le MC2 lors du refroidissement, et le faible écaillage des couches sur les matériaux revêtus pour les durées considérées (30h à 1150°C). Ces essais ont souligné l'importance de la protection des superalliages en condition de cyclage thermique, alors que les cinétiques d'oxydation sont identiques entre les matériaux nus et revêtus lors d'essais isothermes, quand le régime stationnaire est atteint.

La mise en place d'essais d'oxydation isothermes avait pour but d'établir une cartographie de la dégradation des revêtements NiCoCrAlYTaN dans les températures représentatives de l'utilisation en service (900°C-1100°C). Cette approche relativement simple et facile à mettre en œuvre permet la caractérisation d'un nombre élevé d'échantillons. Bien qu'isotherme, la dégradation est cependant proche de celle d'un revêtement en conditions de cyclage thermique en atmosphère oxydante lorsque l'interdiffusion est la cause principale de l'évolution microstructurale du système. C'est-à-dire lorsque l'écaillage des couches d'oxydes est limité, ce qui est le cas des revêtements NiCoCrAlYTaN testés. Ces essais ont permis d'évaluer le pouvoir protecteur des revêtements en fonction de leur épaisseur. Par ailleurs, ils ont mis en évidence l'importance de la notion de réservoir en aluminium et en chrome, qui favorisent la formation de couches d'oxydes protectrices (Al_2O_3 , Cr_2O_3).

L'étude des microstructures et des compositions chimiques, en fonction du temps et de la température, pour chaque épaisseur de revêtement (30-70-110 μm) a permis de tracer des diagrammes d'occurrence de phases qui sont représentatifs de l'état de dégradation de ces revêtements. Des courbes d'iso-concentration en aluminium complètent ces diagrammes et donnent une indication du pouvoir protecteur résiduel des revêtements.

Des essais sur bancs brûleurs en cyclage thermique, combinant les effets de l'oxydation et de la corrosion, ont montré que l'épaisseur du revêtement apporte une amélioration de la durée de vie du système. Les revêtements les plus épais retardent la période d'initiation et de propagation des phénomènes de corrosion dans le substrat. Cependant, dans les zones à fortes contraintes et soumises à un gradient thermique important lors du refroidissement, le cyclage thermique peut conduire à une dégradation plus rapide du revêtement le plus épais (110 μ m), en comparaison avec le revêtement de 70 μ m d'épaisseur.

La modification de la composition du revêtement NiCoCrAlYTa par un ajout de platine en surface a amélioré la résistance des revêtements aux phénomènes d'oxydation cyclique, par la formation d'une couche d'alumine fine et adhérente. La résistance à la corrosion de type I est également améliorée par cet apport de platine. Le platine améliore la formation d'un réservoir en aluminium en surface du revêtement et favorise ainsi la formation d'une couche externe d'alumine protectrice. La pénétration d'oxygène dans le revêtement est fortement diminuée, réduisant ainsi la vitesse de propagation du front de corrosion en interne. A iso-épaisseur de revêtement, le platine a systématiquement apporté une amélioration de la durée de vie des systèmes en conditions corrodantes.

L'ensemble de ces essais a permis d'établir une cartographie de la dégradation du NiCoCrAlYTa étudié et d'aboutir à une modélisation physico-chimique de la durée de vie des revêtements par l'intermédiaire des diagrammes d'occurrence de phases. Les résultats obtenus constituent une banque de données qui pourra être utilisée pour des modélisations mathématiques plus fines permettant d'extrapoler le comportement des revêtements pour des durées de vie plus longues.

La deuxième partie des travaux de thèse était consacrée à l'influence du cyclage thermique sur le comportement en fluage des systèmes. La mise en place d'essais de fluage novateurs, caractérisés par le cyclage thermique des échantillons sous chargement constant à 1150°C/80MPa, a révélé la grande influence de ce cyclage sur la vitesse de déformation et sur la durée de vie en température des matériaux. Les différents paramètres qui caractérisent le cycle thermique (durée du palier en température, vitesses de chauffage et de refroidissement) ont un effet significatif sur la durée de vie à rupture. La principale conclusion à laquelle nous sommes arrivés est que la répétition des cycles thermiques accélère l'endommagement de la structure. Les résultats obtenus remettent donc en cause la loi du cumul linéaire de l'endommagement lors d'essais de fluage en cyclage thermique à 1150°C. La mise en œuvre d'essais de fluage isotherme à haute température semble insuffisante pour modéliser la durée de vie en service des systèmes revêtement/superalliage des pales.

L'augmentation de la vitesse de fluage stationnaire, calculée dans le cas d'un essai de cyclage thermique, est due à la répétition systématique d'un pseudo « primaire » puis d'un pseudo « secondaire » sur les courbes de déformation lors d'un palier en température. Malgré l'augmentation de la ductilité de l'échantillon, cette accumulation de déformation plastique lors du retour en température conduit à une rupture prématurée de l'éprouvette en comparaison avec un essai de fluage isotherme. Des travaux antérieurs avaient mis en évidence les couplages de la mécanique et de l'oxydation dans la durée de vie de ce type de d'échantillon (faible section).

Nous pensons que l'utilisation de conditions de cyclage thermique devait renforcer cet effet de couplage avec l'écaillage des couches d'oxydes lors du refroidissement. La réalisation d'essais n'a pas confirmé cette hypothèse et a conduit à des durées de vie en fluage identiques sur des matériaux nus et revêtus, pour des durées de paliers de 30min à 1150°C. La protection des matériaux contre l'écaillage des couches d'oxydes n'a donc pas d'influence sur les résultats en cyclage thermique, dans les conditions testées.

De plus, la mise en place d'essais sous atmosphère contrôlée (ArH₂) a également montré que l'atmosphère n'avait pas une influence significative sur la durée de vie des éprouvettes en température, contrairement à ce qui avait pu être mis en évidence dans le cas d'essai de fluage isotherme. Les phénomènes mis en jeu dans la diminution de la durée de vie ne semblent pas être associés à des phénomènes liés à l'environnement, mais plutôt à des évolutions microstructurales telles que la dissolution/précipitation sous contrainte, l'évolution des désaccords paramétriques lors du cyclage thermique ou la mise en place de réseaux de dislocations d'interfaces.

Les faits expérimentaux paraissent bien établis dans les conditions testées (1150°C/80MPa) pour le matériau MC2. Cependant, ces résultats soulèvent de nombreuses questions concernant la nature des mécanismes qui entrent en jeu. Ils ne doivent pas être extrapolés à d'autres conditions de température et de contrainte ou pour d'autres superalliages monocristallins. La compréhension de ces mécanismes d'endommagement nécessite l'étude des structures de déformation spécifiques à ce mode de sollicitation. Les micromécanismes semblent en effet dépendre fortement des mécanismes de déformation mis en jeu pour des essais de fluage à haute température et sous faible contrainte (glissement et montée des dislocations). La composition chimique et les propriétés du matériau à haute température (1150°C) vont également jouer un rôle par l'intermédiaire de la dissolution et de la précipitation de la phase γ' , ainsi que de la mise en radeaux de la microstructure.

Il est donc nécessaire d'approfondir les études sur les microstructures, en réalisant notamment l'étude des réseaux de dislocations d'interfaces afin de comprendre les mécanismes microscopiques susceptibles de provoquer l'accélération de la déformation macroscopique observée. Il est également important de continuer à caractériser l'influence du cyclage thermique sur les durées de vie en fluage, mais pour d'autres conditions expérimentales (température plus faible) et d'autres alliages (AM3, MCNG). La mise en place de tels essais permettrait de répondre à certaines questions : l'influence du cyclage thermique pour les durées de vie en fluage est-elle liée au phénomène de dissolution et reprécipitation, à la composition chimique et aux propriétés de l'alliage (désaccord paramétrique notamment), à la montée des dislocations ? Pour finir, il serait intéressant de poursuivre la caractérisation de l'influence de la vitesse de chauffage et de refroidissement sur les mécanismes d'endommagement, et effectuer des essais sous atmosphère contrôlée avec une durée de palier élevée (60 à 120min) pour se repositionner par rapport aux résultats précédemment trouvés sur le couplage mécanique/oxydation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sims C.T., Superalloys : genesis and character, Superalloys II ; High temperature materials for aerospace and industrial power, Edited by Sims C.T., Stolof N., Hagel W.C., John Wiley&Sons, New York, USA, pp.3-26, 1987.
- [2] Caron P., Le développement des compositions pour superalliages monocristallins, Colloque National Superalliage Monocristallin, Seilh, pp.65-76, 1995.
- [3] Caron P., Khan T., Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine applications, Aerospace Science Technologies, pp.513-523, 1999.
- [4] Pessah M., Effet des instabilités structurales sur les propriétés mécaniques du superalliage monocristallin MC2, Thèse de doctorat, Paris XI Orsay, 1994.
- [5] Caron P., Khan T., Improvement of creep strength in a nickel-base single crystal superalloy by heat treatment, Materials Science and Engineering, 61, pp.173-184, 1983.
- [6] Caron P., Caractérisation d'un superalliage monocristallin de nouvelle génération, Rapport ONERA, RT 64/7228 DMMP/Y, 1999
- [7] Stoloff N.S., Fundamentals of strengthening, Superalloys II ; High temperature materials for aerospace and industrial power, Edited by Sims C.T., Stolof N., Hagel W.C., John Wiley&Sons, New York, USA, pp.61-96, 1987.
- [8] Dryepondt S., Comportement et endommagement en fluage à haute température de parois minces en superalliage monocristallin MC2 : effets de l'oxydation et de l'application d'un revêtement MCrAlY, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2004.
- [9] Caron P., High gamma' solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications, Superalloys 2000, Edited by T. Pollock, R. Kissinger, R. Bowman, K. Green, M. McLean, S. Olson et J. Schirra, 737. TMS, Warrendale, PA, USA., 2000.
- [10] Ross E.W., Sims C.T., Nickel-base alloys, Superalloys II ; High temperature materials for aerospace and industrial power, Edited by Sims C.T., Stolof N., Hagel W.C., John Wiley&Sons, New York, USA, pp.97-133, 1987.
- [11] Pessah M., Caron P., Effect of μ phase on the mechanical properties of a nickel base single crystal superalloy, Superalloys 1992, Edited by S.D. Antolovitch, R.W. Stusrud, R.A. MacKay, D.L. Anton, T. Khan, R.D. Kissinger, D.L. Klarstrom, 737. TMS, Warrendale, PA, USA, 1992.
- [12] Pessah M., Caron P., Role and behaviour of μ phase during deformation of a Ni based single crystal superalloy, Materials Science and Engineering, A254, pp.1-12, 1998.
- [13] Saunders S.R., Nicholls J.R., Coatings and surface treatments for high temperature oxidation resistance, Materials Science and Technology, 5, pp.780-798, 1989.
- [14] Goward G.W., Progress in coatings for gas turbine airfoils, Surface and Coatings Technology, 108-109, pp.73-79, 1998.
- [15] Pomeroy M.J., Coatings for gas turbine materials and long term stability issues, Materials and Design, 26, pp.223-231, 2005.
- [16] Mevrel R., State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings, Materials Science and Engineering, A120, pp.13-24, 1989.
- [17] Rickerby D.S., Winstone M.R., Coatings for gas turbines, Materials and Manufacturing Processes, Vol.7, 4, pp.495-526, 1992.
- [18] Mevrel R., Morbioli R., MCrAlY coatings, First International Congress "High-Tech-Materials and Finishing", Berlin, 1989.
- [19] Mazars P., Manesse D., Lopvet C., Interdiffusion of MCrAlY coating with the substrate, High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications, Liege, Belgium, 6-9 Oct. 1986, pp.1183-1192, 1986.
- [20] Kvernes I., Lugscheider E., Oxidation/degradation of MCrAlY coatings, Mater. wiss. Werkst. tech. Vol. 19, 7, pp.241-247, 1988.
- [21] Peichl L., Wortmann J., The high T oxidation behaviour of the single crystal Ni-base alloy M002 modified with and without protective coating, High Temperature Alloys--Their Exploitable Potential; Petten, The Netherlands, pp.363-373. 1987
- [22] Nicholls J. R., Simms N. J., Chan W. Y., Evans H. E., Smart overlay coatings — concept and practice, Surface and Coatings Technology, 149, pp.236-244, 2002.

- [23] Frances M., Vilasi M., Mansour-Gabr M., Steinmetz J., Steinmetz P., Oxidation of a Low Pressure Plasma Sprayed Ni--Co--Cr--Al(--Y)--Ta Alloy, *Materials Science and Engineering*, 88, 1-2, pp.89-96, 1987
- [24] Huntz A.M., Boumaza A., Moulin G., Improvement of the oxidation resistance of superalloys by LPPS MCrAlYTa coatings, *Oxidation of Metals*, Vol.30, 3/4, pp.141-183, 1988.
- [25] Totemeier T.C., Gale W.F., King J.E., Microstructural evolution of an overlay coating on a single cristal Ni-base superalloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25A, pp.2837-2840, 1994.
- [26] Noguchi K., Nishida M., Chiba A., Takeuchi J., Harada Y., Microstructural characterizations of low pressure plasma sprayed CoNiCrAlY coating, *Proceedings of ITSC'95, Kobe*, pp.459-464, 1995.
- [27] Taumi H., Y. Harada; M. Nakamori; T. Narita, High temperature oxidation behaviour of plasma sprayed MCrAlY coatings, *Proceedings of ITSC'95, Kobe*, pp.453-458, 1995.
- [28] Brandl W., Grabke H.J., The oxidation behaviour of sprayed MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, 86-87, pp.41-47, 1996.
- [29] Brandl W., Toma D., The oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings , *Surface and Coatings Technology*, 94-95, 21-26, 1997.
- [30] Boudot A., Propriétés de revêtements de protection haute température pour pales de turbine haute pression, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 1999.
- [31] Tawancy H.M., Abbas N.M., Bennet A., Role of Y during high temperature oxidation of an MCrAlY coating on a Nibase superalloy, *Surface and Coatings Technology*, 68/69, 10, 1994.
- [32] Tawancy H.M., Sridhar N., Abbas N.M., Rickerby D.S., Comparative performance of selected bond coats in advanced thermal barrier coating systems, *Journal of Materials Science*, 35, pp.3615-3629, 2000.
- [33] Choquet P., Etude de l'oxydation à Hte T de dépôts d'alliages NiCoCrAl réalisés par pulvérisation cathodique, Thèse de doctorat, Paris XI Orsay, 1987.
- [34] Gurrappa I., Identification of hot corrosion resistant MCrAlY based bond coatings for gas turbine engine applications, *Surface and Coatings Technology*, 139, pp.272-283, 2001.
- [35] Rhouta B., Etude de l'oxydation et de l'évolution microstructurale à haute température d'un couple métal-céramique. Application aux revêtements de barrières thermiques MCrAlY/Zircon yttrée projetés par plasma., Thèse de doctorat, INP Toulouse, 1997.
- [36] Achar D.R.G., R. Munoz-Arroyo, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Modelling of phase equilibria in MCrAlY coating systems, *Surface and Coatings Technology*, 187, pp.272-283, 2004.
- [37] Wood J.H., Goldman E.H., *Protective coatings, Superalloys II ; High temperature materials for aerospace and industrial power*, Edited by Sims C.T., Stolof N., Hagel W.C., John Wiley&Sons, New York, USA, pp.359-384, 1987.
- [38] Smialek J.L., *High temperature oxidation, Superalloys II ; High temperature materials for aerospace and industrial power*, Edited by Sims C.T., Stolof N., Hagel W.C., John Wiley&Sons, New York, USA, pp.293-326, 1987.
- [39] Fox P., Tatlock G.J., Effect of Tantalum additions on oxidation of overlay coated superalloys, *Materials Science and Technology*, A5, 816, 1989.
- [40] Taylor T.A., Bettridge D.F., Development of alloyed and dispersion-strengthened MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol.86-87, 1, pp.9-14, 1996.
- [41] Boumaza A., Oxydation de superalliages protégés par des revêtements MCrAlY projetés sous plasma : effet des éléments mineurs et relation avec les contraintes, Thèse de doctorat, Paris XI Orsay, 1987.
- [42] Choquet P., Mevrel R., Microstructure of alumina scales formed on NiCoCrAl alloys with and without yttrium, *Materials Science and Engineering*, A120-121, 1, pp.153-159, 1989.
- [43] Meier G.H., A review of advances in high temperature corrosion, *Materials Science and Engineering*, A120-121, 1, pp.1-11, 1989.
- [44] Steinmetz P., Rameau J.J., La corrosion par les gaz en présence de condensats salins, *Materials Science and Engineering*, A120, pp.267-275, 1989.
- [45] Provenzano V., The effects of ion-implanted reactive elements on the mechanisms of oxidation and hot corrosion of MCrAlY type coatings, *Surface modifications Technologies III*, Edited by Sudarshan T.S., Bhat D.G., The Minerals, Metals & Materials Society, pp.599-631, 1990.
- [46] Czech N., Schmitz F., Stamm W., Improvement of MCrAlY coatings by addition of rhenium, *Surface and Coatings Technology*, Vol.68-69, pp.17-21, 1994.

- [47] Czech N., Schmitz F., Stamm W., Microstructural analysis of the role of rhenium in advanced MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, 76-77, pp.28-33, 1995.
- [48] Beele W., Czech N., Quadackers W.J., Stamm W., Long term oxidation tests on a Re-containing MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol.94-95, pp.41-45, 1997.
- [49] Singheiser L., Design, degradation and performance of coatings on industrial gas turbines, *Materials Development in Turbo-Machinery Design*, Cambridge, UK, 12-14 Sept. 1988, pp.210-217, 1989
- [50] Gupta D.K., Duvall D.S., Superalloy coating compositions, UK Patent 2 107 349 A, 1983.
- [51] Gupta D.K., Duvall D.S., Silicon and hafnium modified plasma sprayed MCrAlY coating for single crystal superalloy, *Superalloys*, Champion, Pa, U.S.A, 7-11 Oct. 1984, pp.711-720, 1984.
- [52] Sahoo P., Goward G.W., On the suitability and application of MCrAlY coatings under various operating conditions, *Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference*, Houston, Texas, 11-15 September 1995, pp.539-541, 1995.
- [53] Smialek J.L., Maintaining adhesion of protective alumina scales, *JOM*, January 2000, pp.22-25, 2000.
- [54] Lowrie R., Boone D.H., Composite coatings of CoCrAlY plus platinum, *Thin Solid Films*, 45, pp.491-498, 1977.
- [55] Peichl L., Bettridge D.F., Overlay and diffusion coatings for aero gas turbines, *Materials for advanced power engineering*, I, pp.717-740, 1994.
- [56] Krishna G.R., Dasa D.K., Singh V., Joshi S.V., Role of Pt content in the microstructural development and oxidation performance of Pt–aluminide coatings produced using a high-activity aluminizing process, *Materials Science and Engineering*, A251, pp.40–47, 1998.
- [57] Zhang Y., Lee W.Y., Haynes J.A., Wright I.G., Pint B.A., Cooley K.M., Liaw P.K., Synthesis and cyclic oxidation behavior of a (Ni,Pt)Al coating on a desulfurized Ni-base superalloy, *Metallurgical and Materials Transactions*, 30A, pp.2679-2687, 1999.
- [58] Haynes J.A., Pint B.A., More K.L., Zhang Y., and Wright I.G., Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings, *Oxidation of Metals*, Vol. 58, 5-6, pp.513-544, 2002.
- [59] Gleeson B., Wang W., hayashi S., Sordelet D., Effects of platinum on the interdiffusion and oxidation behaviour of Ni-Al based alloys, *Materials Science Forum*, Vol.461-464, pp.213-222, 2004.
- [60] Bornstein N.S., Reviewing sulfidation corrosion - Yesterday and today, *JOM*, December 1996, pp.37-39, 1996.
- [61] Rapp R.A., Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals, *Materials Science and Engineering*, 87, pp.319-327, 1987.
- [62] Rapp R.A., Zhang Y.S., Hot corrosion of materials : fundamental studies, *JOM*, December 1994, pp.47-55, 1994.
- [63] Kofstad P., Fundamental aspects of corrosion by hot gases, *Materials Science and Engineering*, A120-121, 1, pp.25-29, 1989.
- [64] Pettit F.S., Meier G.H., Oxidation and hot corrosion of superalloys, *Superalloys*, Champion, Pa, U.S.A, 7-11 Oct. 1984, pp.651-687, 1984.
- [65] Pettit F.S., Giggins C.S., Hot corrosion, *Superalloys II ; High temperature materials for aerospace and industrial power*, Edited by Sims C.T., Stolof N., Hagel W.C., John Wiley&Sons, New York, USA, pp.327-358, 1987.
- [66] Meetham G.W., Use of protective coatings in aero gas turbine engines, *Materials Science and Technology*, 2, pp.290-294, 1986.
- [67] Simms N.J., Encinas-Oropesa A., Nicholls J.R., Development of Hot Corrosion on Coated Single Crystal Superalloys, *Materials Science Forum*, Vol.461-464, pp.941-948, 2004.
- [68] Barkalow R.H., Goward G.W., Microstructural features of low temperature hot corrosion in nickel and cobalt base MCrAlY coating alloys, *High Temperature Corrosion*, NACE6, Edited by R.A. Rapp, National Association of Corrosion Engineers, pp.502-506, 1981.
- [69] Luthra K.L., Mechanism of low temperature hot corrosion, *High temperature corrosion*, NACE6, Edited by R.A. Rapp, National Association of Corrosion Engineers, pp.507-512, 1981.
- [70] Monceau D., Pieraggi B., Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves, *Oxidation of metals*, 50, 5/6, pp.477-493, 1998.
- [71] Pieraggi B., Dabosi F., High temperature oxidation of a single crystal nickel-base superalloy, *Werkstoffe und korrosion*, A38, p.584, 1987.

- [72] Hindam H., Whittle D.P., Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, *Oxidation of metals*, 18, p.245, 1982.
- [73] Brumm M.W., Grabke H.J., The oxidation behavior of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAlCr alloys, *Corrosion science*, Vol.33, 11, p.1677, 1992.
- [74] Bouhanek K., Oxydation à haute température de superalliages monocristallins, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 1997.
- [75] Göbel M., Rahmel A., Schütze M., The isothermal-oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys with and without coatings, *Oxidation of metals*, Vol. 39, 3-4, pp.231-261, 1993.
- [76] Göbel M., Rahmel A., Schütze M., The cyclic-oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys without and with coatings, *Oxidation of metals*, Vol. 41, 3-4, pp.271-300, 1994.
- [77] Levy M., Farrel P., Pettit F., Oxidation of some advanced single-crystal Ni-Base superalloys in air at 1093°C, *Corrosion*, Vol.42, 12, pp.708-717, 1986.
- [78] Caron P., Naveos S, Khan T., Improvement of the cyclic-oxidation behavior of uncoated nickel based single crystal superalloys, *Materials for Advanced Power Engineering*, Liege, Belgium, 3-6 Oct. 1994, pp.1185-1194, 1994
- [79] Wood G.C., Stot F.H., The development and growth of protective alpha-alumina scales on alloys, *High temperature corrosion*, NACE6, Edited by R.A. Rapp, National Association of Corrosion Engineers, pp.227-250, 1981.
- [80] Haynes J.A., Pint B.A., Porter D., Wright I.G., Comparison of Thermal Expansion and Oxidation Behavior of Various High-Temperature Coating Materials and Superalloys, *Materials at high temperature*, Vol.21, 2, 2004.
- [81] Wang B., Gong J., Wang A.Y., Sun C., Huang R.F., Wen L.S., Oxidation behaviour of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy, *Surface and Coatings Technology*, 149, pp.70-75, 2002.
- [82] Toma D., Brandl W., Koster U., Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings, *Surface and coatings Technology*, 120-121, pp.8-15, 1999.
- [83] Czech N., Juez-Lorenzo M., Kolarik V., Stamm W., Influence of the surface roughness on the oxide scale formation on MCrAlY coatings studied in situ by high temperature X-Ray diffraction , *Surface and coatings Technology*, 108-109, pp.36-42, 1998.
- [84] Sacré S., Wienstroth U., Feller H.G., Thomas L.K., Influence of the phase compositions on the transient stage high temperature oxidation behavior of an NiCoCrAlY coating material, *Journal of Materials Science*, A28, p.1843, 1993.
- [85] Itoh Y. ; Tamura M., Reaction diffusion behaviour for interface between Ni-based superalloys and vacuum plasma sprayed MCrAlY coatings, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, A121, p.476, 1999.
- [86] Gudmundsson B., Jacobson B.E., Structure formation and interdiffusion in VPS CoNiCrAlYTa coatings on IN738LC, *Materials Science and Engineering*, 100, pp.207-217, 1988.
- [87] Bezamat S., Comportement à Hte T des revêtements NiCoCrAlYTa, Rapport de stage TURBOMECA, 2000.
- [88] Rae C.M., Reed R.C., The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys, *Acta Materialia*, 49, pp.4113-4125, 2001.
- [89] Darolia R., Lahrman D.F., Field R.D., Formation of topologically close-packed phases in nickel base single crystal superalloys, *Superalloys 1988* Edited by S. Reichman, D.N. Duhl, G. Maurer, S. Antolovich and C. Lund, The Metallurgical Society, 1988.
- [90] Mevrel R., Duret C., Interdiffusion effects between protective coatings on superalloy substrates, *Proceedings NATO "Advanced Workshop : Coatings for heat engines"*, Aquafredda di Maretea, Italie, 1984.
- [91] Luthra K.L., Jackson M.R., Coating/Substrate interactions at high temperature, *High Temperature Coatings*, Orlando, Florida, USA, 7-9 Oct. 1986, pp. 85-100, 1986
- [92] Conner J.A., Connor W.B., Ranking protective coatings : laboratory vs. Field experience, *JOM*, December 1994, pp.35-38, 1994
- [93] Grabke H.J., Thermogravimetry, Edited in: H.J. Grabke, D.B. Meadowcroft , *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*, The Institute of Materials, London, 1995
- [94] Monceau D., Poquillon D., Continuous thermogravimetry under cyclic oxidation, *Oxidation of metals*, Vol. 61, 1/2, pp.143-163, 2004.

- [95] Raffaitin A., Monceau D., Andrieu E., Crabos F., Cyclic oxidation of coated and uncoated single crystal nickel-based superalloy MC2 analysed by continuous thermogravimetry analysis, *Acta Materialia*, Vol.54, 17, pp.4473-4487, 2006.
- [96] European Program COTEST, Test method for thermal cycling oxidation testing, Working Draft, 2004
- [97] Nicholls J.R., Bennet M.J., Cyclic oxidation - guidelines for test standardisation, aimed at the assessment of service behaviour, *Materials at High temperatures*, Vol.17, 3, pp.413-428, 2000.
- [98] Smialek J.L., Nesbitt J.A., Barret C.A., Lowell C.E., Cyclic oxidation testing and modelling : A NASA Lewis perspective, NASA report, NASA/TM 2000-209769, 2000.
- [99] Bordenet B., Bossman H.P., Development of a new test method of high temperature corrosion in gas turbine based on thermodynamic modelling, *Materials Science Forum*, 2004.
- [100] Benn R.C., Smith G.D., Boone D.H., Corrosion resistant coating for alloys, EU Patent 0 352 557, 1989.
- [101] Pyczak F., Devrient B., Mughrabi H., The effects of different alloying elements on the thermal expansion coefficients, lattice constants and misfit of nickel-based superalloys investigated by X-Ray diffraction, *Superalloys 2004*, Edited by K.A. Green, T.M. Ploock, H. Harada, T.E. Howson, R.C. Reed, J.J. Schirra and S. Walston, The Minerals, Metals, & Materials Society, pp.827-836, 2004.
- [102] Grosdidier T., Hazotte A., Simon A., Precipitation and dissolution processes in γ/γ' single crystal ni-based superalloys, *Materials Science and Engineering*, A256, pp.183–196, 1998.
- [103] Pollock T.M., Argon A.S., Directionnal coarsening in Nickel-base single crystals with high volume fractions of coherent precipitates, *Acta Materialia*, 42, p.1859, 1994.
- [104] Tien J.K., Copley S.M., The effect of uniaxial stress on the periodic morphology of coherent gamma prime precipitates in nickel-base superalloy, *Metallurgical and Materials Transactions*, 2, p.543, 1971.
- [105] Nabarro F.R.N., Rafting in superalloys, *Metallurgical and Materials Transactions*, 27A, pp.513-530, 1996.
- [106] Matan N., Cox D.C., Rae C.M.F and Reed R.C., On the kinetics of rafting in CMSX-4 superalloy single crystals, *Acta Materialia*, Vol.47, 7, pp.2031-2045, 1999.
- [107] Kamaraj M., Rafting in single crystal nickel-base superalloys – An overview, *Sadhana*, Vol.28, Parts 1&2, pp. 115–128, 2003.
- [108] Fredholm A., Monocristaux d'alliages base nickel : relation entre composition, microstructure et comportement en fluage à haute température, Thèse de doctorat, Mines de Paris, 1987.
- [109] Véron M., Etude et modélisation de la coalescence orientée dans les superalliages à base de nickel, Thèse de doctorat, INP Grenoble, 1995
- [110] Nabarro F.R.N., The chemical driving force for rafting in superalloys, *Scripta Materialia*, Vol.37, 4, p.497, 1997.
- [111] Kolbe M., Dlouhy A., G. Eggeler, Dislocation reaction at gamma/gamma' interfaces during shear creep deformation in the macroscopic crystallographic shear system of CMSX-6 superalloy single crystal at 1025°C, *Materials Science and Engineering*, A246, pp.133–142, 1998.
- [112] Caron P., Benyoucef M., Coujou A., Crestou J., Clément N., Creep behaviour at 1050°C of a Re-containing single crystal superalloy, ISOMALM, kalpakham, India, 2000.
- [113] Royer A., Bastie P., Véron M., In situ determination of gamma' phase volume fraction and of relations between lattice parameters and precipitate morphology in Ni-based single crystal superalloy, *Acta Materialia*, Vol.46, 15, pp.5357-5368, 1998.
- [114] Pollock T.M., The growth and elevated temperature stability of high refractory nickel-base single crystals, *Materials Science and Engineering*, B32, pp.255-266, 1995.
- [115] Pollock T.M., Argon A.S., Creep resistance of CMSX-3 Nibase superalloy single crystals, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.40, 1, pp.1-30, 1992.
- [116] Diologent F., Comportement en fluage et en traction de superalliages monocristallins à base de nickel, Thèse de doctorat, Université de Paris sud, centre d'Orsay, 2002.
- [117] Probst-Hein M., Dlouhy A., Eggeler G., Interface dislocations in superalloy single crystals, *Acta Materialia*, 47, 8, p.2497, 1999.
- [118] Probst-Hein M., Dlouhy A., Eggeler G., Dislocation interactions in gamma-channels between gamma'-particles of superalloy single crystals, *Materials Science and Engineering*, A319, p.379, 2001.
- [119] Saint-Antonin F., Essais de fluage, *Techniques de l'Ingénieur*.

- [120] Webster G.A., Sullivan C.P., Some effects of temperature cycling on the creep behaviour of a nickel-base alloy, *Journal of the Institute of Metals*, Vol.95, pp.138-142, 1967.
- [121] Nir N., Eylon D., Rosen A., The effect of rapid thermal fluctuations on the creep rate in Inconel 718, *Metallurgical and Materials Transactions*, 2A, pp.2237-2241, 1970.
- [122] Weiss I., Rosen A., Brandon, D.G., Creep of Udimet 500 during thermal cycling. I - The minimum creep rate, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol.6A, pp.761-772, 1975.
- [123] Weiss I., Rosen A., Brandon, D.G., Creep of Udimet 500 during thermal cycling. II - The time to failure, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol.6A, pp.761-772, 1975.
- [124] Solberg J.K., Thon H., The influence of temperature cycling on the creep properties of nickel 201 and Inconel 600 in combustion gas, *Journal of Materials Science*, 19, pp.3908-3924, 1984.
- [125] Hazotte A., Grosdidier T., Racine A., Denis S., Simon A., Contraintes internes et évolution microstructurale dans les superalliages à base de nickel, *Colloque National Superalliage Monocristallin*, Seilh, pp.85-96, 1995.
- [126] Zrník J., Wang J.A., Yu Y., Peijing L., Hornak P., Influence of cycling frequency on cyclic creep characteristics of Ni-base single crystal superalloy, *Materials Science and Engineering*, A234-236, pp.884-888, 1997.
- [127] Sundar R.S., Kitazono K., Thermal cycling creep behavior of NiAl-Cr alloy, *Intermetallics*, 9, pp.279-286, 2001.
- [128] Cormier J., Comportement en fluage anisotherme à haute et très haute température du superalliage monocristallin MC2, Thèse de doctorat, ENSMA Poitiers, 2006.
- [129] Taylor T.A., Walsh P.N., Thermal expansion of MCrAlY alloys, *Surface and Coatings Technology*, 177/178, pp.24-31, 2004.
- [130] Thompson J.A., Tsui Y.C., Reed R.C., Rickerby D.S., Clyne T.W., Creep of plasma sprayed CoNiCrAlY and NiCrAlY bond coats and its effects on residual stresses during thermal cycling of thermal barrier coating systems, *High Temperature Surface Engineering*, Edited by Nicholls J. and Rickerby D., pp.199-212, 1997.
- [131] Taylor T.A., Foster J., Thermal expansion of Tribomet MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol.201, 7, pp.3819-3823, 2006.
- [132] Pawlowski L., Lombard D., Tourenne F., Kassabji F., Fauchais P., Thermal diffusivity of plasma spray NiAl, NiCr, NiCrAl, NiCrAlY and NiCoCrAlY coatings, *High Temperatures-High pressures*, Vol.17, pp.611-625, 1985
- [133] Grünling H.W., Schneider K., Singheiser L., Mechanical properties of coated systems, *Materials Science and Engineering*, 88, pp.177-189, 1986.
- [134] Taylor T.A., Walsh P.N., Dilatometer studies of NiCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, 188/189, pp.41-48, 2004.
- [135] Strang A., Lang E., Effect of coatings on the mechanical properties of superalloys, *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, Liege, Belgium, 4-6 Oct. 1982, pp. 469-506, 1982
- [136] Veys J.M., Contribution à l'étude de l'influence des revêtements protecteurs sur les propriétés mécaniques des superalliages pour aubes CMSX-2 et COTAC 784, Thèse de doctorat, ENSMA Poitiers, 1987.
- [137] Evans H.E., Stress effects in high temperature oxidation of metals, *International Materials Reviews*, Vol.40, 1, pp.1-40, 1995.
- [138] Evans H.E., Taylor M.P., Creep relaxation and the spallation of oxide layers, *Surface and Coatings Technology*, Vol.94-95, pp.27-33, 1997.
- [139] Evans H.E., Strawbridge A., Carolan R.A., Ponton C.B., Creep effects on the spallation of an alumina layer from a NiCrAlY coating, *Materials Science and Engineering*, A225, pp.1-8, 1997.
- [140] Schneider K., Grünling H.W., Mechanical aspects of high temperature coatings, *Thin Solid Films*, 107, pp.395-416, 1983.
- [141] Smialek J.L., Oxide morphology and spalling model for NiAl, *Metallurgical Transactions A*, 9A, pp.309-320, 1978.
- [142] Lowell C.E., Smialek J.L., Barret C.A., Cyclic oxidation of superalloys, *High temperature corrosion*, NACE6, Edited by R.A. Rapp, National Association of Corrosion Engineers pp.219-226, 1981.
- [143] Smialek J.L., Auping J.V., COSP for Windows—Strategies for Rapid Analyses of Cyclic-Oxidation Behavior, *Oxidation of Metals*, Vol.57, 5/6, pp.559-581, 2002.
- [144] Poquillon D., Monceau D., Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high temperature cyclic oxidation kinetics data, *Oxidation of metals*, Vol.59, 3/4, 2003.

- [145] Vialas N., Monceau D., Pieraggi B., Effect of cycle frequency on high temperature oxidation behavior of alumina-forming coatings used for industrial gas turbine blades, *Materials Science Forum*, Vol.461-464, pp.747-754, 2004.
- [146] Grosdidier T., Etude de la transformation de phase $\gamma \rightarrow \gamma + \gamma'$ de superalliages monocristallins à base de nickel – Influence de sollicitations mécaniques et d'hétérogénéités chimiques, Thèse de doctorat, INP Lorraine, 1992
- [147] Grosdidier T., Hazotte A., Simon A., On the dissolution mechanism of γ' precipitates in Ni-base superalloys, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.30, 10, pp.1257-1262, 1994.
- [148] Duval S., Chambreland S., Caron P., Blavette D., Phase composition and chemical order in the single crystal nickel base superalloy MC2, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.42, 1, pp.185-194, 1994.
- [149] Blavette D., Caron P., Khan T., An atom-probe study of some-fine scale microstructurale features in Ni-based single crystal superalloys, *Superalloys 1988* Edited by S. Reichman, D.N. Duhl, G. Maurer, S. Antolovich and C. Lund, The Metallurgical Society, 1988.
- [150] Wanderka N., Glatzel U., Chemical composition measurements of a nickel-base superalloy by atom probe field ion microscopy, *Materials Science and Engineering*, A203, 69-74, 1995.
- [151] Mishima Y., Ochiai S., Suzuki T., Lattice parameters of Ni(γ), Ni₃Al(γ') and Ni₃Ga(γ') solid solutions with addition of transition and b-subgroup elements, *Acta Metallurgica*, Vol.33, 6, pp.1161-1169, 1985.
- [152] Caron P., Khan T., Stabilité structurale du superalliage monocristallin MC2, *Colloque National Superalliage Monocristallin*, Nancy, 1990.
- [153] Caron P., Khan T., Development of a new nickel-base single crystal turbine blade alloy for very high temperatures, *Advanced Materials and Processes*, Edited by Exner H.E., Schumacher V., Informationgesellschaft verlag, pp.333-338, 1990.
- [154] Lay S., Missiaen J.M., Bonnet R., HREM observations of out of phase γ' precipitates in the MC2 single crystal superalloy, *Scripta Materialia*, Vol.35, 7, pp.885-890, 1996.
- [155] Caron P., Superalliages à base de nickel pour aubes monocristallines de turbine, *Rapport ONERA*, RT n°52/7228 DMM/Y, 1995.
- [156] Drawin S., Ramusat C., Passilly F., Caron P., Bacos M.P., Josso P., Girard B., Rio C., Vedrenne L., Caractérisation d'un superalliage monocristallin de nouvelle génération à durée de vie améliorée, *Rapport ONERA*, RT 65/7228 DMMP/Y, 1999.
- [157] Vogel F., Propriétés physiques des monocristaux, *Note technique n°5966*, TURBOMECA, 1999.
- [158] Foster J., Electrolytic or electroless codeposition of metal, UK Patent 2 254 338, 1992.
- [159] Crabos F., Revêtement obtenu par codéposition électrolytique, CCT LB749, TURBOMECA, 1999.
- [160] Biermann H., Tetzlaff U., Mughrabi H., Rafting in monocrystalline Ni-base superalloys induced by shot peening, *Scripta Materialia*, A43, 807, 2000.
- [161] Salabura J.C., Monceau D., Device and method for thermogravimetrically testing the behavior of a solid material, Brevet, N° enregistrement français : FR0300742, brevet français délivré publié au BOPI le 30/12/2005, N° demande internationale : PCT/FR2004/000090, N° publication internationale : WO2004/068102, N° demande brevet canadien CA2514070, N° demande brevet Europe EP1585976, 2005.
- [162] Salabura J.C., Monceau D., Multi-sample thermobalance for rapid cyclic oxidation under controlled atmosphere, *Materials Science Forum*, Vol.461-464, pp.689-696, 2004.
- [163] Sureau S., Prototype de Thermobalance Multitêtes avec cyclage thermique rapide, *Technologie en mécanique*, 2006.
- [164] Minvielle M., Rapport de qualification banc d'essai 3 zones d'oxydation/corrosion haute température, *Rapport TURBOMECA*, 2002.
- [165] Nicholls J.R., Discontinuous measurements of high temperature corrosion, Edited in: H.J. Grabke, D.B. Meadowcroft, *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*, The Institute of Materials, London, pp.11-36, 1995
- [166] Taylor A., Floyd R.W., The constitution of nickel-rich alloys of the nickelchromium-aluminum system, *J.Inst Metal*, 1952.
- [167] Chieux M., Chaumette S., Bouteleux S., Etude de l'oxydation isotherme et cyclique de systèmes MCrAlY/superalliage base nickel, *Rapport de stage ENSIACET*, 2006.
- [168] Mom A.J., Kolkman H.J., Corrosion and corrosion prevention in gas turbines, *NASA Technical memorandum*, NASA TM-77924, 1985.

- [169] Leyens C., Wright I.G., Pint B.A., Hot corrosion of Ni-Base alloys in biomass derived fuel simulated atmosphere, *Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III*, edited by Hampikian H.J., dahotre N.B., The Minerals, Metals & materials Society, pp.79-90, 1999.
- [170] Pieraggi B., Communication privée, calcul avec logiciel HSC Chemistry, 2006.
- [171] Han S., Young D.J., Simultaneous Internal Oxidation and Nitridation of Ni-Cr-Al Alloys, *Oxidation of metals*, Vol.55, 3/4, pp.223-242, 2001.
- [172] Meijering J.L., *Advances in Materials Science*, Edited by H. Herman, Wiley, New York, p.1, 1971
- [173] Vialas N., Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtement/superaliage à base de nickel - Prévission des durées de vie, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2004.
- [174] Quadackers W.J., Shemet V., Sebold D., Anton R., Wessel E., Singheiser L., Oxidation characteristics of a platinized MCrAlY bond coat for TBC systems during cyclic oxidation at 1000°C, *Surface and Coatings Technology*, 199, pp.77-82, 2005.
- [175] Hayashi S., Gleeson B., Effects of Pt on the short term oxidation behavior of gamma-Ni + gamma'-Ni₃Al alloys, *Materials at High temperatures*, Vol.22, 3/4, pp.321-328, 2005.
- [176] Hayashi S., Gleeson B., Interdiffusion Behavior of Pt-Modified gamma-Ni + gamma'-Ni₃Al Alloys Coupled to Ni-Al-Based Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.36, 7, pp.1769-1775, 2005
- [177] Tatlock G.J., Platinum and the hot corrosion of a nickel based superalloy, *Werkstoffe und Korrosion*, 41, pp.710-715, 1990.
- [178] Dryepondt S., Andrieu E., Monceau D., Crabos F., Vernault C., Influence of Environment on Creep Properties of MC2 Single Crystal Superalloy at 1150°C, *Materials Science Forum*, Vol.461-464, pp.647-654, 2004.
- [179] Dryepondt S., Static and dynamic aspects of coupling between creep behavior and oxidation on MC2 single crystal superalloy at 1150°C, *Acta Materialia*, 53, pp.4199-4209, 2005.
- [180] Epishin A., Link T., Brückner U., Portella P.D., Kinetic of the topological inversion of the gamma/gamma' microstructure during creep of a nickel-based superalloy, *Acta Materialia*, Vol.49, 19, pp.4017-4023, 2001.
- [181] Pint B.A., Tortorelli P.F., Effect of Cycle Frequency on High-Temperature Oxidation Behavior of Alumina-Forming Alloys, *Oxidation of Metals*, Vol.58, 1/2, pp.73-101, 2002.
- [182] Huntz A.M., Boumaza A., Relation between the oxidation behaviour of superalloys protected by plasma sprayed NiCoCrAlYTa coatings and metallurgical or mechanical parameters, *Advanced Materials and Processing Techniques for Structural Applications*; Paris, France, 7-9 Sept. 1987, pp.189-198, 1987.
- [183] McVay R.V., *Oxidation of Low Sulfur Single Crystal Nickel-Base Superalloys*, *Superalloys 1992*, Edited by S.D. Antolovitch, R.W. Stusrud, R.A. MacKay, D.L. Anton, T. Khan, R.D. Kissinger, D.L. Klarstrom, 737. TMS, Warrendale, PA, USA, 1992.
- [184] Wright I.G., Peraldi R., Pint B.A., Influence of Aluminum Depletion Effects on the Calculation of the Oxidation Lifetimes of FeCrAl Alloys, *Materials Science Forum*, Vol.461-464, pp.579-590, 2004.
- [185] Orosz R., Krupp U., Christ H.-J., Study of the oxide scale integrity on Ni-base alloy CMSX-4 during isothermal and thermal-cycling exposure, *Materials and Corrosion*, Vol.57, 2, pp.154-158, 2006.
- [186] Williamson R.L., Wright J.K., Steffler E.D., Cannon R.M., Numerical analysis of surface cracks at regions of curvature in oxide scales, *Materials Science and Engineering*, A342, pp.109-119, 2003.
- [187] Raffaitin A., Crabos F., Andrieu E., Monceau D., Advanced burner-rig test for oxidation-corrosion resistance evaluation of MCrAlY/superalloys systems, *Surface and Coatings Technology*, Vol.201, 7, pp.3829-3835, 2006.
- [188] Smialek J.L., Universal characteristics of an interfacial spalling cyclic oxidation model, *Acta Materialia*, 52, pp.2111-2121, 2004.
- [189] Chan K.S., A mechanics-based approach to cyclic oxidation, *Metallurgical and Materials Transactions*, 28A, pp.411-422, 1997.
- [190] Chan K.S., Cheruvu N.S., Leverant G.R., Coating life prediction for combustion turbine blades, *Journal of engineering for gas turbines and power*, Transaction of The American Society of Mechanical Engineers, Vol.121, pp.484-488, 1999.

- [191] Lee E.Y., Chartier D.M., Biedermann R.R., Sisson R.D., Modelling the microstructural evolution and degradation of M-Cr-Al-Y coatings during high temperature oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 32, pp.19-39, 1987.
- [192] Nesbitt J.A., Numerical modeling of high-temperature corrosion processes, *Oxidation of metals*, Vol.44, 1-2, pp309-338, 1995.
- [193] Krukovsky P., Kolarik V., Tadya K., Rybnikov A., Kryukov I., Mojaiskaya N., Juez-Lorenzo M., Lifetime prediction for MCrAlY coatings by means of inverse problem solution (IPS), *Surface and Coatings Technology*, Vol.177-178, pp.32-36, 2004.
- [194] Krukovsky P., Kolarik V., Tadya K., Rybnikov A., Kryukov I., Juez-Lorenzo M., Theoretical and experimental approach for long term modelling of oxidation and diffusion processes in MCrAlY coatings, *EFC*, Vol.34, 34, pp-2312001.
- [195] Nicholson J.R., Stephenson D.J., A life prediction model for coatings based on the statistical analysis of hot salt corrosion performance, *Corrosion science*, Vol.33, 8, pp.1313-1325, 1992.
- [196] Nicholls J.R., A life prediction model for the corrosion of hot section components and coatings, The influence of new materials and manufacturing processes on the design of future aero engines, *Proceedings of the conference, london, 16-18 june 1993*, pp.14.1-14.18, 1993.
- [197] Simms N.J., Oakey J.E., Nicholls J.R., Predicting the remnant life of corrosion resistant coatings, *Life assessment of hot section gas turbine components*, Edited by R. Townsend, M. Winstone, M. Henderson, J.R. Nicholls, A. Partridge, B. Nath, M. Wood and R. Viswanathan, pp.271-279, 1999.
- [198] Encinas-Oropesa A., Simms N.J., Nicholls J.R., Corrosion predictive models of blade coating systems, Contract n° ENK5-CT2000-00081, Project: "Advanced Long Life Blade Turbine Coating Systems" ALLBATROS, WP4-D38, 2005.
- [199] Lalaque L., Modélisation du fluage de l'AM3 et du MC2 sur les pales HP, *Note technique TURBOMECA*, 1999.
- [200] Gabb T.P., Draper S.L., Hull D.R., Mackay R.A., Nathal M.V., The role of interfacial dislocation networks in high temperature creep of superalloys, *Materials Science and Engineering*, A118, pp.59-69, 1989.
- [201] Field R.D., Pollock T.M., Murphy W.H., The development of gamma/gamma' interfacial dislocation networks during creep in Ni-base superalloys, *Superalloys 1992*, Edited by S.D. Antolovitch, R.W. Stusrud, R.A. MacKay, D.L. Anton, T. Khan, R.D. Kissinger, D.L. Klarstrom, 737. TMS, Warrendale, PA, USA, pp.557-566, 1992.
- [202] Keller R.R., Maier H.J., Mughrabi H., Characterization of interfacial dislocation networks in a creep-deformed nickel-base superalloy, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.28, 1, pp.23-28, 1993.
- [203] Tian S., Zhou H., Zhang J., Yang H., Xu Y., Hu Z., Formation and role of dislocation networks during high temperature creep of a single crystal nickel-base superalloys, *Materials Science and Engineering*, A279, 160-165, 2000.
- [204] Zhang J.X., Murakumo T., Harada H., Koizumi Y., Dependence of creep strength on the interfacial dislocations in a fourth generation SC superalloy TMS-138, *Scripta Materialia*, 48, pp.287-293, 2003.
- [205] Deschamps A., Bréchet Y., Guyot P., Interactions between plasticity and precipitation, *Proceedings of the 7th Seminar of the International Federation for Heat Treatments and Surface Engineering*, Budapest, Hungary, 1999.
- [206] Embury J.D., Deschamps A., Brechet Y., The interaction of plasticity and diffusion controlled precipitation reactions, *Scripta Materialia*, 49, pp.927-932, 2003.
- [207] Maheshwari A., Ardell A.J., Anomalous coarsening behavior of small volume fractions of Ni₃Al precipitates in binary Ni-Al alloys, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.40, 10, pp.2661-2667, 1992.
- [208] Zhang J.X., Wang J.C., Harada H., Koizumi Y., The effect of lattice misfit on the dislocation motion in superalloys during high-temperature low-stress creep, *Acta Materialia*, 53, pp.4623-4633, 2005.
- [209] Müller L., Link T., Feller-Kniepmeier M., Temperature dependence of the thermal lattice mismatch in a single crystal nickel-base superalloy measured by neutron diffraction, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.26, 8, pp.1297-1302, 1992.
- [210] Sieborger D., Glatzel U., Brehm H., Wunderlich F., Moller D., Temperature dependence of lattice parameter, misfit and thermal expansion coefficient of matrix, gamma' phase and superalloy, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol.92, 1, pp.58-61, 2001.

- [211] Fahrman M., Wolf J.G., Pollock T.M., The influence of microstructure on the measurement of lattice mismatch in single-crystal Ni-base superalloys, *Materials Science and Engineering*, A210, pp.8-15, 1996.
- [212] Biermann H., Strehler M., Mughrabi H., High temperature X-Ray measurements of the lattice mismatch of creep deformed monocrystals of the Ni-base superalloy SRR99, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.32, 9, pp.1405-1410, 1995.
- [213] Royer A., Jacques A., Bastie P., Véron M., The evolution of the lattice parameter mismatch of nickel based superalloy : an in situ study during creep deformation, *Materials Science and Engineering*, A319-321, pp.800-804, 2001.
- [214] Jacques A., Bastie P., The evolution of the lattice parameter mismatch of a nickel-based superalloy during a high-temperature creep test, *Philosophical Magazine*, Vol.83, 26, p.3005-2027, 2003.
- [215] Royer A., Bastie P., Véron M., Temperature dependence of superstructure and fundamental reflections : study of a creep deformed single crystal Ni base superalloy AM1, *Materials Science and Engineering*, A234-236, pp.1110-1113, 1997.
- [216] Royer A., Bastie P., Bellet D., Strudel J.L., Temperature dependence of the lattice mismatch of the AM1 superalloy – Influence of the gamma' precipitates morphology, *Philosophical Magazine*, Vol.72, 3, pp.669-689, 1995.
- [217] Schmidt R., Feller-Kniepmeier M., Equilibrium composition and volume fraction of the gamma' phase in a nickel-base superalloy as a function of temperature, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26, pp.1919-1924, 1992.
- [218] Diologent F., Caron P., D'Almeida T., Jacques A., Bastie P., The gamma/gamma' mismatch in Ni-based superalloys : in situ measurements during a creep tests, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research*, B 200, pp.346–351, 2003.
- [219] Tian S., Zhang J., Zhou H., Yang H., Xu Y., Hu Z., Aspects of primary creep of a single crystal nickel-base superalloy, *Materials Science and Engineering*, A262, 1-2, pp.271-278, 1999.
- [220] Véron M., Bréchet Y., Louchet F., Directional coarsening of nickel based superalloys : driving force and kinetics, *Superalloys 1996*, Edited by R.D. Kissinger, D.J. Deye, D.L. Anton, A.D. Cetel, M.V. Nathal, T.M. Pollock, and D.A. Woodford, 737 TMS, Warrendale, PA, USA., 1996
- [221] Buffière J.Y., Cheynet M.C., Ignat M., STEM analysis of the local chemical composition in the nickel-based superalloy CMSX-2 after creep at high temperature, *Scripta Materialia*, Vol.34, 3, pp.349-356, 1996.
- [222] Blavette D., Letellier L., Racine A., Hazotte A., Concentration gradients near heterophase boundaries in crept single crystal Ni-base superalloys, *Microscopy, Microanalysis, Microstructures*, 7, p.185, 1996.
- [223] Kakehi K., Effect of primary and secondary precipitates on creep strength of Ni-base superalloy single crystals, *Materials Science and Engineering*, A278, pp.135–141, 2000.
- [224] McKay R.A., Ebert L.J., The development of gamma-gamma' lamellar structures in a nickel-base superalloy during elevated temperature mechanical testing, *Metallurgical and Materials Transactions*, 16A, pp31969-1982, 1985.
- [225] Jacques A., Diologent F., Bastie P., In situ measurement of the lattice parameter mismatch of a nickel-base single-crystalline superalloy under variable stress, *Materials Science and Engineering*, A 387–389, pp.944–949, 2004.