



# Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine : comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température

Maël Mollard

## ► To cite this version:

Maël Mollard. Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine : comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température. Autre. Université de La Rochelle, 2012. Français. NNT : 2012LAROS379 . tel-00839920

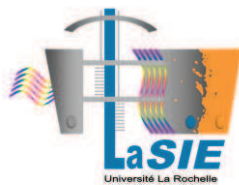
**HAL Id: tel-00839920**

**<https://theses.hal.science/tel-00839920>**

Submitted on 1 Jul 2013

**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.



ÉCOLE DOCTORALE

*Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SIMMEA)*

Université de La Rochelle

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE)  
FRE-CNRS 3474

THÈSE

présentée par :

Maël MOLLARD

soutenue le 6 Décembre 2012

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

Discipline : Sciences des matériaux

---

**Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine.  
Comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation  
cyclique à haute température**

---

***Composition du jury:***

Président du jury :

Pr. Philippe LOURS

Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines  
d'Albi-Carmaux

Rapporteurs :

Pr. Francisco Javier PEREZ TRUJILLO  
Dr. Vladislav KOLARIK

Professeur à l'Universidad Complutense de Madrid, Espagne  
Directeur de recherche à l'Institut Fraunhofer ICT, Allemagne

Examineurs :

Dr. Alina AGUERO

Directeur de recherche à l'Institut National de Techniques  
Aérospatiales, Madrid, Espagne  
Chargé de recherche au DECHEMA Forschungsinstitut,  
Frankfurt am Main, Allemagne

Dr. Xabier MONTERO

Directeurs de thèse :

Pr. Fernando PEDRAZA-DIAZ  
Pr. Gilles BONNET

Professeur à l'Université de La Rochelle  
Professeur à l'Université de La Rochelle

Encadrant scientifique :

Dr. Josseline BALMAIN

Maitre de conférences, Université de La Rochelle



---

# Remerciements

Les travaux présentés dans le cadre de cette thèse se sont déroulés d'abord au laboratoire LEMMA (EA 3167) puis au sein de l'axe B2 « Protection des matériaux et revêtements » du laboratoire LaSiE (FRE-CNRS 3474). A ce titre, je remercie les professeurs X. Feugas et K. Aït-Mokhtar, directeurs de ces laboratoires, pour m'avoir accueilli.

Cette thèse a été financée dans le cadre du projet de recherche PARTICOAT (FP7 / 2007-2013 NMP3-LA-2008-211329-2) par l'Union Européenne, que je tiens à remercier.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Ph. Lours, professeur à l'école des Mines d'Albi, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de prendre part à ce jury et de le présider.

Je remercie vivement Monsieur V. Kolarik, directeur de recherche à l'institut Fraunhofer ICT (Allemagne), ainsi que Monsieur F. Perez Trujillo, professeur à l'université Complutense de Madrid (Espagne), pour les heures passées à lire ce manuscrit, dans une langue qui n'est pas la leur, afin de pouvoir juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Madame A. Agüero, directrice de recherche à l'institut national de techniques aérospatiales de Madrid (Espagne), et à Monsieur X. Montero, chargé de recherche au DECHEMA Forschungsinstitut de Frankfurt am Main (Allemagne), pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à mes directeur de thèse, les professeurs F. Pedraza et G. Bonnet. Sans leurs conseils, leur disponibilité, leur aide et leur bonne humeur, cette thèse n'aurait pas été possible. Je les remercie aussi pour la pression qu'ils m'ont parfois fait subir et qui m'a permis de me dépasser et de donner le meilleur de moi-même. Merci à vous deux pour m'avoir transmis votre passion dans le domaine de la haute température et de l'aéronautique en général, sans oublier nos goûts communs pour la gastronomie.

Je remercie également vivement le Docteur J. Balmain, maître de conférences de l'université de la Rochelle, et le Docteur B. Bouchaud, ingénieur de recherche dans le même établissement, pour leurs conseils avisés, leur pédagogie et le temps qu'ils m'ont consacré.

Je remercie le Professeur M. Schutze, directeur du DECHEMA, pour m'avoir reçu au sein de son laboratoire dans le cadre du placement pour la validation du label européen. Cela m'a permis de découvrir une autre façon de travailler. Dans ce cadre, je souhaite également vivement remercier les docteurs X. Montero, M. Galetz et L. Bortolotto pour l'aide qu'ils m'ont apportée mais aussi pour m'avoir hébergé, aidé à trouver un logement et fait découvrir la ville durant mon séjour. Merci également à toutes les personnes du DECHEMA que j'ai pu côtoyer pour toutes les activités de recherche ou autres que nous avons partagées.

---

Je souhaite exprimer mes remerciements aux personnels techniques de l'Université de La Rochelle avec qui j'ai pu évoluer lors de ces trois années. Merci Danielle, Isabelle, Martine, Roselyne, Christelle, Stéphane, Cyril et Bruno, ainsi que Monique et Egle du CCA. Merci à vous pour votre bonne humeur quotidienne et vos conseils toujours avisés.

Sans les doctorants et stagiaires que j'ai eu l'occasion de rencontrer au sein du laboratoire, mon séjour aurait très certainement été bien différent. Je vous remercie donc tous pour votre bonne humeur, vos blagues, même si elles n'étaient pas toujours de très bon goût, mais aussi pour les soirées passées ensemble où nous avons toujours bien rigolé. Je remercie particulièrement mes colocataires de bureau (et team-mate) Benoit et Maxime pour leur soutien et leur bonne humeur, et spécialement Loïc pour m'avoir hébergé lors de mes tumultueuses recherches d'appartement.

Je remercie chaleureusement mes parents, ma sœur, pour avoir toujours cru en moi. Leur soutien et leurs encouragements de tous les instants m'ont permis d'avancer et de toujours croire en moi.

Enfin, il me reste à remercier Céline pour la patience et la confiance qu'elle m'accorde depuis notre rencontre. Merci à toi.

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Remerciements</b>                                                         | <b>I</b>  |
| <b>Introduction</b>                                                          | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre I - Etat de l'art – contexte, enjeux et objectifs de l'étude</b> | <b>3</b>  |
| <b>I.1 La durabilité des matériaux : un enjeu d'avenir</b>                   | <b>5</b>  |
| <b>I.2 Matériaux « haute température » pour l'aéronautique</b>               | <b>5</b>  |
| I.2.1 Les moteurs d'avion                                                    | 5         |
| I.2.2 Les matériaux constitutifs des turbines                                | 6         |
| I.2.2.1 Les superalliages base nickel                                        | 6         |
| <b>I.3 Les revêtements de protection des parties chaudes</b>                 | <b>8</b>  |
| I.3.1 Les revêtements de diffusion                                           | 9         |
| I.3.1.1 Haute activité                                                       | 10        |
| I.3.1.2 Basse activité                                                       | 11        |
| I.3.1.3 Revêtement par barbotine                                             | 12        |
| I.3.2 Les aluminures modifiés                                                | 12        |
| I.3.3 Les systèmes barrière thermique                                        | 13        |
| <b>I.4 La dégradation des revêtements à haute température</b>                | <b>14</b> |
| I.4.1 L'oxydation à haute température                                        | 14        |
| I.4.2 Cinétique de croissance des couches d'oxyde                            | 15        |
| I.4.3 Dégradation des revêtements par inter-diffusion                        | 16        |
| I.4.4 Cyclage thermique                                                      | 17        |
| <b>I.5 Revêtements alternatifs et motivation de l'étude</b>                  | <b>18</b> |
| I.5.1 Le concept Particoat                                                   | 19        |
| I.5.2 Déroulement de l'étude                                                 | 19        |
| <b>Bibliographie</b>                                                         | <b>21</b> |
| <b>Chapitre II - Procédure expérimentale</b>                                 | <b>25</b> |
| <b>II.1 Matériaux</b>                                                        | <b>27</b> |
| II.1.1 Présentation des substrats Ni, N5, CM-247, PWA 1483                   | 27        |
| II.1.1 Présentation des substrats aluminisés par procédés classiques         | 28        |
| <b>II.2 Méthode de dépôt de la barbotine Particoat</b>                       | <b>31</b> |
| II.2.1 Elaboration de la barbotine                                           | 31        |
| II.2.2 Dépôt par pipette                                                     | 31        |
| II.2.3 Dépôt par projection.                                                 | 31        |

---

|                                                                                    |                                                                       |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>II.3</b>                                                                        | <b>Traitement thermique et oxydation à haute température</b>          | <b>32</b> |
| II.3.1                                                                             | Analyse thermogravimétrique                                           | 33        |
| II.3.2                                                                             | Four tubulaire                                                        | 34        |
| II.3.3                                                                             | Banc d'oxydation cyclique                                             | 34        |
| <b>II.4</b>                                                                        | <b>Caractérisation des revêtements et des produits de corrosion</b>   | <b>35</b> |
| II.4.1                                                                             | DRX                                                                   | 35        |
| II.4.2                                                                             | Microspectrométrie Raman                                              | 36        |
| II.4.3                                                                             | Outils de microscopie                                                 | 36        |
|                                                                                    | II.4.3.1 Préparation des échantillons en coupes transverses           | 36        |
|                                                                                    | II.4.3.2 Microscopie optique                                          | 37        |
|                                                                                    | II.4.3.3 Microscopie électronique à balayage                          | 37        |
|                                                                                    | <b>Bibliographie</b>                                                  | <b>39</b> |
| <br><b>Chapitre III - Formation des revêtements sur substrat modèle nickel pur</b> |                                                                       | <b>41</b> |
| <b>III.1</b>                                                                       | <b>1ère étape : traitement thermique à température intermédiaire.</b> | <b>43</b> |
| III.1.1                                                                            | Traitement à 550°C et 600°C.                                          | 43        |
| III.1.2                                                                            | Traitement à 650°C et 700°C.                                          | 44        |
|                                                                                    | III.1.2.1 Traitement thermique à 650°C                                | 45        |
|                                                                                    | III.1.2.2 Traitement thermique à 700°C                                | 48        |
| III.1.3                                                                            | Discussion                                                            | 51        |
| <b>III.2</b>                                                                       | <b>2ème étape : traitement thermique complet</b>                      | <b>56</b> |
| III.2.1                                                                            | Résultats                                                             | 57        |
| III.2.2                                                                            | Discussion                                                            | 61        |
| <b>III.3</b>                                                                       | <b>Conclusions</b>                                                    | <b>63</b> |
|                                                                                    | <b>Bibliographie</b>                                                  | <b>64</b> |
| <br><b>Chapitre IV - Formation des revêtements sur substrats industriels :</b>     |                                                                       | <b>67</b> |
| <b>superalliages base nickel</b>                                                   |                                                                       | <b>67</b> |
| <b>IV.1</b>                                                                        | <b>Traitement thermique à la température intermédiaire de 700°C.</b>  | <b>69</b> |
| IV.1.1                                                                             | Résultats                                                             | 69        |
|                                                                                    | IV.1.1.1 Traitement à 700°C et temps de maintien nul                  | 69        |
|                                                                                    | IV.1.1.2 Traitement à 700°C et maintien de 2h.                        | 73        |
| IV.1.2                                                                             | Discussion                                                            | 77        |

---

|                                                                                                                    |                                                                                                                   |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IV.2</b>                                                                                                        | <b>Traitement thermique complet (2 heures à 700°C + 2 heures à 1100°C)</b>                                        | <b>79</b>  |
| IV.2.1                                                                                                             | Résultats                                                                                                         | 79         |
| IV.2.2                                                                                                             | Discussion                                                                                                        | 85         |
| <b>IV.3</b>                                                                                                        | <b>Conclusions</b>                                                                                                | <b>87</b>  |
|                                                                                                                    | <b>Bibliographie</b>                                                                                              | <b>88</b>  |
| <br>                                                                                                               |                                                                                                                   |            |
| <b>Chapitre V - Comportement en oxydation isotherme et cyclique des revêtements obtenus sur substrat modèle Ni</b> |                                                                                                                   | <b>89</b>  |
| <b>V.1</b>                                                                                                         | <b>Caractérisation des revêtements avant oxydation</b>                                                            | <b>91</b>  |
| <b>V.2</b>                                                                                                         | <b>Comportement en oxydation isotherme</b>                                                                        | <b>92</b>  |
| V.2.1                                                                                                              | Cinétiques d'oxydation                                                                                            | 92         |
| V.2.2                                                                                                              | Caractérisations                                                                                                  | 99         |
| <b>V.3</b>                                                                                                         | <b>Comportement en oxydation cyclique</b>                                                                         | <b>109</b> |
| V.3.1                                                                                                              | Cinétique d'oxydation                                                                                             | 109        |
| V.3.2                                                                                                              | Oxydation cyclique des revêtements Particoat : 100 cycles à des températures comprises entre 900°C et 1100°C      | 111        |
| V.3.3                                                                                                              | Oxydation cyclique à 1100°C. Comparaison entre les revêtements obtenus par cémentation en caisse et par Particoat | 115        |
| <b>V.4</b>                                                                                                         | <b>Conclusion</b>                                                                                                 | <b>120</b> |
|                                                                                                                    | <b>Bibliographie</b>                                                                                              | <b>121</b> |
| <br>                                                                                                               |                                                                                                                   |            |
| <b>Chapitre VI – Comportement en oxydation cyclique des revêtements obtenus sur superalliages</b>                  |                                                                                                                   | <b>123</b> |
| <b>VI.1</b>                                                                                                        | <b>Oxydation cyclique à 1100°C</b>                                                                                | <b>126</b> |
| VI.1.1                                                                                                             | Cinétique d'oxydation                                                                                             | 126        |
| VI.1.2                                                                                                             | Evolution des revêtements                                                                                         | 128        |
| VI.1.3                                                                                                             | Influence du substrat sur la tenue en oxydation cyclique à 1100°C                                                 | 135        |
|                                                                                                                    | VI.1.3.1 Observation visuelle et cinétique d'oxydation.                                                           | 136        |
|                                                                                                                    | VI.1.3.2 Analyse par diffraction des rayons X                                                                     | 137        |
| <b>VI.2</b>                                                                                                        | <b>Oxydation cyclique à 1000°C</b>                                                                                | <b>138</b> |
| VI.2.1                                                                                                             | Cinétique d'oxydation                                                                                             | 138        |
| VI.2.2                                                                                                             | Caractérisation des revêtements oxydés à 1000°C                                                                   | 140        |
| <b>VI.3</b>                                                                                                        | <b>Conclusion</b>                                                                                                 | <b>152</b> |
|                                                                                                                    | <b>Bibliographie</b>                                                                                              | <b>153</b> |

---

|                                              |            |
|----------------------------------------------|------------|
| <b>Conclusions générales et perspectives</b> | <b>155</b> |
| Annexe 1                                     | 161        |
| Annexe 2                                     | 167        |
| Annexe 3                                     | 171        |
| Annexe 4                                     | 175        |

---

# Introduction

Dans de nombreux secteurs industriels comme par exemple la production et la transformation de l'énergie, les transports ou l'incinération, la lutte contre la dégradation des matériaux métalliques constitue un enjeu économique important. Protéger les structures pour garantir leur pérennité s'avère alors souvent nécessaire. Dans le domaine particulier des environnements à haute température, les dégradations peuvent être importantes et conduire à des situations catastrophiques. En effet, les températures de service atteignent parfois 1300°C et les matériaux réagissent avec les gaz environnants en formant des produits d'oxydation (phénomène dit de « corrosion sèche »). Dans certains cas, le développement en surface de couches constituées de ces oxydes permet d'obtenir une « auto-protection » du matériau. Ces couches agissent alors en tant que barrière à la diffusion à l'état solide des espèces impliquées, ce qui permet de ralentir la vitesse de corrosion. Cependant, pour apporter une protection efficace, la couche d'oxyde(s) doit être thermodynamiquement stable, adhérente, et sa croissance doit être lente.

Peu d'oxydes présentent l'ensemble de ces caractéristiques ; les plus communément rencontrés sont ceux du chrome (chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et de l'aluminium (alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ces éléments sont ajoutés à des alliages à base de fer, cobalt ou nickel, qui présentent de bonnes propriétés mécaniques. Chrome et/ou aluminium doivent être apportés en quantité suffisante pour provoquer leur oxydation sélective, de façon à éviter celle des éléments de base de l'alliage, ces derniers formant généralement des oxydes non protecteurs.

Dans le domaine des moteurs aéronautiques, qui sont au cœur de cette étude, la nécessité de développer de nouvelles générations de superalliages, présentant une meilleure résistance mécanique aux températures élevées, a conduit à diminuer leur teneur en chrome et aluminium afin d'obtenir une stabilité accrue de leur structure biphasée  $\gamma$ - $\gamma'$ . Ces modifications de la composition chimique amoindrissent la capacité de résistance à l'oxydation haute température et de nombreux revêtements protecteurs ont alors dû être développés en vue de protéger les pièces en service. Les principaux sont des revêtements de diffusion obtenus selon des procédés haute ou basse activité, en général modifiés au platine, des revêtements formés par projection d'alliages MCrAlY et des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche protectrice contre l'oxydation et une couche céramique superficielle destinée à l'isolation thermique du substrat. La plupart des procédés de fabrication sont toutefois très coûteux et impliquent l'emploi de produits chimiques nocifs. La fabrication des systèmes barrière thermique nécessite quant à elle, et compte tenu de leur complexité, un grand nombre d'étapes.

L'amélioration souhaitée du rendement des turbines aéronautiques, destinée à réduire leur consommation et à limiter les rejets d'espèces polluantes, passe par une augmentation des températures de fonctionnement. Une conséquence est que les pièces constituant les parties basse pression de la turbine devront, tout comme celles des parties haute pression, être protégées par des systèmes barrière thermique. Le coût lié à leur élaboration est cependant trop élevé pour permettre une application à l'ensemble de la turbine. Le développement d'un revêtement barrière thermique alternatif, selon des procédés moins onéreux et plus respectueux de l'environnement, constitue donc une voie de recherche intéressante. C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet Européen « Particoat »,

à l'origine de la présente thèse. L'objectif visé est de pouvoir élaborer en une seule étape un revêtement barrière thermique complet, à partir d'une barbotine contenant des particules d'aluminium.

L'étude présentée dans ce manuscrit a donc eu pour principales tâches de mettre au point le processus d'élaboration de nouveaux revêtements sur divers substrats, puis d'évaluer leur comportement à haute température. Le manuscrit est organisé en six chapitres.

Le chapitre I commence par un exposé des enjeux et du contexte de l'étude. Il se poursuit par une revue bibliographique présentant les revêtements actuellement utilisés dans l'industrie ainsi que leur comportement en conditions d'oxydation à haute température, ce qui permet d'introduire le « concept Particoat ».

Le chapitre II est consacré à la présentation des matériaux et des revêtements « état de l'art » étudiés, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation mises en œuvre au cours de ce travail.

Le chapitre III décrit la mise au point, sur le nickel comme modèle des superalliages aéronautiques, de revêtements suivant le procédé Particoat. En particulier, les mécanismes intervenant lors de la formation des revêtements et l'influence de la température et du temps de traitement thermique ont été étudiés.

Dans le chapitre IV, le procédé mis au point au chapitre précédent a été adapté pour former des revêtements sur des superalliages industriels. Les trois substrats René N5, PWA-1483 et CM-247 ont été utilisés pour déterminer l'influence de la structure cristalline et de la composition sur les mécanismes de formation des revêtements.

Le comportement en conditions d'oxydation isothermes et cycliques des revêtements élaborés au chapitre III sur nickel pur fait l'objet du chapitre V. Celui du nickel aluminisé par cémentation en caisse a ici servi de référence.

Enfin, le chapitre VI s'intéresse au comportement en condition d'oxydation cyclique à haute température des revêtements élaborés sur les superalliages. Une fois de plus, des revêtements développés selon des procédés « état de l'art » (cémentation en caisse ou APVS) ont été utilisés comme références.

# Chapitre I - Etat de l'art – contexte, enjeux et objectifs de l'étude

Ce chapitre présente le contexte et les motivations de l'étude. Dans une première partie, la présentation du domaine aéronautique et plus particulièrement les turbines de propulsion est faite. Ensuite les matériaux destinés aux sections chaudes de ces turbines aéronautiques sont présentés. Puis, les revêtements de protection destinés à protéger les sections chaudes (actuellement utilisés ou en cours de développement) sont abordés. Les mécanismes de dégradation de ces systèmes sont expliqués. Enfin, les motivations et enjeux du projet Européen « Particoat », dans lequel cette thèse s'inscrit, ainsi que les principaux objectifs, sont présentés.

|         |                                                           |    |
|---------|-----------------------------------------------------------|----|
| I.1     | La durabilité des matériaux : un enjeu d'avenir .....     | 5  |
| I.2     | Matériaux « haute température » pour l'aéronautique ..... | 5  |
| I.2.1   | Les moteurs d'avion .....                                 | 5  |
| I.2.2   | Les matériaux constitutifs des turbines .....             | 6  |
| I.2.2.1 | Les superalliages base nickel .....                       | 6  |
| I.3     | Les revêtements de protection des parties chaudes .....   | 8  |
| I.3.1   | Les revêtements de diffusion .....                        | 9  |
| I.3.1.1 | Haute activité .....                                      | 10 |
| I.3.1.2 | Basse activité .....                                      | 11 |
| I.3.1.3 | Revêtement par barbotine .....                            | 12 |
| I.3.2   | Les aluminures modifiés.....                              | 12 |
| I.3.3   | Les systèmes barrière thermique .....                     | 13 |
| I.4     | La dégradation des revêtements à haute température .....  | 14 |
| I.4.1   | L'oxydation à haute température .....                     | 14 |
| I.4.2   | Cinétique de croissance des couches d'oxyde .....         | 15 |
| I.4.3   | Dégradation des revêtements par inter-diffusion .....     | 16 |
| I.4.4   | Cyclage thermique.....                                    | 17 |
| I.5     | Revêtements alternatifs et motivation de l'étude .....    | 18 |
| I.5.1   | Le concept Particoat.....                                 | 19 |
| I.5.2   | Déroulement de l'étude .....                              | 19 |
|         | Bibliographie.....                                        | 21 |

## I.1 La durabilité des matériaux : un enjeu d'avenir

L'augmentation importante de la production de produits manufacturés dans les sociétés développées induit une consommation rapide des ressources naturelles présentes sur terre. Celles-ci se raréfient et voient donc leurs cours flamber. Dans ce contexte, l'allongement de la durée de vie des produits et des structures constitue un enjeu important pour économiser les matières premières et également pour réduire les coûts de maintenance et de remplacement. Dans le domaine d'étude concerné, i.e. les matériaux, les dégradations sont liées, entre autres facteurs, aux milieux dans lesquels ils sont employés. De façon générale, de nombreuses solutions existent pour protéger les matériaux en fonction de leur application [1]. La présente étude concerne plus particulièrement le domaine aéronautique et s'intéresse tout spécialement aux parties les plus chaudes des turbines motorisant les avions.

## I.2 Matériaux « haute température » pour l'aéronautique

Dans le domaine aéronautique et en particulier au niveau des turbines équipant les avions militaires ou civils, la résistance des matériaux est une des limitations à l'accroissement souhaité des performances.

L'amélioration des rendements et donc la réduction de la consommation et l'amélioration de l'empreinte écologique des moteurs aéronautiques dépend de la capacité à augmenter leurs températures de fonctionnement [2].

. Il est donc important de bien connaître les conditions de fonctionnement de ces moteurs, afin de mieux protéger les matériaux les constituant, ou d'en concevoir de nouveaux, mieux adaptés. Le fonctionnement d'un turboréacteur est présenté ci-après.

### I.2.1 Les moteurs d'avion

La figure I - 1 présente la coupe transverse d'un turboréacteur double flux. Il s'agit du type de moteur aéronautique le plus utilisé dans le domaine de l'aviation civile. Il comporte un flux principal, qui traverse la turbine, ainsi qu'un flux secondaire qui passe dans la soufflante puis autour de la turbine.

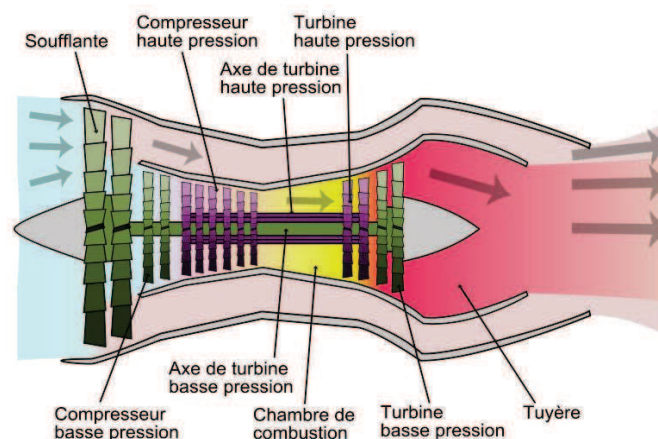


Figure I - 1 – Coupe schématique d'un turboréacteur [3].

Le principe de fonctionnement d'un tel moteur civil est le suivant :

- l'air pénétrant dans la turbine est comprimé par le compresseur basse pression,

- l'air entre ensuite dans le compresseur haute pression, où le taux de compression augmente,
- l'air ainsi comprimé, et réchauffé par la compression, est introduit dans la chambre de combustion où il est mélangé au carburant injecté sous forme de microgouttelettes,
- le mélange est enflammé ; la chaleur dégagée par la combustion augmente la température des gaz jusqu'à 1400°C et, donc, la pression jusqu'à vers 25 bar (pour les moteurs civils),
- ces gaz se détendent et viennent heurter les statots et les rotors de la turbine. Ces derniers convertissent l'énergie thermique en énergie mécanique et entraînent l'arbre qui fera tourner le compresseur et la soufflante pour provoquer l'aspiration d'air à l'entrée du moteur,
- les gaz sont éjectés à très haute vitesse de la tuyère,
- cette éjection induit une poussée et donc le mouvement de l'avion suivant la 3<sup>ème</sup> loi de Newton : principe des actions réciproques.

En parallèle, un flux secondaire passe autour du réacteur et produit ainsi plus de poussée tout en diminuant le bruit produit dans les moteurs militaires à flux simple.

### I.2.2 Les matériaux constitutifs des turbines

La plupart des matériaux utilisés dans la fabrication des turbines aéronautiques sont de haute technicité. Comme le décrit R.C. Reed dans son ouvrage [4], une grande variété de matériaux est utilisée selon la section du moteur. Les composants peuvent en effet être fabriqués en matériaux composite mais aussi en alliages d'aluminium, en acier ou encore, dans les parties les plus chaudes, en superalliage base nickel. Ces derniers font l'objet de cette étude et seront décrits dans la suite.

Les superalliages constituent une famille d'alliages à haute résistance pouvant travailler à des températures relativement proches de leurs points de fusion. Ils sont constitués d'une base fer, cobalt, ou nickel dans la majorité des cas. Les superalliages base nickel offrent le meilleur compromis entre la résistance à l'oxydation, la résistance à la rupture à haute température et le poids, ce qui justifie leur emploi dans les parties les plus chaudes des turboréacteurs [5]. Les superalliages base cobalt sont, en raison de leur poids plus élevé, plutôt utilisés dans les turbines terrestres dédiées à la production d'énergie.

#### I.2.2.1 Les superalliages base nickel

Les superalliages base nickel sont des alliages à durcissement structural. Ils sont composés d'un système biphasé nickel/aluminium : une matrice de type austénitique cfc ( $\gamma$ -Ni) renforcée par des éléments en solution solide de substitution  $\alpha$  (Co, Cr, W, Mo) [6]. La concentration en éléments durcissants doit être établie en accord avec leur limite de solubilité dans la matrice. Dans le but de renforcer cette matrice, des éléments comme Al, Ti ou Ta sont ajoutés. Ils permettent une précipitation cohérente de la phase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{Al}, \text{Ti}$  ou  $\text{Ta}$ ). Cette phase possède une structure  $\text{L}_{12}$  ordonnée, dérivée de la structure cfc [7]. La maîtrise des concentrations de chaque élément et des traitements thermiques permet d'obtenir une participation de la phase  $\gamma'$  sous forme cuboïde, les paramètres ratio  $\gamma/\gamma'$  et taille des précipités étant optimisés pour obtenir une bonne résistance mécanique [4,5]. La figure I - 2 montre un exemple de structure  $\gamma/\gamma'$  d'un superalliage base nickel, avec la présence de précipités cuboïdes  $\gamma'$  dans la matrice ( $\gamma$ -Ni). Les précipités ont une taille comprise entre 0,35 et 0,6  $\mu\text{m}$ . Toutefois, le développement des superalliages base nickel se poursuit et leur composition est en constante évolution.

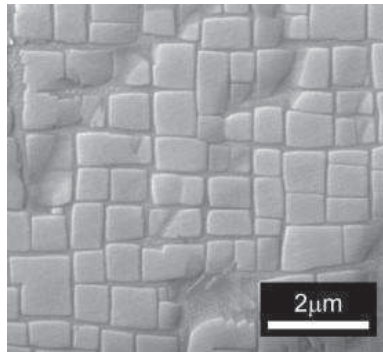


Figure I - 2 – Structure  $\gamma/\gamma'$  d'un superalliage base nickel [8]

#### 1.2.2.1.1 Evolution de la composition chimique

Afin d'améliorer la tenue mécanique des superalliages, plusieurs générations ont été développées au cours du temps. Le schéma 3 présente l'évolution de la composition chimique. Dans la seconde génération, du rhénium a par exemple été ajouté afin d'améliorer la résistance mécanique à haute température [6,9]. La teneur en rhénium a été augmentée pour les générations suivantes, puis du ruthénium a été ajouté à partir de la génération 4 en vue d'augmenter la stabilité de la microstructure  $\gamma/\gamma'$ . En revanche, la teneur en chrome n'a cessé de diminuer ainsi, par conséquent, que la résistance à la corrosion et à l'oxydation haute température [10,11].

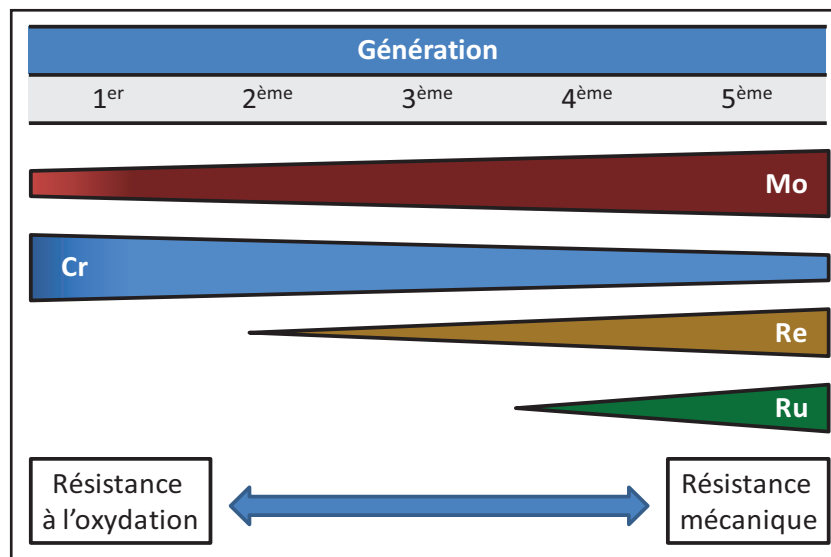


Figure I - 3 – Evolution des compositions des superalliages base nickel en fonction des générations. Schéma d'après R. Wu et al. [11]

En marge de l'évolution de la composition chimique, des avancées ont aussi été effectuées dans le domaine de la structure cristalline des pièces en superalliage.

#### 1.2.2.1.2 Evolution de la structure cristalline

Toujours pour améliorer la résistance mécanique, les recherches menées sur les structures cristallines ont permis des évolutions bénéfiques. Jusqu'au début des années 70, les pièces étaient produites par fonderie conventionnelle, conduisant à des structures composées de grains équiaxes (cf. figure I - 4, pièce de gauche) [5]. La mise au point des procédés de solidification dirigée, permettant d'orienter tous les grains perpendiculairement à la charge appliquée, a permis de réduire la zone de propagation de fissure aux joints de grains parallèles aux efforts subis par la pièce (figure I

- 4, pièce du milieu). Enfin, dans les années 1980, les procédés de solidification avec sélecteur de grain ont rendu possible la fabrication de pièces constituées d'un grain unique (figure I - 4, pièce de droite), réduisant encore les zones d'initiation de fissures [4].

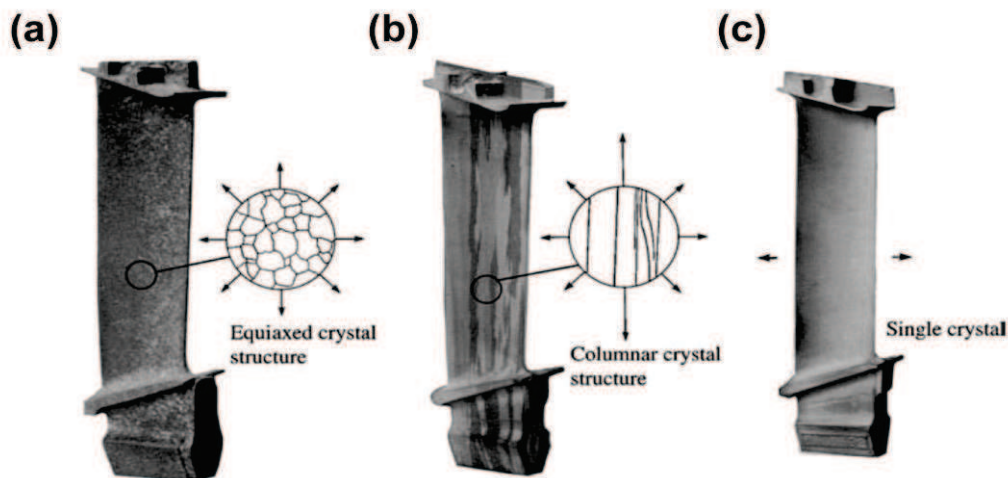


Figure I - 4 - Evolution de la structure cristalline des aubes de turbine : a) structure équiaxe, b) solidification directionnelle et c) structure monocristalline [4]

Toutes les évolutions destinées à améliorer les propriétés mécaniques des pièces en superalliage ont eu pour corollaire de les appauvrir en les éléments permettant la protection contre l'oxydation à haute température, comme le chrome ou l'aluminium. Il s'est alors avéré nécessaire de développer des revêtements pour protéger ces pièces contre l'environnement agressif rencontré en service.

### I.3 Les revêtements de protection des parties chaudes

La protection des matériaux constitutifs des pièces des parties chaudes des turboréacteurs repose sur l'élaboration de revêtements permettant l'établissement d'une couche d'oxyde adhérente, compacte et à croissance lente. Les oxydes présentant ces caractéristiques sont la chromine, la silice et, pour les parties les plus chaudes, surtout l'alumine [12]. Dans cette étude, compte tenu des applications envisagées (compresseurs haute pression et basse pression), les revêtements les plus adaptés sont alors les aluminos-formeurs.

Pour les parties chaudes des turbines aéronautiques, les revêtements les plus fréquemment rencontrés sont ceux basés sur une phase de composition NiAl, développant lors de l'oxydation à haute température une couche protectrice d'alumine. La figure I - 5 présente le diagramme de phases binaire Ni-Al. La phase  $\beta$ -NiAl possède un domaine d'existence important (compris entre 35 et 59 at.% à 1100°C). La température de fusion de cette phase est, suivant la composition, comprise entre 1133 et 1638°C. Ces revêtements, dits de diffusion, peuvent être élaborés selon plusieurs méthodes. Il n'y a alors pas d'interface physique entre le substrat et la couche additive. Ils sont le plus souvent produits par des techniques dérivées du dépôt chimique en phase gazeuse (CVD pour Chemical Vapor Deposition) [13,14], mais peuvent aussi être réalisés par barbotine. Cette technique est le plus souvent utilisée en réparation du fait de la facilité d'application locale de celle-ci. Ces techniques permettent d'obtenir des revêtements sans interface physique entre le substrat et la couche additive.

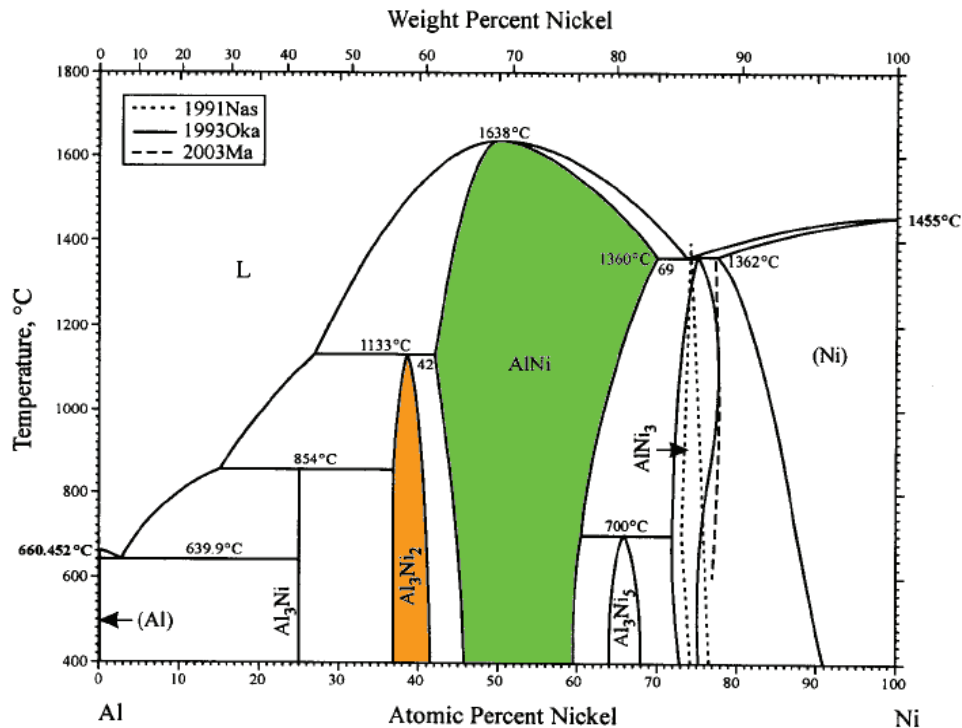


Figure I - 5 - Diagramme de phases binaire Ni-Al [15] (les phases colorées sont celles principalement mises en jeu dans les revêtements étudiés)

D'autres revêtements sont réalisés par dépôt d'alliage MCrAlX où M = Ni et/ou Co et X = Y et/ou Ta en général [16,17]. Ils sont élaborés le plus souvent par projection plasma sous pression réduite ou flux d'argon [18,19] et plus récemment par HVOF (high Velocity Oxy-Fuel) [19]. Dernièrement, ils ont aussi été déposés par codépôt électrolytique [19]. Ces revêtements sont principalement employés dans les turbines terrestres de production d'énergie et ne seront pas abordés dans cette étude.

De plus, de nouveaux types de revêtements sont en cours de développement comme, notamment, les revêtements à l'équilibre thermodynamique, parfois appelés « EQ coatings » [20] ou encore «  $\gamma/\gamma'$  based coatings » [21,22]. On peut aussi obtenir des revêtements d'aluminure ou de MCrAlX par frittage flash, technique nouvellement mise en œuvre par exemple au CIRIMAT de Toulouse [23-25].

### I.3.1 Les revêtements de diffusion

Les revêtements de diffusion sont réalisés par la réaction d'un gaz transportant les éléments à déposer avec la surface du substrat. Les principales techniques sont la cémentation en caisse, où les échantillons sont en contact direct avec le ciment, les dépôts « out of pack » ou « above the pack », où les échantillons sont placés au-dessus du ciment et ne sont donc pas en contact avec lui, ou encore la CVD en lit fluidisé [26].

On peut distinguer deux types de revêtements de diffusion en fonction de l'activité de l'aluminium : revêtements « haute activité », réalisés à température intermédiaire (environ 700°C) et revêtements « basse activité », obtenus à une température supérieure à 1000°C. Des revêtements d'aluminure de nickel sont obtenus dans les deux cas. Ceux-ci peuvent présenter des morphologies différentes comme le montre la figure I - 6 (ces morphologies seront décrites par la suite). De tels revêtements d'aluminure de nickel peuvent aussi être préparés par barbotine.

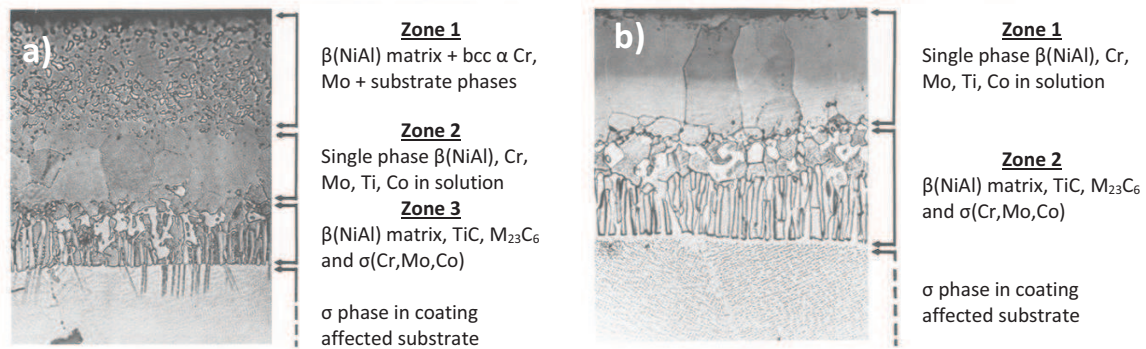
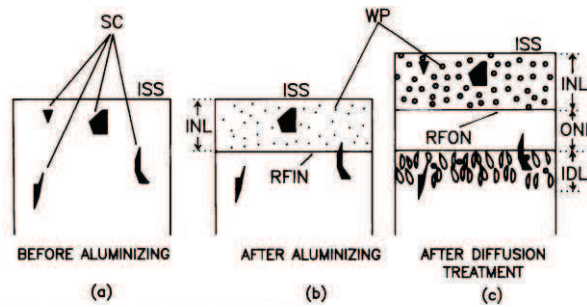


Figure I - 6 - Morphologies des revêtements de diffusion : a) haute activité basse température ; b) basse activité haute température [27]

### I.3.1.1 Haute activité

Dans le cas des revêtements haute activité, la concentration en aluminium dans le ciment est assez importante et la température suffisamment basse pour obtenir une diffusion préférentielle de l'aluminium dans le substrat, (figure I - 7 b). On retrouve dans la couche d'intermétallique  $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$  formée des carbures initialement présents dans le substrat. Lors de la formation de cet intermétallique riche en aluminium (teneur proche de 60 at.%, zone orange de la figure I - 5), les éléments d'alliage donnent de petits précipités car leur solubilité est plus faible dans la nouvelle phase.

La phase  $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$  obtenue est cependant fragile [28] et n'est donc pas adaptée pour protéger les matériaux à haute température. Pour la transformer en la phase  $\beta\text{-NiAl}$ , bien moins fragile, un traitement thermique de « diffusion » est appliqué à haute température ( $>1000^\circ\text{C}$ ), ce qui favorise la diffusion du nickel par rapport à celle de l'aluminium (cf. figure I - 7 c) [29]. Une zone libre de précipités se forme, résultant de la diffusion du nickel vers l'extérieur et de l'aluminium vers l'intérieur. L'appauvrissement en aluminium de la phase  $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$  provoque sa transformation en  $\beta\text{-NiAl}$ , (zone notée INL sur la figure I - 7 c). A l'interface entre le revêtement et le substrat se développe une zone d'inter-diffusion (notée IDL sur la figure I - 7). La diffusion vers l'extérieur du nickel entraîne une augmentation de la concentration en éléments d'alliage et leur précipitation [30,31] (morphologie visible sur la figure I - 6 a).

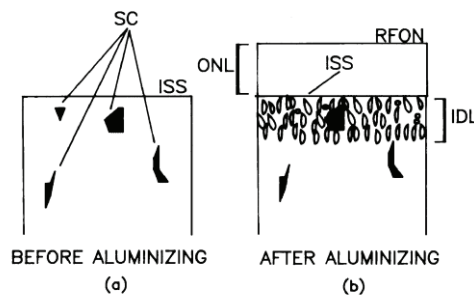


|      |                            |                                      |
|------|----------------------------|--------------------------------------|
| ISS  | Initial substrate surface  | Surface initiale du substrat         |
| INL  | Inwardly grown NiAl layer  | Croissance interne de la couche NiAl |
| ONL  | Outwardly grown NiAl layer | Croissance externe de la couche NiAl |
| RFIN | Reaction front of INL      | Front de réaction de l'INL           |
| RFON | Reaction front of ONL      | Front de réaction de l'ONL           |
| IDL  | Interdiffusion layer       | Zone d'interdiffusion                |
| SC   | Substrate carbides         | Carbures provenant du substrat       |
| WP   | W-precipitate              | Précipités de tungstène              |

Figure I - 7 – Schéma décrivant le processus de formation de l'aluminure de nickel « haute activité » [32]

### I.3.1.2 Basse activité

Pour les revêtements « basse activité », la diffusion du nickel vers l'extérieur prédomine en raison de la température plus élevée (1000 à 1200°C) et de la plus faible activité d'Al dans le ciment [27,29]. La phase  $\beta$ -NiAl est alors directement formée avec une teneur en aluminium inférieure à 50 at.%. La figure I - 8 décrit la formation du revêtement. Celui-ci croît vers l'extérieur, l'interface originelle se trouvant à l'interface zone d'interdiffusion/zone additive (notées IDL et ONL respectivement sur la figure I - 8 b). A l'inverse du revêtement haute activité, la zone additive ne contient ni précipités, ni carbures du substrat. L'épaisseur de la zone d'interdiffusion est généralement plus grande. La coupe transverse d'un revêtement basse activité, présentée figure I - 6 b), fait clairement apparaître les différentes zones pour ce type d'aluminisation.



|      |                            |                                      |
|------|----------------------------|--------------------------------------|
| ISS  | Initial substrate surface  | Surface initiale du substrat         |
| RFON | Reaction front of ONL      | Front de réaction de l'ONL           |
| ONL  | Outwardly grown NiAl layer | Croissance externe de la couche NiAl |
| IDL  | Interdiffusion layer       | Zone d'interdiffusion                |
| SC   | Substrate carbides         | Carbures provenant du substrat       |

Figure I - 8 - Schéma décrivant le processus de formation de l'aluminure de nickel « basse activité » [32]

Une croissance externe du revêtement peut conduire à l'inclusion d'un nombre élevé de particules du ciment si les pièces sont directement en contact avec le donneur. C'est en effet ce qui a été observé par R. Pichoir avec des inclusions de particules d'alumine ou de composés riches en chrome

[33]. Les revêtements basse activité sont donc la plupart du temps réalisés par procédé « out of pack » ou CVD « pure » ce qui évite le contact avec le ciment. On peut alors obtenir des revêtements composés de  $\beta$ -NiAl très « propres » [34].

### I.3.1.3 Revêtement par barbotine

Les revêtements par barbotine sont aussi utilisés dans le domaine aéronautique, sous certaines conditions. La barbotine correspond à un revêtement appliqué comme une peinture, par exemple à l'aide d'un pinceau ou par pulvérisation. Les pièces sont ensuite soumises à un traitement thermique permettant l'enrichissement du substrat en aluminium. Elles sont finalement sablées pour éliminer les débris et résidus se trouvant en surface [35]. Ce type de technologie est en général utilisé pour les réparations locales en raison de la facilité d'application.

Cette méthode d'aluminisation est en fait évoquée depuis les années 70 [27,28]. Actuellement, de nombreuses entreprises proposent des barbotines commerciales pour réaliser des revêtements de protection des pièces utilisées à haute température, comme par exemple Indestructible Paints (UK) [36], Morant GmbH (D) [37], Coating for Industry (USA) [38] et Sermatech (USA) [39]. Un inconvénient majeur des produits proposés est que leur formulation comporte des composés dangereux ou polluants : COV (composés organiques volatils), phosphates et/ou chrome (VI).

Un certain nombre de groupes de recherche ont récemment réalisé des aluminisations à partir de barbotines. Murakami et al. ont par exemple pu revêtir du fer pur et de l'acier inoxydable [40,41]. P. Visuttipitukul et al. se sont intéressés à l'aluminisation du nickel et du superalliage Inconel 738 [42,43]. On peut également citer les travaux d'Agüero et al. où une barbotine commerciale a permis d'étudier la formation de revêtements sur des alliages base fer ou nickel et le comportement à haute température des pièces ainsi revêtues [44-47]. Le groupe de L.B. Armstrong travaille aussi sur l'aluminisation d'un substrat base fer (P91) à partir de barbotine base aqueuse [48]. Cependant, le mécanisme de formation des revêtements à partir de barbotines reste sujet à discussions, aucun n'étant à ce jour proposé dans la littérature.

### I.3.2 Les aluminures modifiés

Différents auteurs ont montré qu'un ajout de platine permet d'améliorer significativement la résistance des aluminures de nickel aussi bien en corrosion qu'en oxydation haute température [49-56]. Le platine est introduit par électro-dépôt suivi d'un traitement thermique. Krishna a estimé l'épaisseur de platine nécessaire, avant traitement thermique, à 6  $\mu\text{m}$  [52]. Un traitement d'aluminisation est ensuite réalisé. Selon le traitement thermique appliqué, le revêtement obtenu peut présenter plusieurs structures : revêtement monophasé composé de la phase  $\beta$ -(Ni,Pt)Al, ou revêtement biphasé comportant en plus de  $\beta$ -(Ni,Pt)Al la phase  $\text{PtAl}_2$  [57-60]. Des aluminures de nickel modifiés au platine ont aussi pu être obtenus à partir de barbotine [61]. Le platine permet d'améliorer la résistance des revêtements à la corrosion à chaud et à l'oxydation mais plusieurs problèmes se posent tels que l'utilisation de bains électrolytiques aminés et/ou phosphatés, source de pollution pour l'environnement, ou encore le prix très élevé et fluctuant de cet élément [1]. Les revêtements aluminures modifiés au platine restent cependant la norme actuelle pour les sous-couches de barrière thermique.

### I.3.3 Les systèmes barrière thermique

L'augmentation des rendements des turbines requiert une augmentation des températures d'utilisation qui peuvent alors dépasser la limite de température des superalliages. Des revêtements de type système barrière thermique ont donc été développés afin d'isoler le substrat des gaz chauds de la turbine. Ils sont de plus toujours associés à un système de refroidissement interne des pièces. Comme le montre la figure I - 9, ces systèmes permettent d'augmenter la température limite d'utilisation des pièces d'environ 100°C.

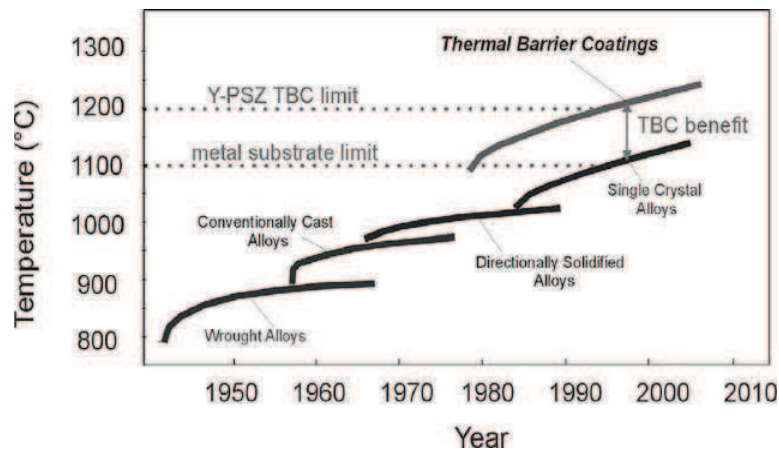


Figure I - 9 – Limite de température admissible par les superalliages et par les systèmes barrière thermique. [62]

Ces systèmes barrière thermique sont composés de plusieurs couches successives (figure I - 10) : une sous-couche protégeant le substrat contre l'oxydation (Bond Coat), un oxyde thermique (TGO = Thermally grown oxide), une couche céramique (TBC) [63]. Dans la plupart des cas, la sous-couche est constituée d'un revêtement d'aluminure de nickel modifié au platine. Elle est pré-oxydée pour obtenir la couche de TGO qui sert de liaison entre le « bondcoat » et la couche de céramique. Cette dernière, qui se trouve à l'interface gaz / pièce à protéger, doit posséder une faible conductivité thermique, ainsi qu'un coefficient de dilation thermique élevé pour suivre la déformation des pièces métalliques lors des changements rapides de température dus aux cycles de températures subis par le moteur. La phase « t' » de la zircone est le matériau le plus adapté pour cette application. Afin de la stabiliser 6 à 8 mas.% d'yttrine sont ajoutés [64]. Ces couches de zircone yttrée sont principalement élaborées par projection plasma sous air ou par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons (EB-PVD) [65,66]. La première technique donne des dépôts présentant une structure lamellaire parallèle au substrat, avec une faible conductivité thermique de l'ordre de 1 W/mK. Cette microstructure n'est cependant pas la plus résistante au cyclage thermique et ce mode d'élaboration est plutôt réservé aux turbines terrestres de production d'énergie. L'EB-PVD permet d'obtenir des structures colonnaires (figure I - 10). La conductivité thermique est plus importante (1,7 – 1,8 W/mK) mais la microstructure permet une meilleure accommodation des contraintes thermiques [67]. Par ailleurs, le coût de l'EB-PVD est plus élevé que celui du procédé de projection.

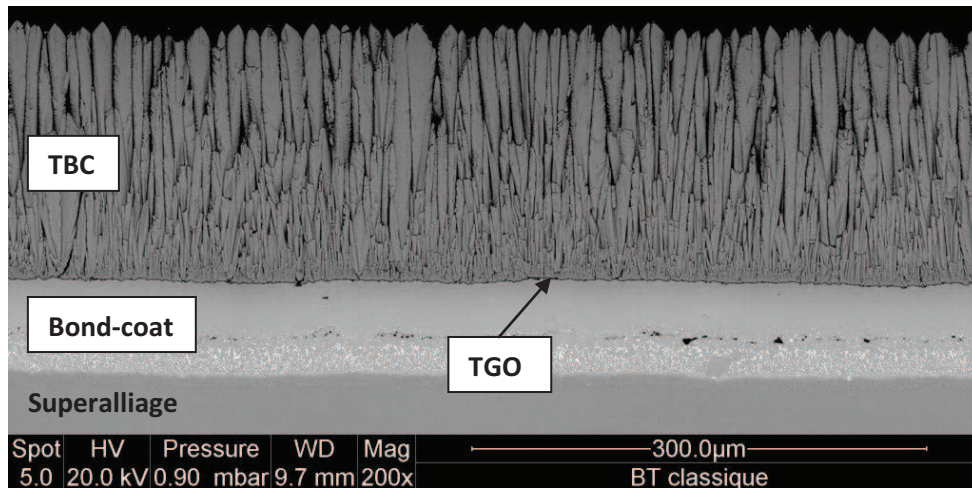


Figure I - 10 - Micrographie d'un système barrière thermique en coupe transverse.

De nouveaux matériaux et de nouvelles techniques de dépôt des couches céramiques qui permettent l'isolation thermique du système sont en développement. On peut citer les travaux sur la technique de dépôt sol-gel réalisés au CIRIMAT de Toulouse [68-70]. De nouveaux matériaux, comme par exemple, les phases pyrochlore ( $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  avec RE pour élément réactif), sont aussi en développement [71,72]. Ces matériaux sont développés dans le but d'augmenter le coefficient d'expansion thermique pour être plus proche de celui du substrat et de diminuer la conductivité thermique pour augmenter l'isolation des pièces.

## I.4 La dégradation des revêtements à haute température

La dégradation des matériaux à haute température est provoquée par leurs interactions avec le milieu environnant. Trois principaux types de dégradation peuvent être observés à haute température : la corrosion de type II, celle de type I, ainsi que l'oxydation. Les deux premiers se produisent à des températures inférieures à  $950^\circ\text{C}$  [73,74] alors que l'oxydation devient prédominante au dessus de cette température, ce qui sera le cas pour les parties des turbines concernées par cette étude.

La corrosion de type II se produit aux températures intermédiaires (entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  avec un maximum à  $700^\circ\text{C}$ ). Elle correspond à des phénomènes de sulfuration. Aux températures comprises entre  $800^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ , le type de corrosion qui prédomine est le type I. Elle correspond à la dissolution de l'oxyde protecteur par des sels fondus et / ou oxydes (fluxage) et peut conduire à une corrosion « catastrophique » [75].

D'autres formes de dégradation des barrières thermiques peuvent également intervenir, comme celles induites par la formation de « dépôts de sels fondus » de type CMAS (calcium, magnésium, aluminium, silicates) à températures supérieures à  $1150\text{-}1200^\circ\text{C}$  [76,77], la dégradation par impact d'objets à haute vitesse ou encore les phénomènes d'érosion [78].

### I.4.1 L'oxydation à haute température

Dans la gamme de températures d'intérêt pour cette étude, le phénomène prépondérant est l'oxydation. Les métaux purs et les alliages développent, au cours de l'oxydation à haute température, un ou plusieurs oxydes à l'interface substrat/gaz, selon un mécanisme en plusieurs

étapes maintenant bien connu : adsorption et dissociation du dioxygène en surface, germination et croissance latérale de la couche, enfin croissance perpendiculaire. Les deux premières étapes sont généralement très rapides puis une fois la couche d'oxyde formée, sa croissance est ralentie en raison des mécanismes de diffusion à l'état solide qui interviennent.

Comme vu précédemment, l'oxyde qui remplit au mieux les conditions pour être protecteur (adhérent, compact, croissance lente) à cette gamme de températures est l'oxyde d'aluminium [79], celui-ci pouvant exister sous plusieurs variétés allotropiques. La formation de l'une ou l'autre phase dépend de la température d'oxydation mais aussi d'autres facteurs comme la durée d'oxydation ou la présence de certains éléments d'alliage. Les phases les plus fréquemment rencontrées sont, dans l'ordre croissant des températures d'oxydation :  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\alpha$  [80,81]. Au dessus de 1000°C, la phase  $\alpha$ , la plus stable thermodynamiquement, se forme préférentiellement, même pour des durées d'oxydation courtes [82]. A plus faible température, les autres phases sont susceptibles d'exister et donc de se transformer lors des variations de températures. Ce phénomène s'accompagne d'un changement de volume, en raison des différences de structure cristallographiques, et peut être problématique pour le maintien du caractère protecteur de l'oxyde. A titre d'exemple la différence de volume entre l'alumine  $\gamma$  et l'alumine  $\alpha$  est de l'ordre de 8% et de 10% entre l'alumine  $\theta$  et l'alumine  $\alpha$  [83]. Dans une autre étude, la contraction entre alumines  $\gamma$  et  $\alpha$  est rapportée à 14% [84]. Cette contraction génère des contraintes importantes pouvant conduire à l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde donc à une perte de son caractère protecteur.

Dans le cas des superalliages, lorsque ceux-ci n'ont pas été préalablement revêtus, la teneur en aluminium s'avère généralement insuffisante pour pouvoir développer, à haute température et sur de longues durées d'exposition, une couche d'alumine  $\alpha$  [10,85]. La couche d'oxyde formée peut alors être constituée d'oxyde(s) d'un des éléments d'alliage ou d'oxydes mixtes qui, dans la plupart des cas, sont peu ou pas protecteurs (sauf pour l'oxyde de chrome).

### **I.4.2 Cinétique de croissance des couches d'oxyde**

La croissance des couches d'oxyde est le plus souvent représentée en utilisant une loi parabolique. La condition est que l'étape limitante soit la diffusion des espèces au sein de la couche d'oxyde:

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

Avec  $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)$  la variation de masse par unité de surface et  $k_p$  la constante d'oxydation parabolique.

Cependant, lors de la formation d'oxydes de transition ou encore de plusieurs oxydes, les mécanismes réactionnels peuvent comprendre plusieurs étapes. Dans ce cas l'utilisation d'une loi complète est généralement requise. Dans ce cas, un coefficient d'oxydation linéaire entre en jeu et décrit les réactions chimiques ayant lieu aux interfaces.

$$t = cste + \left(\frac{1}{k_l}\right)\left(\frac{\Delta m}{s}\right) + \left(\frac{1}{k_p}\right)\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2$$

Avec  $k_l$  la constante d'oxydation linéaire.

L'oxyde d'aluminium le plus stable thermodynamiquement est, comme on l'a vu, la variété  $\alpha$ . Sa croissance est mixte (diffusion cationique et anionique) et sa vitesse de croissance est la plus lente

des oxydes d'aluminium [86]. L'alumine métastable  $\theta$  croît quant à elle par diffusion cationique externe, conduisant à une morphologie en aiguilles caractéristique [87,88], et les constantes paraboliques d'oxydation sont plus grandes [89]. Tant que la concentration en aluminium est suffisante pour permettre la « cicatrisation » de la couche d'alumine en cas de fissuration ou d'écaillage, la protection du substrat est assurée. Cette concentration diminue toutefois au cours du temps en particulier par inter-diffusion avec le substrat.

### I.4.3 Dégradation des revêtements par inter-diffusion

Lors du maintien à température élevée, les phénomènes de diffusion, thermiquement activés, sont importants. Dans le cas des revêtements d'aluminure de nickel, la différence des concentrations en Ni et Al entre le substrat et le revêtement provoque la diffusion de nickel dans le revêtement et celle de l'aluminium dans le superalliage (inter-diffusion). De l'aluminium est également consommé pour former la couche d'oxyde. La figure I - 11 a) résume les flux de matière dans le système revêtement/oxyde /substrat.

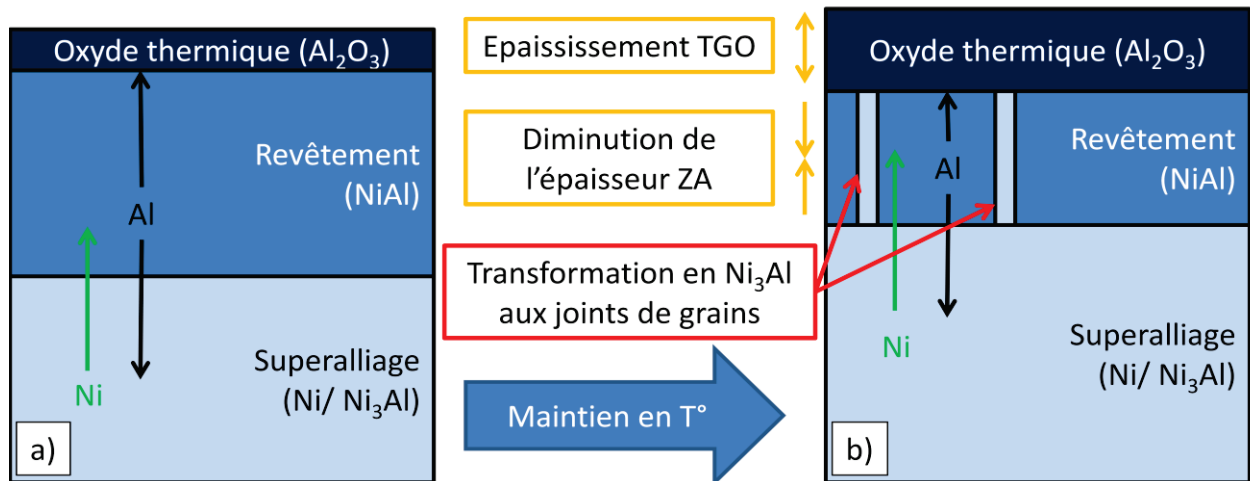


Figure I - 11 – schéma des phénomènes d'interdiffusion intervenant dans un système revêtement / substrat pour des temps court a) et pour un maintien plus important b).

Le diagramme de phase binaire Ni-Al (figure I - 5) prédit la formation des phases  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et  $\gamma$ -Ni pour un appauvrissement en aluminium de la phase  $\beta$ -NiAl composant les revêtements de diffusion. La transformation se produit dans un premier temps au niveau des joints de grains (figure I - 11 b), qui sont des chemins préférentiels de diffusion [90,91]. Cette transformation a ensuite lieu pour la totalité du revêtement, d'abord en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, puis en  $\gamma$ -Ni(Al) [92]. La consommation de l'aluminium pour former la couche d'oxyde en surface du revêtement contribue aussi à ce phénomène. La teneur en aluminium devient alors insuffisante pour reformer exclusivement un oxyde d'aluminium protecteur. La teneur minimale dans un composé Ni-Al doit être de 25at.% selon F.S. Pettit [93]. La figure I - 12 présente la composition des oxydes qui se forment en fonction de la teneur en aluminium dans le système binaire Ni-Al.)

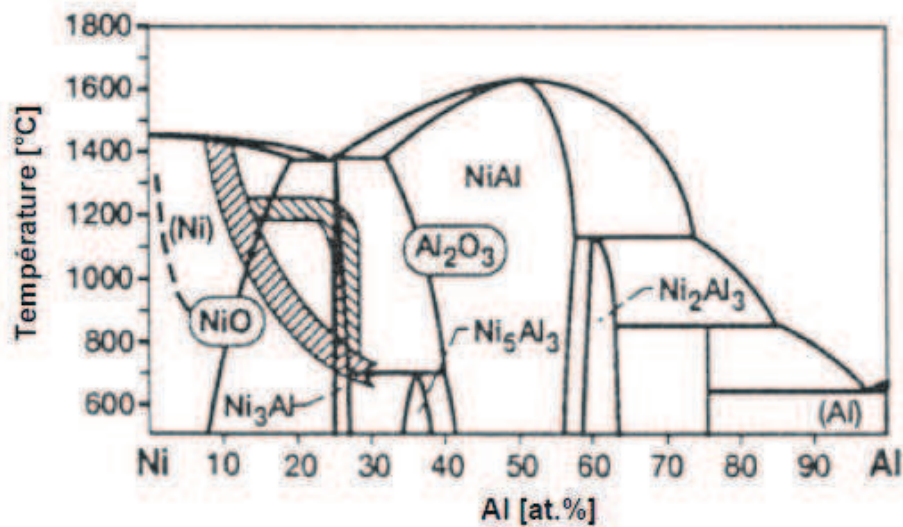


Figure I - 12 – Diagramme binaire du système Ni-Al montrant les compositions qui forment une couche externe protectrice d'alumine [94].

Un autre paramètre à prendre en compte pour expliquer la dégradation du revêtement est la variation de volume consécutive aux transformations de phases. En effet, la transformation du  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al due à l'appauvrissement en Al, induit une variation de volume de 16 % selon Vialas et Monceau [95]. Selon les mêmes auteurs, la contraction en volume serait même de 20% en prenant en compte l'enrichissement en nickel à l'interface  $\beta$ -NiAl /  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al par diffusion. Ces changements de volume induisent des contraintes dans le système qui peuvent conduire à la formation de fissures et donc à la ruine du système.

De plus, la phase  $\beta$ -NiAl peut, pour des teneurs en Al inférieure à 37 at. %, subir une transformation martensitique. Cette transformation sans diffusion de la phase  $\beta$ -NiAl de structure cristalline B2 vers la martensite de structure L1<sub>0</sub> [96,97] se produit de façon réversible pour les refroidissements relativement rapides (vitesse supérieure ou égale à 25°C/minute) [96].

Enfin, l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat génère une zone dite de « réaction secondaire » (SRZ pour « Secondary Reaction Zone ») par enrichissement en aluminium du substrat et précipitation des éléments d'alliage (moins solubles dans ces phases enrichies en aluminium). Les précipités (appelés TCP pour « Topologically Close-Packed ») ainsi formés sont en général très fragiles. La formation de cette zone réduit la section « saine » de superalliage et donc les propriétés mécaniques des pièces. Ces transformations sont aussi la source de nombreuses microfissures entre la SRZ et le substrat qui sont susceptibles de se propager aux joints de grains du revêtement pour former des fissures macroscopiques [98].

#### I.4.4 Cyclage thermique

Les matériaux des turboréacteurs subissent, en plus des modes de dégradation présentés précédemment, les effets des nombreux cyclages thermiques auxquels ils sont soumis au cours de leur utilisation. Un exemple de cycle de fonctionnement d'un moteur est représenté sur la figure I - 13.

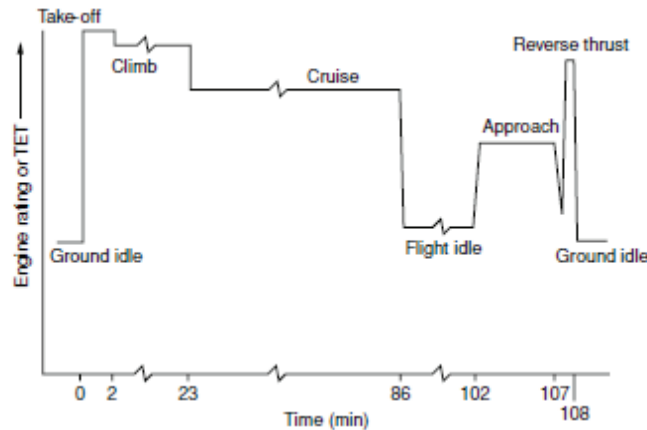


Figure I - 13- Présentation des variations de températures subies par un moteur aéronautique lors d'un vol [4].

Les cycles appliqués aux échantillons de cette étude sont beaucoup plus simples : ils comprennent une montée en température suivie d'un maintien puis un refroidissement. Ces cycles exercent une influence importante sur la tenue des systèmes superalliage/revêtement (et éventuellement barrière thermique), en raison de la différence des coefficients de dilation thermique entre les différents composants, source de contraintes très élevées [99,100].

Le couplage des contraintes dues au cyclage thermique avec les contraintes de croissance des oxydes et les transformations de phases dans le revêtement peuvent conduire au phénomène de « rumpling » (ondulations de l'interface) [97,99,101-103]. Toutefois, d'autres effets peuvent venir s'ajouter à cette dégradation, comme par exemple la ségrégation de certains éléments comme le soufre et le sujet reste encore à l'étude.

## I.5 Revêtements alternatifs et motivation de l'étude

L'évolution de la législation sur les enjeux environnementaux ainsi que les préoccupations de réduction des coûts conduisent à des évolutions continues du fonctionnement des moteurs d'avions. L'objectif est d'augmenter les rendements tout en diminuant la consommation de carburant. Pour aboutir à cet objectif, il est nécessaire d'augmenter les températures de fonctionnement des turbines aéronautiques [2]. Cependant, ces modifications vont nécessairement conduire à des dégradations plus sévères. Il faut donc concevoir des pièces présentant des caractéristiques de résistance accrue. L'utilisation généralisée des systèmes barrière thermique dans la partie haute pression de la turbine est une première solution. Toutefois, les températures seront également supérieures dans la partie basse pression de la turbine. Ainsi, les pièces constituant cette partie devront également être protégées par des barrières thermiques. Cependant, le coût de réalisation de ces systèmes barrières thermiques est trop important pour qu'ils soient utilisés sur l'ensemble des pièces de la turbine basse pression. De plus, les procédés mis en œuvre dans l'élaboration des systèmes barrières thermiques utilisent un grand nombre de produits nocifs pour l'environnement. Il serait également intéressant de réduire le nombre d'étapes du processus de fabrication de ces systèmes.

Ainsi, le développement d'alternatives plus respectueuses de l'environnement et économiquement viables présente un intérêt évident. C'est ce qui a motivé quatorze partenaires, industriels aussi bien

qu'académiques, à participer au projet européen « PARTICOAT », visant à proposer un nouveau concept d'élaboration en une seule étape de systèmes barrière thermique complets [104].

### I.5.1 Le concept Particoat

Le concept Particoat envisage de bâtir un système barrière thermique complet (revêtement anti-oxydation + couche de liaison + céramique permettant l'isolation thermique) en une seule étape par une approche non polluante. Le schéma de la figure I - 14 expose le procédé envisagé. Dans un premier temps, une barbotine est élaborée par dispersion de particules d'aluminium dans un liant à base aqueuse. Celle-ci est ensuite appliquée sur le substrat à revêtir. Un traitement thermique adapté permettra ensuite les deux actions simultanées suivantes :

- une diffusion de l'aluminium dans le substrat pour former le revêtement aluminoforme protecteur
- l'oxydation des particules d'aluminium pour former une structure mousse en surface, qui est pressentit pour conférer l'isolation thermique au système.

L'équipe de Vladislav Kolarik (coordinateur du projet) a démontré la faisabilité du procédé sur un acier austénitique [105]. L'Université de la Rochelle, et plus précisément le laboratoire LaSIE, a été sollicité pour travailler au développement de ce nouveau type de revêtement pour des applications dans le domaine de l'aéronautique.

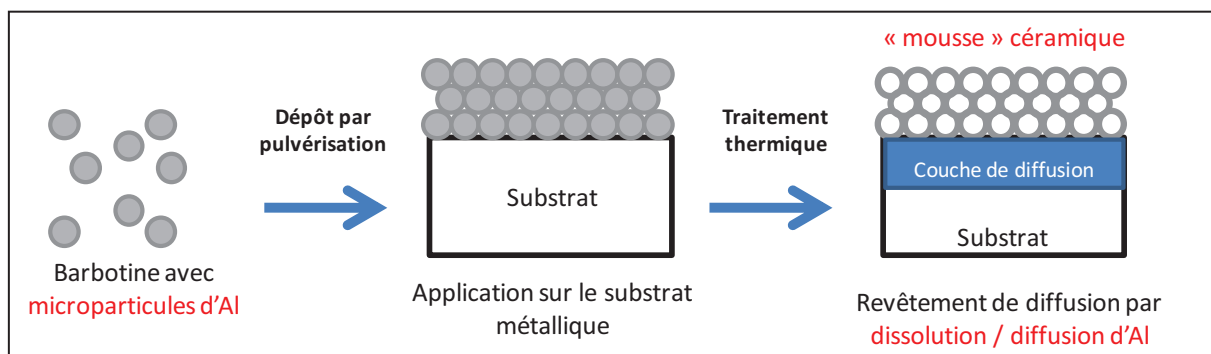


Figure I - 14 – Schéma du concept Particoat

### I.5.2 Déroulement de l'étude

Dans le cadre du projet Particoat, les travaux menés se sont articulés autour de quatre tâches principales :

- Etude de la formation de revêtements sur un substrat modèle des superalliages aéronautiques : le nickel. Cette partie a consisté à définir puis optimiser un traitement thermique conduisant à la formation d'un revêtement constitué de : une sous-couche d'intermétallique  $\beta$ -NiAl ; un oxyde thermique ; une couche externe de mousse céramique formée de sphères creuses d'alumine.
- Edification de revêtements sur différents superalliages industriels suivant un protocole adapté de celui défini pour le substrat modèle. Les effets des éléments d'alliage ainsi que de la structure cristalline des substrats industriels sur les caractéristiques du système obtenu ont alors pu être étudiés.

- Evaluation du comportement en conditions d'oxydation isotherme et cyclique des revêtements élaborés sur substrat nickel pur, permettant de s'affranchir de l'influence éventuelle des paramètres liés à l'utilisation de substrats plus complexes.
- Enfin l'évaluation des revêtements élaborés sur superalliages industriels en conditions d'oxydation cyclique a été réalisée. Ces conditions sont proches de celles auxquelles les revêtements pourraient être confrontés. Des tests ont été réalisés en particulier pour évaluer l'adhérence de la mousse céramique au substrat ainsi que pour déterminer les modes de dégradation des revêtements.

Pour remplir ces objectifs, un montage de projection spécifique pour revêtir les échantillons a été développé et un banc de cyclage thermique a été mis au point.

## Bibliographie

- [1] S. Chevalier, Coût de la corrosion: une approche macro-économique et métallurgique, Corrosion et protection des matériaux à haute températures, Presse des Mines ParisTech 2011.
- [2] J.H. Perepezko, Science, 326 (2009) 1069-1070.
- [3] Skynet : Science Broadway – disponible sur [www.broadway.canalblog.com](http://www.broadway.canalblog.com) (consulté Juin 2012).
- [4] R.C. Reed, The Superalloys: fundamentals and applications, Cambridge University Press (2006).
- [5] C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II, Wiley, 1987.
- [6] P. Caron, T. Khan, Aerospace Science and Technology. 3 (1999) 513.
- [7] G.M. Janowski, R.W. Heckel, B.J. Pletka, Metallurgical Transactions A, 17 11 (1986) 1891-1905.
- [8] J. J. Moverare, S. Johansson, R. C. Reed, Acta Materialia, 57 (2009) 2266–2276.
- [9] A. Yeh, A. Sato, T. Kobayashi, H. Harada, Materials Science and Engineering: A, 490 (2005) 445.
- [10] A. Akhtar, S. Hegde, and R.C. Reed, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 58-1 (2006) 37-42.
- [11] R. Wu, K. Kawagishi, H. Harado, présentation au “Second German-Japanese workshop on thermal barrier coating for gas turbines” Mai 2009.
- [12] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988).
- [13] A. Galerie – Traitement des surface en phase vapeur – Traité Mécanique et Ingénierie des Matériaux – Eds. Lavoisier, 2002.
- [14] G.W. Goward, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3418.
- [15] H. Okamoto, AlNi (aluminium-nickel), Journal of Phase Equilibria and Diffusion 25 (2004) 394.
- [16] J.R. Nicholls, N.J. Simms, W.Y. Chan, H.E. Evans, Surface and Coatings Technology 149 (2002) 236.
- [17] A Vande Put, Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [18] W.J. Quadackers, V. Shemet, D. Sebold, R. Anton, E. Wessel, L. Singheiser, Surface and Coatings Technology, 199 (2005) 77.
- [19] J.R. Nicholls, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 52-1 (2000) 28-35.
- [20] K. Kawagishi, A. Sato, and H. Harada, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 60-7 (2008) 31-35.
- [21] Y. Zhang, B.A. Pint, J.A. Haynes, I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, 200 (5–6) (2005) 1259–1263.
- [22] T.Izumi, N. Mu, L. Zhang and B. Gleeson, Surface and coatings technology, 202 (2007) 628-631.
- [23] D. Oquab, C. Estournes, D. Monceau, Advanced Engineering Materials 9, 5 (2007) 413–417.
- [24] M. Boidot, S. Selezneff, D. Monceau, D. Oquab, C. Estournès, Surface and Coatings Technology 205 (2010) 1245–1249.
- [25] D. Monceau, D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, Y. Thebault, Y. Cadoret, Surface and Coatings Technology 204, 6–7 (2009) 771–778.
- [26] F. Pedraza, C. Gomez, M.C. Carpintero, M.P. Hierro, F.J. Perez, Surface and Coatings Technology, 190, 2–3 (2005) 223–230.
- [27] G.W. Goward and D.H. Boone, Oxidation of Metals, Vol. 3, No.5 (1971) 475.
- [28] Y.A. Tamarin, Protective Coatings for Turbine Blades (2002) ASM International quoted from Moscow Machinostroenic (1978) 133.
- [29] S. Shankar, L. L. Seigle, Metallurgical Transactions A, 9 (1978) 1467-1476.
- [30] C.M.F. Rae, M.S. Hook, R.C. Reed, Materials Science and Engineering A 396 (2005) 231–239.

- [31] H. Rafiee, S. Rastegari and H. Arabi, Canadian Metallurgical Quarterly 50-1 (2011) 85-90.
- [32] D.K. Das, V. Singh and S.V. Joshi Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 29 (8) (1998) 2173-2188.
- [33] R. Pichoir, Chapitre 17 dans Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, D.R. Holmes and A. Rahmel, eds., Applied Science Publishers, London, 1978, pp. 271-90.
- [34] F. Pedraza, C. Tuohy, L. Whelan, A.D. Kennedy, Materials Science Forum 461-464 (2004) 305-312.
- [35] F. Crabos, Corrosion haute température : Problématiques moteurs aéronautiques, Présentation école d'été CorrHT2010, Porquerolles France.
- [36] [www.indestructible.co.uk](http://www.indestructible.co.uk).
- [37] [www.morant-industriereiniger.de](http://www.morant-industriereiniger.de).
- [38] [www.coating4ind.com](http://www.coating4ind.com).
- [39] [www.sermatech.com](http://www.sermatech.com).
- [40] K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota, Acta Mater. 52 (2004) 1271.
- [41] K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota, T. Suzuki, Acta Mater. 52 (2004) 2173.
- [42] P. Visuttipitukul, N. Limvanutpong, V. Krongtong, P. Wangyao, Chiang Mai Journal of Science 36 (2009) 331-339.
- [43] P. Visuttipitukul, N. Limvanutpong, P. Wangyao, Materials Transactions, 51 (2010) 982.
- [44] A. Agüero, M. Gutiérrez, V. González Materials at High Temperatures, 25 (4) (2008) 257-265.
- [45] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby, J.P. Banks, Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 6253-6260.
- [46] A. Agüero, R. Muelas, A. Pastor, S. Osgerby, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 1219-1224.
- [47] A.J. Rasmussen, A. Agüero, M. Gutierrez, M.L.J. Østergaard, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 1479.
- [48] L.B. Armstrong, K.M. Cooley, L.R. Walker, B.A. Pint, 22<sup>nd</sup> Annual Conference on Fossil Energy Materials, Pittsburg, PA (2008).
- [49] G. Lehenert, H.W. Meinhart, Electrodeposition Surface Treatment, (1973) 189.
- [50] E.J. Felten, Oxidation of Metal 10 (1976) 23.
- [51] H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, Scripta Metallurgica et Materialia 33 (1995) 1431.
- [52] G.R. Krishna, D.K. Das, V. Singh and S.V. Joshi, Materials Science and Engineering A, 251(1998) 40-48.
- [53] G. Fisher, P.K. Datta and J.S. Brunell-Gray, Surface and Coatings Technology 113 (1999) 259.
- [54] Y. Zhang, W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley and P.K. Liaw, Metallurgical and Materials Transactions A 30 (1999) 2679.
- [55] B. Gleeson, W. Wang, S. Hayachi and D. Sordelet, Materials Science Forum Vol. 461-464 (2004) 213.
- [56] A. Littner, F. Pedraza, A.D. Kennedy, P. Moretto, L. Peichl, T. Weber, M. Schuetze, Materials at High Temperatures 22 (3-4) (2005) 411-420.
- [57] J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, C. Ramade, Surface and Coatings Technology, 182 (2004) 14.
- [58] J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, C. Ramade, Surface and Coatings Technology, 194 (2005) 48.
- [59] F. Pedraza, A.D. Kennedy, J. Kopecek, P. Moretto, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 4032-4039.
- [60] F. Pedraza, *Defects and Diffusion Forum* 289-292 (2009) 277-284.

- [61] T.A. Kircher, B.G. McMordie, K. Richards, *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998) 24-29.
- [62] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez. *Aerospace Science and Technology* 7 (2003) 73–80.
- [63] J.R. Nicholls, *MRS Bulletin*, 28 - 9 (2003) 659-670.
- [64] J. H. Wood, E. H. Goldman, in: *Superalloys II* N. S. S. C.T. Sims, W.C. Hagel, Ed. (Wiley, New York, 1987) 359-384.
- [65] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, F. S. Pettit, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 505.
- [66] S. Bose, *High temperature coating*, Elsevier Science & Technology Books 2007.
- [67] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17 (2008) 199.
- [68] C. Viazzi, J. P. Bonino, F. Ansart, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 3889.
- [69] J. Sniezewski, Y. LeMaout, P. Lours, L. Pin, V. Menvie Bekale, D. Monceau, D. Oquab, J. Fenech, F. Ansart, J.-P. Bonino, *Surface and Coatings Technology*, 205 - 5 (2010) 1256–1261.
- [70] L. Pin, F. Ansart, J.-P. Bonino, Y. Le Maout, V. Vidal, P. Lours, *Surface and Coatings Technology*, 206 - 7 (2011) 1609–1614.
- [71] H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver, *Journal of the American Ceramic Society*, 86 - 8 (2003) 1338–1344.
- [72] R. Vassen, F. Traeger, D. Stöver, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 - 4 (2004) 351–361.
- [73] *Techniques de l'Ingénieur, Corrosion sèche des métaux - Cas industriels : dépôts, milieux fondus M4* 227.
- [74] R. Streiff, *Journal de Physique IV* 3 (1993) 17.
- [75] G.W. Goward, *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998) 73.
- [76] M.P. Borom, C.A. Johnson, L.A. Peluso, *Surface and Coatings Technology*, 86–87 (1996) 116–126.
- [77] A.G. Evans, D.R. Clarke, C.G. Levi, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1405–1419.
- [78] X. Chen, R. Wang, N. Yao, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, R.W. Bruce, *Materials Science and Engineering: A*, 352 1–2 (2003) 221–231.
- [79] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, *Oxidation of Metals* 44 (1995) 113–145.
- [80] N.N. Sirota, G.N. Shokhiva, *Kristall und Technik*, 9 (1974) 913.
- [81] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1171–1176.
- [82] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker, *Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 325.
- [83] D. M. Lipkin, D. R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, *Corrosion Science* Vol.39 (1997) 231.
- [84] V. Kolarik, M. M. Juez-Lorenzo and H. Fietzek, *Materials Science Forum* 696 (2011) 290.
- [85] A. Pfennig, B. Fedelich, *Corrosion Science* 50 (2008) 2484-2492.
- [86] G.C. Rybicki, J.L. Smialek, *Oxidation of Metals*, 31 (1989) 275-304.
- [87] E.W.A. Young, J.H.W. de Wit, *Oxidation of Metals*, 26 (1986) 351-361.
- [88] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Mater. High Temperature*. 17 (2000) 59–70.
- [89] H.J Grabke, *Intermetallics*, 7 (1999) 1153.
- [90] D. R. Mumm, A. G. Evans, I. T. Spitsberg, *Acta Materialia*, 49 (2001) 2329.

- [91] R. Molins, P. Y. Hou, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006), 3841.
- [92] J. H. Chen, J. A. Little, *Surface and Coatings Technology*, 92 (1997) 69.
- [93] F. S. Pettit, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239 (1967) 1296-1305.
- [94] J. Doychak, *Intermetallic Compounds*, J.H. Westbrook, R.L. Fleischer eds., 977, Wiley (1994).
- [95] N. Vialas, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 68 (2007) 223.
- [96] M. W. Chen, M. L. Glynn, R. T. Ott, T. C. Hufnagel, K. J. Hemker, *Acta Materialia*, 51 (2003) 4279.
- [97] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, *Oxidation of Metals*, 69 (2008) 193.
- [98] B. Bai, H. Guo, H. Peng, L. Peng, S. Gong, *Corrosion Science* 53 (2011) 2721–2727.
- [99] J. A. Haynes, B. A. Pint, W. D. Porter, I. G. Wright, *Materials at High Temperature*, 21 (2004) 87.
- [100] H. Echsler, V. Shemet, M. Schütze, L. Singheiser and W.J. Quadakkers, *Journal of Materials Science*, 41 4 (2006) 1047-1058.
- [101] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, *Acta Materialia*, 48 (2000) 3283.
- [102] M.W. Chen, K. J.T. Livi, P.K. Wright, K.J. Hemker, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 (2003) 2289.
- [103] J. Shi, S. Darzens, A.M. Karlsson, *Materials Science and Engineering A*, 392 (2005) 301.
- [104] [www.particoat.eu](http://www.particoat.eu).
- [105] V. Kolarik, M.M. Juez-Lorenzo, M. Anchustegui, H. Fietzek, *Materials Science Forum* 595-598 (2008) 769.

## Chapitre II - Procédure expérimentale.

Ce chapitre présente les matériaux et les revêtements ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées, aussi bien lors de la phase d'élaboration qu'au cours de l'étude de la dégradation

|            |                                                                                           |    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1       | Matériaux .....                                                                           | 27 |
| II.1.1     | Présentation des substrats Ni, N5, CM-247, PWA 1483.....                                  | 27 |
| II.1.1     | Présentation des substrats aluminisés par procédés classiques.....                        | 28 |
| II.2       | Méthode de dépôt de la barbotine Particoat .....                                          | 31 |
| II.2.1     | Elaboration de la barbotine.....                                                          | 31 |
| II.2.2     | Dépôt par pipette .....                                                                   | 31 |
| II.2.3     | Dépôt par projection. ....                                                                | 31 |
| II.3       | Traitement thermique et oxydation à haute température .....                               | 32 |
| II.3.1     | Analyse thermogravimétrique.....                                                          | 33 |
| II.3.2     | Four tubulaire .....                                                                      | 34 |
| II.3.3     | Banc d'oxydation cyclique .....                                                           | 34 |
| II.4       | Caractérisation des revêtements et des produits de corrosion.....                         | 35 |
| II.4.1     | DRX .....                                                                                 | 35 |
| II.4.2     | Microspectrométrie Raman .....                                                            | 36 |
| II.4.3     | Outils de microscopie .....                                                               | 37 |
| II.4.3.1   | Préparation des échantillons en coupes transverses.....                                   | 37 |
| II.4.3.2   | Microscopie optique.....                                                                  | 37 |
| II.4.3.3   | Microscopie électronique à balayage.....                                                  | 37 |
| II.4.3.3.1 | Microscopie électronique à balayage couplée aux analyses EDS .....                        | 37 |
| II.4.3.3.2 | Microscopie électronique à balayage couplée aux analyses par microsonde de Castaing ..... | 38 |
|            | Bibliographie.....                                                                        | 39 |

## II.1 Matériaux

### II.1.1 Présentation des substrats Ni, N5, CM-247, PWA 1483

La formation des revêtements à partir de barbotine et la dégradation de ceux-ci en condition d'oxydation à haute température seront étudiés sur différents matériaux à base de nickel. Dans un premier temps, l'étude de faisabilité et les premiers essais à haute température seront réalisés sur un substrat modèle de nickel pur poly-cristallin (Goodfellow). Par la suite, trois superalliages base nickel différents seront utilisés. Leurs compositions sont données en pourcentages atomiques dans le tableau II - 1. Deux d'entre eux présentent des compositions assez proches (René N5 et CM-247). Le CM-247 contient cependant du titane contrairement au René N5. En revanche, ce dernier contient du rhénium et une plus faible concentration en hafnium. Le dernier substrat, PWA-1483, présente quant à lui des concentrations plus élevées en chrome et en titane et plus faible en aluminium par rapport aux deux autres substrats. L'augmentation de la teneur en Ti dans les substrats permet de stabiliser la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Ti,Ta) et d'améliorer la résistance mécanique des matériaux, afin de répondre aux spécifications industrielles [1].

Dans les faits, le superalliage René N5 est plutôt utilisé dans les turboréacteurs aéronautiques et, dans certain cas, pour le 1<sup>er</sup> étage d'aubes mobiles des turbines de production d'énergie de toute dernière génération [1,2]. Le superalliage CM-247 peut être utilisé aussi bien dans les turbines terrestres que dans les moteurs aéronautiques. Il n'est en revanche pas utilisé dans les étages les plus chauds aux pressions les plus élevées [2]. Enfin, le PWA-1483 est plutôt destiné aux premiers étages haute pression des turbines de production d'énergie [2].

Tableau II - 1 - Composition des substrats étudiés (% atomique).

| Substrats                                    | Ni    | Cr   | Co  | Mo  | W   | Ta  | Al  | Ti  | Autres          |
|----------------------------------------------|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| Ni (EQ)                                      | 99,98 | -    | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -               |
| René N5<br>(monocristal)                     | 63,5  | 8,1  | 8,2 | 1,3 | 1,6 | 2,3 | 14  | -   | 0,07 Hf<br>1 Re |
| CM 247<br>(Solidification<br>directionnelle) | 63    | 9,3  | 9,3 | 0,3 | 3,1 | 1,1 | 12  | 0,9 | 0,5 Hf          |
| PWA 1483<br>(monocristal)                    | 61    | 13,8 | 9   | 0,6 | 1,2 | 1,6 | 7,8 | 5   | -               |

Les échantillons nickel et René N5 se présentent sous forme de coupons cylindriques de diamètres 12,7 mm et 12 mm respectivement. Les pions de CM-247 et de PWA-14 sont rectangulaires (10 mm x 15 mm). Tous les échantillons ont une épaisseur de 2 mm.

Le substrat poly-cristallin nickel pur est composé exclusivement de la phase  $\gamma$ , dont les pics significatifs sont visibles sur le diffractogramme de la figure II - 1 (courbe noire). Les superalliages base nickel sont composés d'une solution solide  $\gamma$  (Ni) renforcée par des précipités cuboïdes durcissant  $\gamma'$  [Ni<sub>3</sub>(Al, Ti, Ta)]. Un seul pic est clairement visible sur leurs diffractogrammes respectifs, en relation avec leurs structures cristallines (monocristal (SX) ou solidification directionnelle (DS)). D'autres pics d'intensités beaucoup plus faibles peuvent cependant être mis en évidence dans les diffractogrammes. Ces pics peuvent résulter des contraintes d'écrouissage générées lors de la

préparation de surface, ou être liés à la présence de carbures ou de phases de Laves précipités dans la matrice  $\gamma/\gamma'$  [3], très difficiles à identifier par DRX conventionnelle en raison de leur faible teneur et de leur dispersion.

Toutes les surfaces des échantillons sont préparées par un polissage au papier SiC # 180. L'état de surface obtenu, de rugosité relativement élevée, permet une meilleure adhérence du dépôt ultérieur de barbotine [4,5]. Après polissage, tous les échantillons sont rincés à l'eau puis placés dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes, d'abord avec de l'acétone puis de l'éthanol. Les échantillons sont finalement séchés par air chaud.

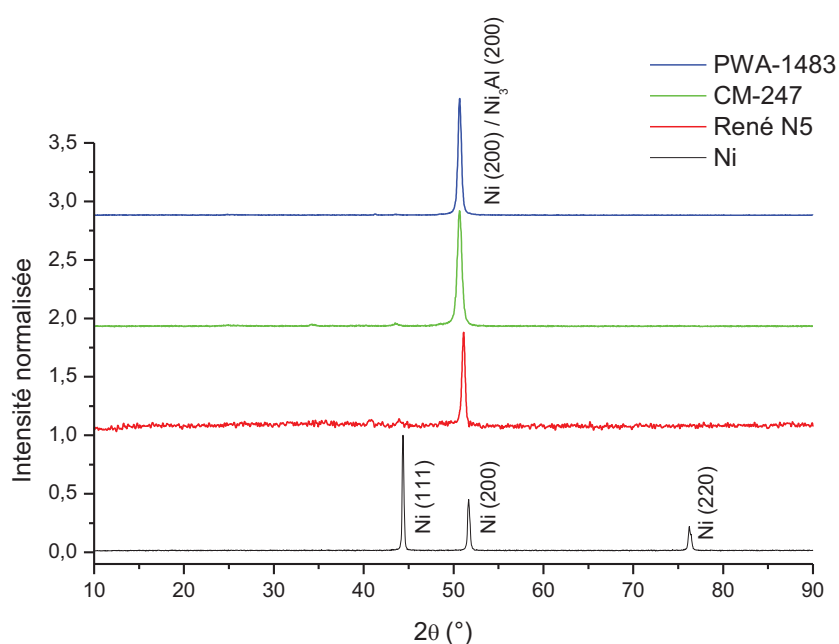


Figure II - 1 - Diffractogrammes obtenus pour les différents substrats en configuration symétrique.

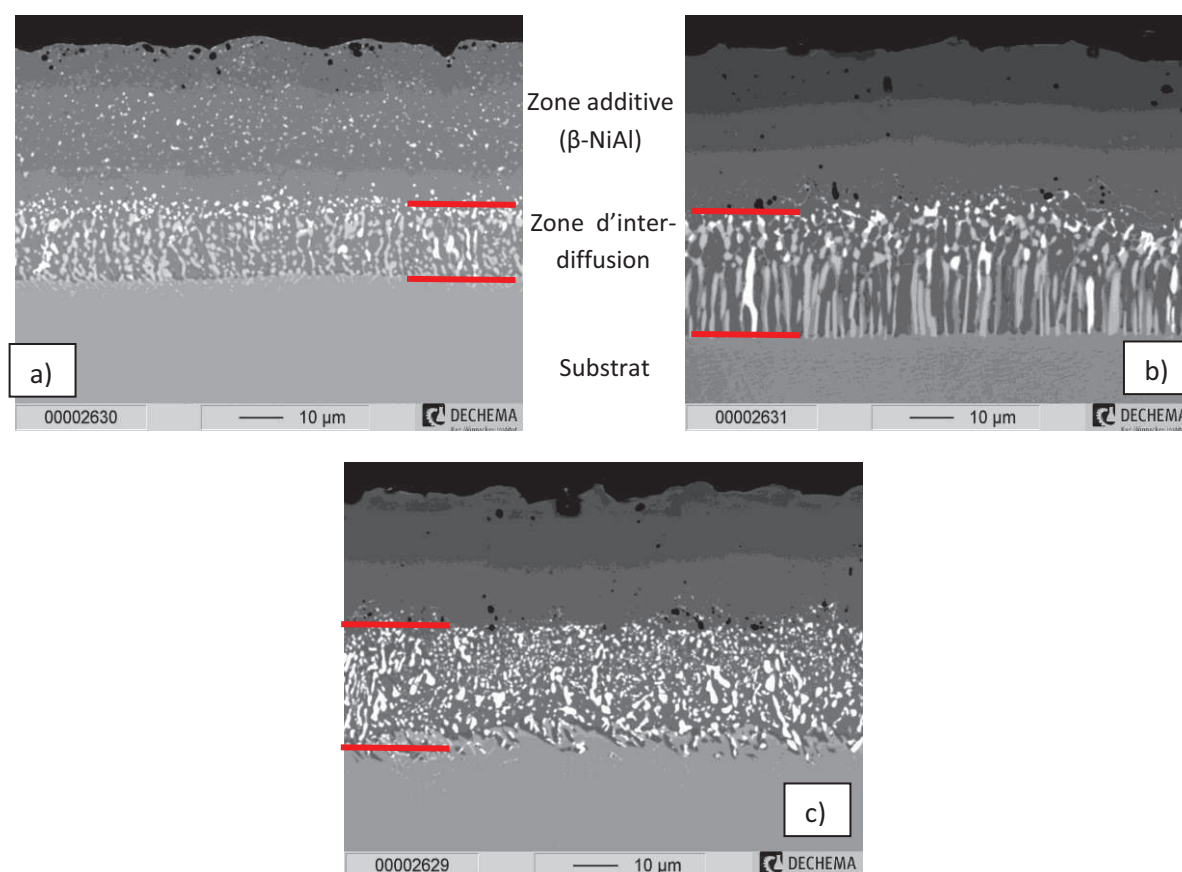
### II.1.1 Présentation des substrats aluminisés par procédés classiques

Pour mieux évaluer la résistance des revêtements élaborés au cours de cette étude, des aluminisations ont également été réalisées selon des procédés actuellement employés dans l'industrie. Deux types de revêtements seront donc mis en œuvre en plus de ceux élaborés durant l'étude :

- des revêtements dits de « haute activité », réalisés par la société TURBOCOATING (Italie), partenaire du projet, par cémentation en caisse dans les conditions suivantes : pack  $\text{Al/Cr/Al}_2\text{O}_3$ , activateur NaCl, 6h de traitement à  $860^\circ\text{C}$  puis 2h à  $1120^\circ\text{C}$  sous vide. La figure II - 2 a) présente une coupe transverse d'un revêtement ainsi élaboré sur un substrat PWA-1483. Il comporte deux couches : une zone additive composée de la phase  $\beta\text{-NiAl}$ , contenant de fins précipités, et une zone d'inter-diffusion comprenant de nombreux précipités. Ces revêtements sont utilisés principalement dans les turbines terrestres ou les parties basse pression des turbines aéronautiques. Pour cette raison, seul le substrat PWA-1483, destiné à être utilisé dans les turbines de production d'énergie, a été aluminisé par cette technique.

- des revêtements dits de « basse activité », fournis par la société irlandaise SR Technics Airfoil Services et obtenus par un procédé d'Aluminisation en Phase Vapeur Snecma (APVS) à partir de « pierres » 70Cr/30Al, avec comme activateur  $\text{NH}_4\text{F}$ , et 5h de traitement à  $1065^\circ\text{C}$ , sans traitement thermique ultérieur. La figure II - 2 b) présente la morphologie d'un tel revêtement obtenu sur PWA-1483 en coupe transverse. Comme pour le revêtement précédent, deux couches peuvent être observées. La zone d'interdiffusion est deux fois plus épaisse alors que la zone additive présente une épaisseur similaire. De plus, la zone de diffusion est exempte de précipités. Des revêtements « basse activité » ont aussi été réalisés sur des substrats René N5 dans les mêmes conditions. Les revêtements réalisés par APVS sont en effet la norme dans la protection des pièces des turboréacteurs pour la propulsion aéronautique. Afin de comparer les revêtements, l'alliage PWA-1483 a aussi été revêtu par ce procédé « haute activité ».

Le tableau II - 2 regroupe les épaisseurs et certaines caractéristiques des deux types de revêtements en fonction du substrat sur lequel ils ont été appliqués.



**Figure II - 2 – Micrographies MEB (mode BSE) des revêtements de diffusion d'aluminium sur PWA-1483 obtenus par : a) cémentation en caisse ; b) APVS et sur René N5 obtenu par : c) APVS**

Pour confirmer la composition des revêtements, des analyses par DRX ont été réalisées et sont présentées sur la figure II - 3. Les pics représentatifs de la phase  $\beta\text{-NiAl}$  (JCPDS – 00-044-1188) sont présents sur les trois diffractogrammes. D'autres pics sont également visibles sur le diffractogramme du revêtement obtenu par cémentation en caisse sur le substrat PWA-1483. Ils ont été attribués à des précipités de tungstène, tantale et chrome.

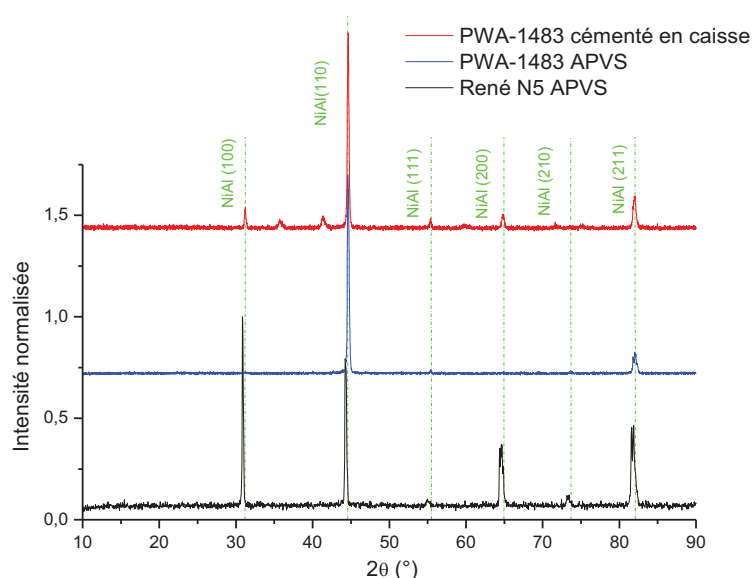


Figure II - 3 - Diffractogrammes obtenus pour les revêtements « références » sur PWA-1483 par cémentation en caisse et PWA-1483 et René N5 par APVS

L'aluminisation par APVS a été appliquée aux substrats PWA-1483 et René N5 en vue de comparer les caractéristiques des dépôts pour ces deux substrats monocristallins. La cémentation en caisse n'a été effectuée que sur le substrat PWA-1483. Il est à noter que la taille des grains des revêtements diffère aussi en fonction du procédé de mise en œuvre, ce qui pourra avoir une influence directe sur la résistance et la dégradation des revêtements. Les caractéristiques des trois revêtements sont présentées dans le tableau II - 2. Les profils de diffusion de ces revêtements sont fournis dans l'annexe 1.

Tableau II - 2 – Caractéristiques principales des différents couples revêtement d'aluminure / substrat.

| Revêtement /<br>substrat                | Epaisseur                |                                       |                  |                    | Présence<br>de<br>précipités<br>dans ZA | Morphologie<br>et taille de<br>grains ZA<br>(moyenne) | Phases<br>détectées<br>par DRX   |
|-----------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------|--------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------|
|                                         | Zone<br>additive<br>(ZA) | Zone<br>d'inter-<br>diffusion<br>(ZI) | totale           | Rapport<br>ZA / ZI |                                         |                                                       |                                  |
| Cémentation en<br>caisse / PWA-<br>1483 | 40 $\mu\text{m}$         | 20 $\mu\text{m}$                      | 60 $\mu\text{m}$ | 2                  | Oui                                     | Equiaxe<br>16 $\mu\text{m}$                           | $\beta$ -NiAl<br>+<br>précipités |
| APVS / PWA-<br>1483                     | 35 $\mu\text{m}$         | 30 $\mu\text{m}$                      | 65 $\mu\text{m}$ | 1,15               | Non                                     | Colonnaire<br>largeur<br>39 $\mu\text{m}$             | $\beta$ -NiAl                    |
| APVS / René N5                          | 30 $\mu\text{m}$         | 25 $\mu\text{m}$                      | 55 $\mu\text{m}$ | 1,2                | Non                                     | Colonnaire<br>largeur<br>44 $\mu\text{m}$             | $\beta$ -NiAl                    |

## II.2 Méthode de dépôt de la barbotine Particoat

Les éléments constitutifs de la barbotine ainsi que la méthode de dépôt seront présentés dans les paragraphes suivants. Deux méthodes de dépôt ont été mises en œuvre, la première pour les essais sur nickel pur et la seconde, permettant un dépôt plus rapide et homogène, pour les dépôts sur les superalliages.

### II.2.1 Elaboration de la barbotine

La barbotine est formulée à partir de trois composants : poudre d'aluminium, liant et eau.

- Les poudres d'aluminium sont fournies par la société Sibthermochim, partenaire russe du projet. Elles sont obtenues par explosion de fil (wire electrical explosion, WEE) [6-8]. La taille moyenne des particules utilisées dans cette étude est de 6,5  $\mu\text{m}$  avec une dispersion allant de 2,7  $\mu\text{m}$  à 13,7  $\mu\text{m}$ .
- Le liant utilisé est l'alcool polyvinylique, dont la solubilité dans l'eau est relativement bonne [9].
- L'eau utilisée est de l'eau milli-Q obtenue à partir d'un purificateur ELGA DV25.

La barbotine est obtenue par dissolution du liant dans l'eau avec un rapport de 1 pour 10. Cette solution est ensuite mélangée avec la poudre d'aluminium avec un rapport de 45 % en masse. Le tableau II - 3 récapitule les teneurs en chaque composant. La composition a été ajustée en fonction des tests préliminaires afin d'obtenir une bonne couverture du substrat, une viscosité adaptée aux méthodes de dépôt, ainsi qu'une teneur minimale en liant organique [5].

Tableau II - 3 - Composition en % massique de la barbotine utilisée dans l'étude.

| Composants | alcool polyvinylique | Eau | Poudre d'aluminium |
|------------|----------------------|-----|--------------------|
| % massique | 5                    | 50  | 45                 |

Relativement aux objectifs du projet, l'évolution de la solution au cours du temps a été étudiée pour évaluer sa stabilité [10]. Cependant, dans la présente étude et dans un souci de bonne reproductibilité, les solutions ont toujours été utilisées juste après leur élaboration.

### II.2.2 Dépôt par pipette

Dans un premier temps, pour les essais de formation des revêtements sur substrat modèle (nickel pur), les dépôts ont été réalisés à l'aide d'une pipette Pasteur afin de déposer de façon reproductible la barbotine : chaque échantillon est pesé à l'aide d'une balance de précision ( $10^{-4}\text{g}$ ) ce qui permet de contrôler la quantité déposée. La barbotine est ensuite étalée à la surface du substrat avec la pointe de la pipette. L'épaisseur du dépôt semble toutefois plus faible à proximité des arêtes des échantillons (effet de bord).

### II.2.3 Dépôt par projection.

Par la suite, un outil de projection de la barbotine a été développé pour améliorer l'homogénéité des dépôts et permettre le traitement simultané de plusieurs échantillons. Le montage comporte un aérographe (modèle A 470-9 de chez AZTEK) et un porte-échantillons constitué d'un disque mis en rotation par un moteur (figure II - 4 a).

Ce dispositif permet de fixer la distance de la buse au disque ainsi que l'angle et la pression de projection. La vitesse de rotation est également réglable et a été fixée à un tour par minute, ce qui correspond à une vitesse linéaire des échantillons de  $5,25.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ . Afin d'obtenir la quantité de barbotine souhaitée pour les dépôts, soit  $9 \pm 1 \text{ mg.cm}^{-2}$  (valeur définie par des essais préliminaires en fonction de l'épaisseur finale souhaitée [4]), des essais ont été réalisés à différentes pressions de projection, les échantillons effectuant une ou deux passes. Les résultats obtenus sont présentés figure II - 4 b).

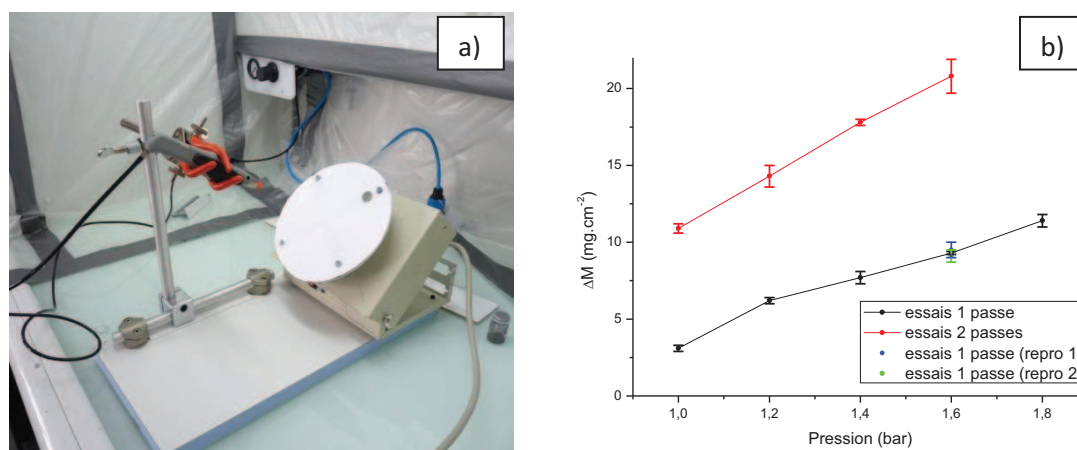


Figure II - 4 - a) Montage de projection de la barbotine ; b) Variation de la masse déposée en fonction de la pression de projection.

Sur la figure II - 4 b), les points noirs et rouges représentent la masse déposée par unité de surface pour les échantillons ayant fait un ou deux passages devant la buse, respectivement. Dans les deux cas, la masse déposée apparaît proportionnelle à la pression de projection. Les valeurs reportées correspondent à une moyenne calculée pour quatre pions revêtus simultanément. Pour obtenir la masse déposée souhaitée ( $9 \pm 1 \text{ mg.cm}^{-2}$ ), la meilleure combinaison nombre de passes/pression correspond à une passe et à une pression de 1,6 bar. Deux autres essais de projection ont été réalisés (4 pions à chaque fois) dans les mêmes conditions, afin de confirmer la quantité de barbotine déposée, vérifier la reproductibilité et déterminer l'écart type. La masse moyenne obtenue est alors de  $9,3 \text{ mg.cm}^{-2}$  avec un écart type de  $0,2 \text{ mg.cm}^{-2}$ .

### II.3 Traitement thermique et oxydation à haute température

Après dépôt de la barbotine, les échantillons sont séchés pendant au moins une heure à l'air laboratoire [10]. Afin d'éliminer les résidus de solvant et de liant, les échantillons sont ensuite traités thermiquement sous atmosphère neutre d'argon, soit en thermobalance, soit dans un four tubulaire permettant de traiter simultanément plusieurs échantillons.

Pour les tests d'oxydation à haute température, deux types d'équipements ont été utilisés : thermobalance pour le régime isotherme et un banc de cyclage thermique pour le régime cyclique.

### II.3.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est effectuée à l'aide d'une thermobalance SETARAM ATG 92 (sensibilité  $10^{-6}$  g) qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température.

Dans le cas du traitement thermique des échantillons revêtus, la procédure suivie consiste à purger l'enceinte grâce à une pompe à vide puis à procéder à un balayage d'argon ( $20 \text{ mL.min}^{-1}$ ). La montée en température est dans tous les cas effectuée à  $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  et la descente à  $50^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  pour figer la microstructure après le traitement. Cette technique a permis de suivre l'élimination des résidus (solvant et liant) et le début d'oxydation des revêtements sous atmosphère inerte (argon avec quelques traces d'impuretés : 5 vpm  $\text{H}_2\text{O}$  et 2 vpm  $\text{O}_2$  selon le fabricant – MESSER).

Dans le cas des échantillons de nickel pur revêtus selon le procédé Particoat ou par cémentation en caisse, les tests d'oxydation isotherme ont été réalisés avec une thermobalance SETARAM Setsys Evolution 1750 (sensibilité  $10^{-6}$  g) (figure II - 5). La procédure suivie débute par une purge de la chambre à l'aide d'une pompe à vide suivie d'un remplissage à l'argon. La montée en température ( $50^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ ) est menée sous flux d'argon ( $20 \text{ mL.min}^{-1}$ ). Une fois la température d'oxydation atteinte, un flux d'air reconstitué (80 vol.%  $\text{N}_2$  + 20 vol.%  $\text{O}_2$ ) est introduit et maintenu pendant toute la durée d'oxydation et lors du refroidissement à  $50^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  jusqu'à température ambiante.

Les températures d'oxydation sont comprises entre  $900^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$ , avec des intervalles de  $50^{\circ}\text{C}$ . La durée des tests est de cent heures.

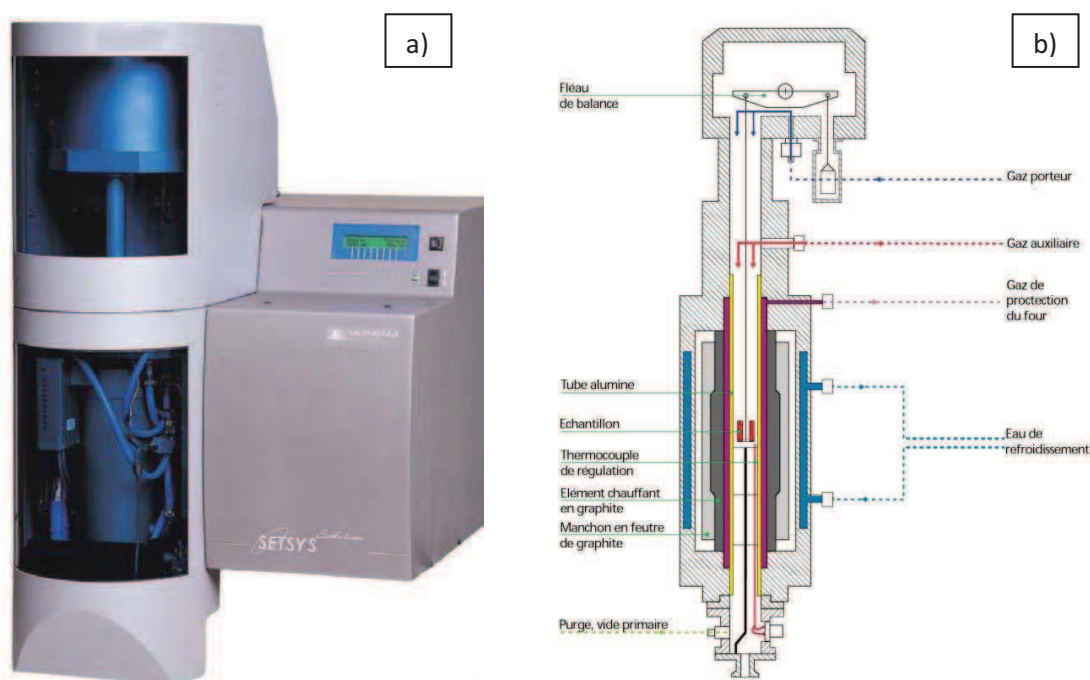


Figure II - 5 - Thermobalance SETARAM Setsys Evolution 1750 : a) Cliché ; b) Schéma de fonctionnement (similaire à celui de la thermobalance TGA-92 [11]).

### II.3.2 Four tubulaire

Afin de pouvoir disposer d'un nombre suffisant d'échantillons pour les nombreux essais d'oxydation à haute température à réaliser, un four tubulaire de la marque « Carbolite » a été mis en œuvre pour traiter simultanément plusieurs échantillons. Le montage comprend un tube en quartz, une pompe à vide et un circuit d'alimentation en argon. Le tube est tout d'abord vidé jusqu'à une pression résiduelle de 0,5 mbar, puis il est rempli avec de l'argon. Un balayage d'argon est ensuite effectué pendant la nuit. Enfin, la procédure de traitement thermique est lancée en présence d'une éponge de titane destinée à réduire la pression partielle de dioxygène dans le four.

### II.3.3 Banc d'oxydation cyclique

La résistance des revêtements et des barrières thermiques aux chocs thermique est généralement évaluée par des tests de cyclage thermique. En effet, une montée en température rapide suivie d'une trempe à l'air représente des conditions très agressives, proches des conditions réelles communément subies par les revêtements comme, par exemple, dans les moteurs aéronautiques lors des décollages et atterrissages successifs. Le fait que le matériau monte rapidement en température et qu'il soit refroidi de manière brutale conduit à une accumulation de contraintes thermiques d'autant plus importantes que le nombre de cycles augmente, en raison de la différence de coefficient d'expansion thermique entre le substrat ou le revêtement et la couche d'oxyde thermique formée en surface. L'accumulation des contraintes peut provoquer la rupture thermomécanique du système par fissuration, cloquage ou encore écaillage [12-14]. Un suivi gravimétrique permet de visualiser les prises de masse dues à l'oxydation ainsi que les pertes éventuelles liées à un écaillage.

Pour réaliser les oxydations cycliques, le laboratoire s'est doté en 2010 d'un banc de cyclage de marque Delta Thermique, présenté en figure II - 6. Ce banc comprend deux fours indépendants permettant d'effectuer des cycles à deux températures différentes et/ou selon deux procédures de cyclage. Les températures maximales sont respectivement 1600°C pour le four 1 et 1300°C pour le four 2. L'automate de programmation permet de concevoir des cycles complexes avec plusieurs paliers et plusieurs températures. La sole sur laquelle les échantillons sont disposés (figure II - 6 b et c) mesure 200 mm de diamètre, ce qui permet l'introduction de pièces réelles de taille relativement importante. Dans notre cas, les échantillons sont disposés dans des nacelles en alumine elles-mêmes déposées sur les soles (figure II - 6 b). Pour assurer un refroidissement rapide des échantillons, quatre tubes percés, répartis autour de la sole, soufflent de l'air comprimé.

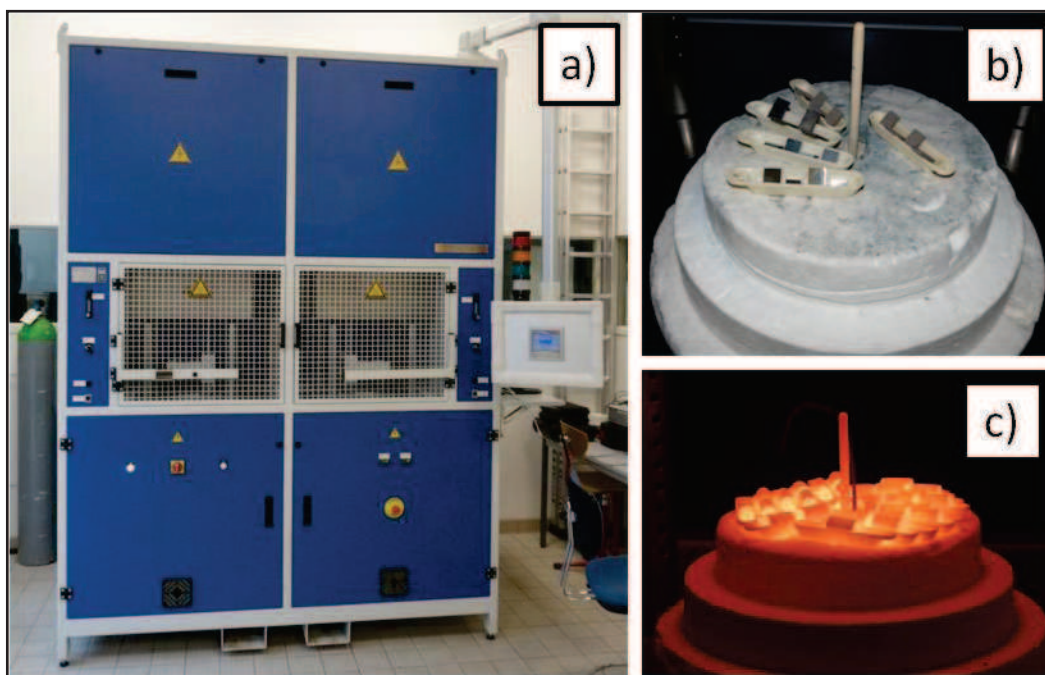


Figure II - 6 - Images du banc de cyclage Delta Thermique : a) vue générale ; b) image de la sole avec les échantillons ; c) image de la sole et des échantillons chauds sortant du four.

Dans cette étude, les coupons sont insérés dans le four en température et sont oxydés selon des cycles standard de 1h (45 minutes en température plus 15 minutes de trempe à l'air). Lors du refroidissement, la température des échantillons diminue en dessous de 80°C. Ces paramètres expérimentaux ont été définis dans le cadre du programme européen de recherche COTEST [15]. Ce type de cycle vise à reproduire de manière accélérée les conditions réelles subies par les pièces des turbines aéronautiques. L'évolution de la masse des échantillons est suivie par pesées régulières à l'aide d'une balance de type Precisa XR205SR-DR (précision de  $10^{-5}$ g).

## II.4 Caractérisation des revêtements et des produits de corrosion

La caractérisation des matériaux, des revêtements et des produits de corrosion a nécessité l'utilisation combinée de plusieurs techniques d'analyse. Seules les caractéristiques des appareils et les conditions d'utilisation sont présentées dans la partie suivante.

### II.4.1 DRX

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation physico-chimique [16]. Elle permet d'identifier les phases cristallines présentes. L'analyse des diffractogrammes est réalisée par comparaison des pics obtenus avec ceux de la base de données JCPDS (Joint Committee Diffraction Files System).

Un diffractomètre type BRUKER AXS modèle D8 Advance a été employé dans cette étude. Il est équipé d'une anticathode en cuivre ( $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 0,154056 \text{ nm}$ ). Deux configurations ont été utilisées. La configuration dite symétrique (Bragg – Brentano,  $\theta$ - $2\theta$ ) permet d'obtenir des informations sur les revêtements et/ou les substrats. La profondeur d'analyse dépend du coefficient de pénétration du faisceau dans le matériau. D'après B. Panicaud et J.M. Brossard (communication interne), la

pénétration pour des revêtements NiAl est de l'ordre de 20 $\mu$ m. Cependant, sur les échantillons Particoat, la présence en surface d'une « mousse céramique » peut réduire cette profondeur d'analyse. Pour obtenir des informations sur les couches d'oxyde, en général très fines, une deuxième configuration dite asymétrique ou en incidence rasante est mise en œuvre. La plage angulaire 2 $\theta$  balayée lors des analyses va de 10° à 90° par pas de 0,05° et un temps de comptage de 5 secondes par pas. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés à l'aide du logiciel DIFFRAC<sup>plus</sup>. En configuration asymétrique, l'angle d'incidence a été fixé à 5°.

### II.4.2 Microspectrométrie Raman

La caractérisation des produits de corrosion en surface des échantillons a également été effectuée par micro-spectrométrie Raman à l'aide d'un spectromètre Jobin Yvon Horibat modèle LabRam HR équipé d'une source laser He-Ne monochromatique ( $\lambda = 632,817$  nm). Un microscope Olympus, possédant plusieurs optiques (X10, X50 et X100), permet de rechercher les zones à analyser et de focaliser le laser.

Dans cette étude, les acquisitions ont été réalisées avec l'objectif X50. Deux plages de nombre d'onde ont été balayées : de 200  $\text{cm}^{-1}$  à 1150  $\text{cm}^{-1}$  pour obtenir les signaux Raman des spinelles ou du rutile par exemple ; de 1150  $\text{cm}^{-1}$  à 1600  $\text{cm}^{-1}$  pour obtenir les signaux de fluorescence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  présents dans les alumines. Ces signaux permettent de distinguer les différentes phases de l'alumine (nombres d'onde différents) [17,18]. Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel LabSpec.

La micro-spectrométrie Raman permet des analyses très locales et plusieurs spectres sont donc nécessaires pour avoir une vision représentative de la surface. Les données Raman présentées ci-après sont obtenues par acquisition successive de spectres tous les 500  $\mu\text{m}$  en allant du centre vers le bord de l'échantillon (Figure II - 7). Cette procédure permet d'avoir une idée générale de la composition des couches d'oxyde en surface des échantillons analysés.

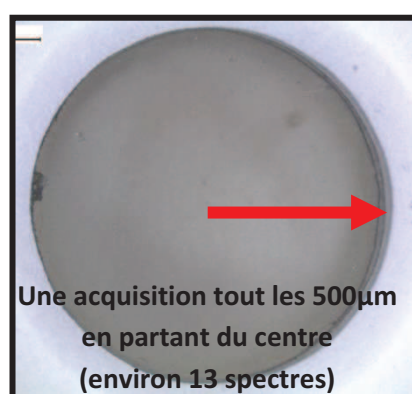


Figure II - 7 – Déroulement et localisation des analyses par micro-spectrométrie Raman.

### II.4.3 Outils de microscopie

#### II.4.3.1 Préparation des échantillons en coupes transverses

La préparation des coupes transverses suit la procédure suivante :

- Enrobage dans une résine AXON F16 à prise rapide.
- Pré-polissage automatique de quatre échantillons en simultané permettant d'arriver au milieu de ceux-ci (papier SiC #180).
- Pré-polissage automatique jusqu'au papier SiC # 4000 (2 minutes par papier SiC successif avec une force de 20 N par échantillon).
- Polissage à la solution diamantée Struers Diapro Nap R 1 $\mu$ m (5 minutes à 25 N par échantillon).
- Polissage à la suspension de silice colloïdale Struers OP-S 0,04 $\mu$ m (2 minutes à 25 N par échantillon).

#### II.4.3.2 Microscopie optique

Après préparation des coupes transverses, l'utilisation du microscope optique (type Leica M165C) permet en particulier d'observer la microstructure des revêtements (révélation des grains par topographie).

#### II.4.3.3 Microscopie électronique à balayage

Trois microscopes électroniques à balayage ont été utilisés durant cette étude. Deux d'entre eux permettent des analyses par Spectrométrie Dispersive d'énergies (EDS) et le troisième des analyses dispersives en longueur d'onde (microsonde de Castaing). Deux modes d'analyse ont été utilisés selon les informations souhaitées :

- détection des électrons secondaires (SE) donnant des informations liées à la topographie des échantillons,

- détection des électrons rétrodiffusés (BSE) permettant d'analyser la distribution des phases par contraste chimique (variation locale du numéro atomique).

##### II.4.3.3.1 Microscopie électronique à balayage couplée aux analyses EDS

Pour l'analyse des surfaces, un microscope FEI QUANTA 200F couplé avec un module EDAX a été employé. Il est équipé d'un canon à émission de champ qui permet une très bonne résolution spatiale. Ce microscope a été utilisé en mode environnemental pour limiter les effets de charge dus à l'accumulation d'électrons sur les surfaces peu conductrices (cas de la mousse céramique formée sur les revêtements ou des oxydes thermiques). La tension d'accélération est de 20 kV avec une taille de spot de 3,6 et une distance de travail de 10 mm.

Les observations en coupe des échantillons sont effectuées à l'aide d'un microscope JEOL 5410 LV couplé à un module Oxford équipé d'un filament en tungstène. La tension d'accélération est la même que pour le microscope précédent, soit 20 kV. La taille de spot est de 6-7 et la distance de travail de 20 mm. Ce microscope fonctionne en mode haut vide. Pour éviter les effets de charge, les échantillons sont préalablement dorés par pulvérisation plasma (Cressington Sputter Coater 108 Auto).

### *II.4.3.3.2 Microscopie électronique à balayage couplée aux analyses par microsonde de Castaing*

Des cartographies élémentaires ont été réalisées par microsonde de Castaing couplée à un microscope électronique à balayage JEOL JXA-8100. La tension d'accélération est de 15 kV. Les analyses sont réalisées sous haut vide. Pour éviter les effets de charges, les échantillons sont revêtus d'un film de carbone. Ces analyses ont été effectuées au DECHEMA (Allemagne) par les Drs. G. Schmidt, X. Montero et M. Braun

## Bibliographie

- [1] R.C. Reed, The Superalloys: fundamentals and applications, Cambridge University Press (2006).
- [2] Nageswara Rao Muktinutalapati (2011). Materials for Gas Turbines – An Overview, Advances in Gas Turbine Technology, Ernesto Benini (Ed.), ISBN: 978-953-307-611-9, InTech.
- [3] C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II, Wiley, 1987.
- [4] PARTICOAT, Rapport interne des 18 mois, confidentiel (2010).
- [5] M. Mollard, Etude et développement de nouveaux revêtements à base de microparticules d'aluminium pour des applications à haute température, Rapport stage Master 2, Université de la Rochelle, Septembre 2010.
- [6] A. Gromv, A. Ilyin, U. Förter-Barth, U. Teipel, Propell. Explos. Pyrot. 31 (2006) 401.
- [7] Y.F. Ivanov, M.N. Osmonoliev, V.S. Sedoi, V.A. Arkhipov, S.S. Bondarchuk, A.B. Vorozhstov, A.G. Korotkikh, V.T. Kuznetsov, Propell. Explos. Pyrot. 31 (2006) 401.
- [8] R. Sarathi, T.K. Sindhu, S.R. Chakravarthy, Mater. Characterization 58 (2007) 148.
- [9] J.M. LeBeau, Y. Boonyongmaneerat, Materials Science and Engineering A 458 (2007) 17.
- [10] B. Rannou, F. Velasco, S. Guzman, V. Kolarik, F. Pedraza, Materials Chemistry and Physics 134, n°1 (2012) 360-365.
- [11] [www.setaram.fr](http://www.setaram.fr).
- [12] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, Oxidation of Metals. 69 (2008) 193.
- [13] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, Materials Science Forum, 595-598 PART 1 (2008) 11.
- [14] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, Defects and Diffusion Forum, 289-292 (2008) 227-233.
- [15] Programme de recherche européen G6RD-CT-2001- 00639: COTEST (2005) Development of a code of practice for the characterisation of high temperature materials performance.
- [16] Association technique de Traitement Thermique – Métallographie et techniques d'analyse – Eds. Dunod, Paris, 2002.
- [17] N. Mu, J. Liu, J. W. Byeon, Y. H. Sohn, Y. L. Nava, Surface & Coatings Technology, 188-189 (2004) 27.
- [18] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, Materials at High Temperatures, 17 (2000) 59.



## Chapitre III - Formation des revêtements sur substrat modèle nickel pur.

Dans ce chapitre un substrat nickel pur a été utilisé comme modèle des superalliages aéronautiques. Les traitements thermiques sont réalisés sous atmosphère d'argon. Ce chapitre présentera tout d'abord l'étude de la formation et l'enrichissement en aluminium de la surface du substrat lors du traitement aux températures intermédiaires puis la seconde étape du traitement thermique à plus haute température.

|           |                                                                                |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1     | 1 <sup>ère</sup> étape : traitement thermique à température intermédiaire..... | 43 |
| III.1.1   | Traitement à 550°C et 600°C. ....                                              | 43 |
| III.1.2   | Traitement à 650°C et 700°C. ....                                              | 44 |
| III.1.2.1 | Traitement thermique à 650°C.....                                              | 45 |
| III.1.2.2 | Traitement thermique à 700°C.....                                              | 48 |
| III.1.3   | Discussion.....                                                                | 51 |
| III.2     | 2 <sup>ème</sup> étape : traitement thermique complet.....                     | 56 |
| III.2.1   | Résultats.....                                                                 | 57 |
| III.2.2   | Discussion.....                                                                | 61 |
| III.3     | Conclusions.....                                                               | 63 |
|           | Bibliographie.....                                                             | 64 |

Dans ce chapitre, un substrat nickel pur a été utilisé comme modèle des superalliages aéronautiques. Pour déterminer les conditions d'élaboration de revêtements selon le procédé Particoat, la barbotine préalablement décrite (cf. chapitre II) a été appliquée sur les surfaces à revêtir à l'aide d'une pipette Pasteur comme décrit dans le chapitre II. Après séchage à l'air, un traitement thermique en deux étapes a été réalisé sous argon (cf. chapitre II) : la première est effectuée à température intermédiaire (550°C à 700°C), la seconde à une température plus élevée (1100°C).

### **III.1 1<sup>ère</sup> étape : traitement thermique à température intermédiaire.**

Afin de préciser les paramètres permettant d'obtenir, à partir des sphères d'aluminium déposées en surface par application de la barbotine, un enrichissement en aluminium de la partie externe du substrat, plusieurs températures et plusieurs durées ont été testées.

#### **III.1.1 Traitement à 550°C et 600°C.**

Les micrographies MEB de la Figure III - 1 montrent d'une part la surface (a) et d'autre part une coupe transverse (b) d'un échantillon revêtu après 10h de traitement thermique à 550°C. Les sphères visibles sur la figure III - 1 a) présentent une morphologie similaire à celle de la poudre d'aluminium initiale. Le liant a été éliminé au cours de cette première étape [1] et il ne semble pas y avoir eu frittage entre les sphères. La coupe transverse (figure III - 1 b) ne met en évidence ni formation d'intermétallique ni enrichissement de la surface du substrat en aluminium. Sur la partie supérieure de l'image, on observe une couche de sphères d'aluminium adhérant au substrat, d'aspect homogène. L'analyse par DRX confirme la présence d'aluminium et de nickel et l'absence de toute phase intermétallique  $Ni_xAl_y$ . Les travaux de Tamarin, concernant la diffusion entre deux échantillons massifs de Ni et de Al [2], ont cependant montré la formation d'intermétalliques tels que  $Ni_2Al_3$  ou  $NiAl_3$ , à des températures inférieures mais pour des durées plus longues (460°C, 72h). Dans notre cas, l'absence de toute diffusion à 550°C, même après 10h de maintien, pourrait découler de l'existence en surface des sphères d'aluminium d'une couche d'oxyde natif [1] et du faible nombre de points de contact des sphères avec le substrat.

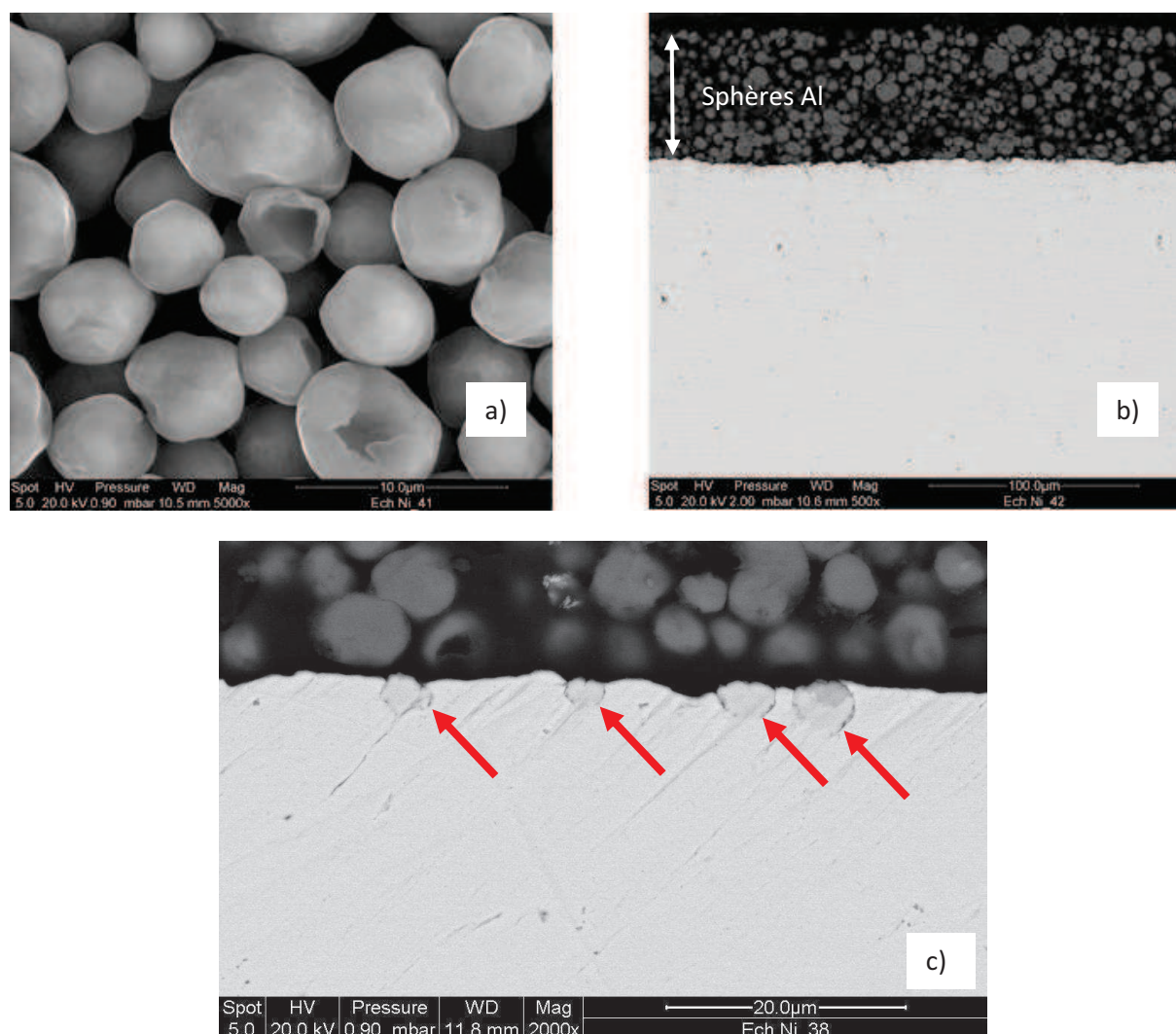


Figure III - 1 - Images MEB montrant a) les sphères en surface d'un échantillon traité 10h à 550°C, b) la coupe transverse du même échantillon et c) la coupe transverse avec quelques points de diffusion d'un échantillon traité 1h à 600°C.

En effectuant un traitement thermique d'une heure à la température un peu plus élevée de 600°C, quelques zones de diffusion d'aluminium très localisées apparaissent dans le substrat (Figure III - 1c, flèches rouges), probablement à l'aplomb de points de contact sphères/substrat.

### III.1.2 Traitement à 650°C et 700°C.

Pour parvenir à former, à partir de la barbotine, une zone enrichie en aluminium à la surface des échantillons, les températures du traitement thermique ont été augmentées à 650°C et à 700°C. La température de 650°C reste inférieure de quelques degrés à la température de fusion de l'aluminium pur et massif (660°C) mais est supérieure à la température du point eutectique Al+NiAl<sub>3</sub> [3]. La formation de phases liquides est donc susceptible d'intervenir lors du processus d'aluminisation du substrat.

### III.1.2.1 Traitement thermique à 650°C

Pour la température de 650°C, plusieurs durées de traitement thermique ont été testées (0h, 1h, 2h et 3h). La figure III - 2 présente la surface des échantillons après 1h et 2h de traitement thermique. Après 1h à 650°C, toutes les sphères apparaissent pleines (figure III - 2a)) et sont toujours constituées d'aluminium (analyses EDS). Après 2h, les sphères présentent des morphologies variées pouvant être associées à différents stades de leur évolution (figure III - 2b)). Les sphères les plus claires (1) renferment vraisemblablement encore de l'aluminium. Un certain nombre d'autres sphères (2) semblent en revanche s'être vidées de leur contenu. Enfin, les sphères notées (3) présentent une ouverture et seule reste une « coquille ». L'aluminium initialement présent a donc soit été oxydé pour constituer les « coquilles », soit a diffusé vers le substrat, ou les deux. Cette hypothèse devra être vérifiée par la suite.

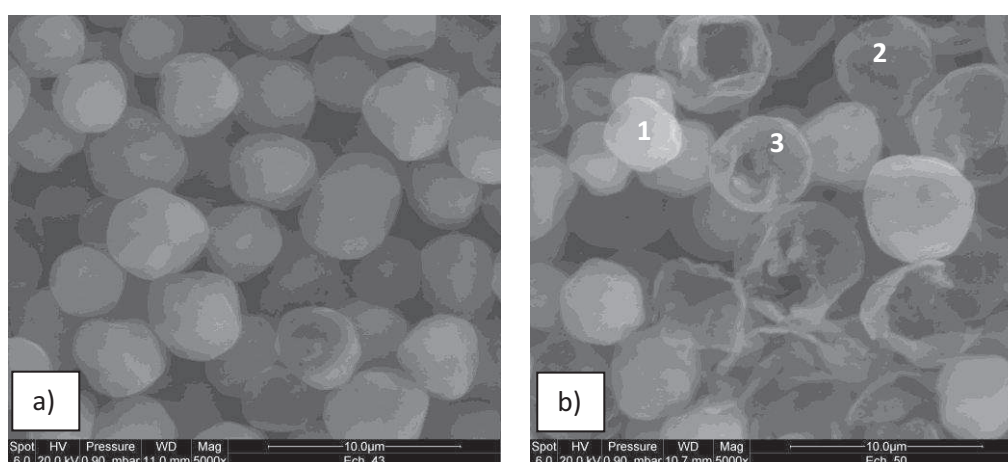


Figure III - 2 - Images MEB montrant la surface des échantillons traités à 650°C pendant : a) 1h ; b) 2h

Afin de suivre les transformations se produisant dans le revêtement, des analyses par DRX ont été effectuées à l'issue de chaque traitement thermique. Après montée en température à 650°C, sans maintien ou après 1h de maintien à cette température, un pic correspondant à de l'aluminium métallique est observé (à  $2\theta = 38,47^\circ$ ). L'intensité de ce pic diminue avec la durée du traitement thermique. Ce résultat tend à confirmer l'hypothèse émise à partir des images MEB : les sphères notées (1) sur la figure III - 2b) renferment encore de l'aluminium à l'état métallique.

La profondeur de pénétration des RX s'avère suffisante pour pouvoir également suivre les transformations de phases dans le substrat. Ainsi, les diffractogrammes de la Figure III - 3 montrent l'apparition des deux phases intermétalliques  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  et  $\text{NiAl}_3$ . Les pics caractéristiques de la phase  $\text{NiAl}_3$  voient leur intensité diminuer quand le temps de traitement augmente, jusqu'à devenir indétectables après 2h à 650°C. Les phases  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  et Al sont alors les seules phases identifiées. La disparition de la phase  $\text{NiAl}_3$  au profit de la formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  témoigne de l'inter-diffusion de l'aluminium (majoritaire à cette température) et du nickel.

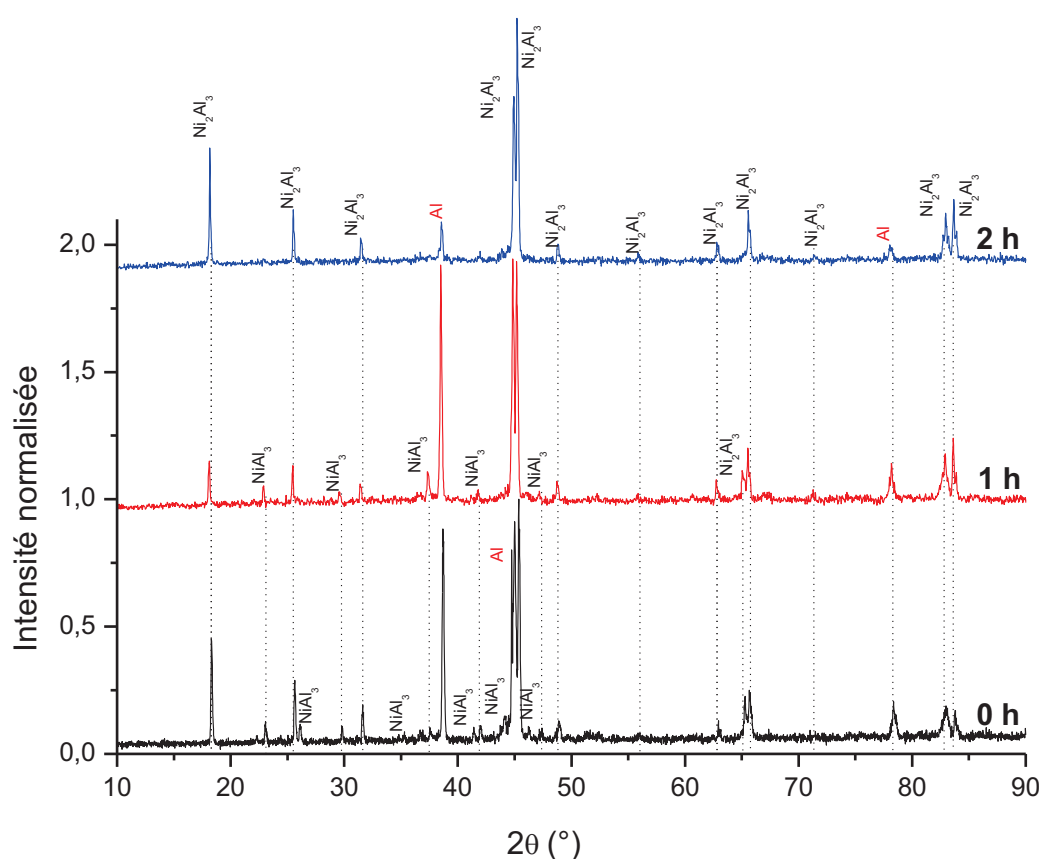


Figure III - 3 - Diffractogrammes obtenus pour des échantillons traités thermiquement à 650°C pendant : 0h (courbe noire) ; 1h (courbe rouge) ; 2h (courbe bleue).

La figure III - 4 présente les coupes transverses, observées par microscopie optique, des revêtements obtenus pour une température de 650°C avec un maintien de a) 1h, b) 2h et c) 3h. Une préparation avec une solution OP (Bühler) permet de visualiser les grains qui composent ces revêtements. Cette taille semble évoluer de façon lente et il est donc difficile de quantifier celle-ci.

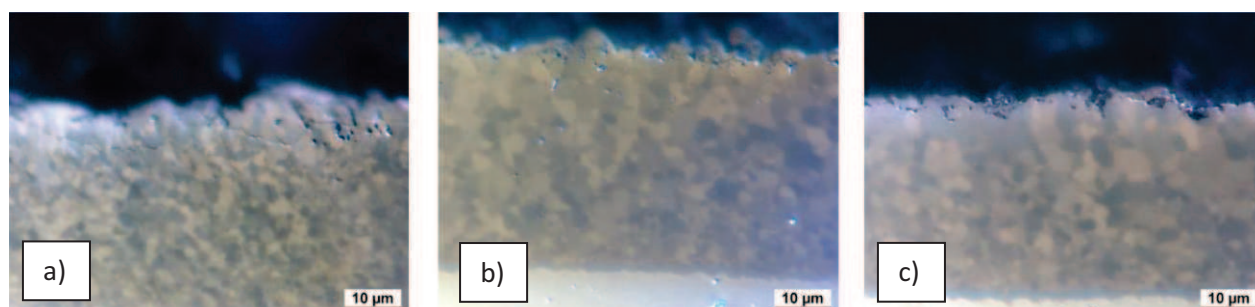
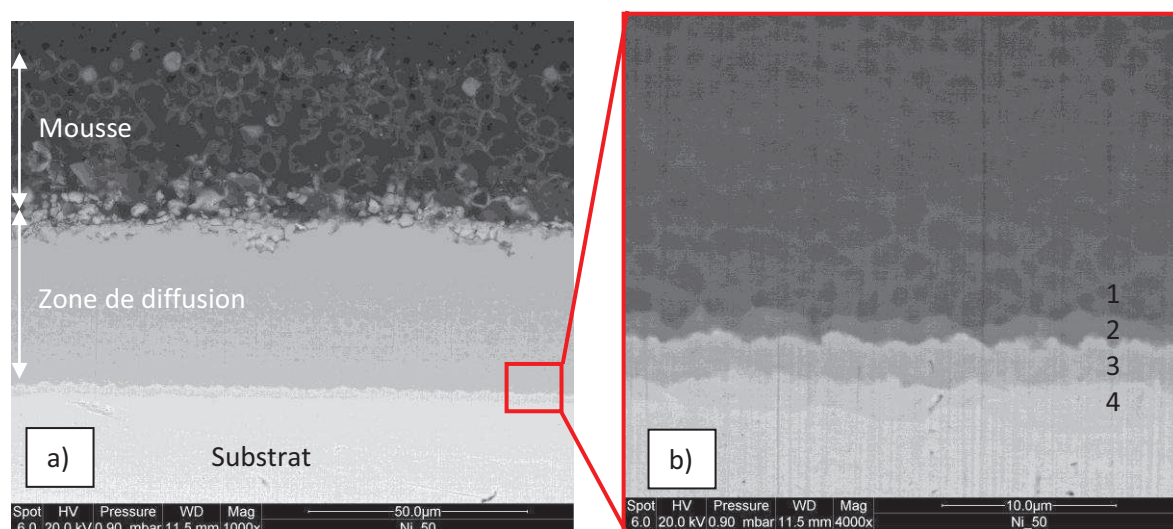


Figure III - 4 - Images au microscope optique des échantillons traités à 650°C pour : a) 1h ; b) 2h ; c) 3h, montrant l'évolution de la taille des grains du revêtement.

L'étude du revêtement se poursuit par l'observation MEB des échantillons en coupe transverse (Figure III - 5) après 2h de traitement à 650°C. Une mousse céramique majoritairement composée d'alumine surmonte une zone de diffusion principalement constituée de l'intermétallique riche en aluminium  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  d'après les résultats de DRX (Figure III - 5a)). La mousse présente un aspect

homogène et semble bien adhérer à la surface du revêtement de diffusion. De nombreuses petites parties métalliques sont aussi présentes à l'interface mousse/zone de diffusion.

La figure III - 5 b) présente un agrandissement du front de diffusion entre la zone additive riche en aluminium et le substrat. Plusieurs zones formées d'intermétalliques moins riches en aluminium sont mises en évidence grâce au fort contraste de l'image réalisée en mode BSE. D'après les analyses EDS, elles peuvent être identifiées comme suit :  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  et  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (numérotées 2, 3, 4 respectivement sur la figure III - 5 b). De plus, le fort contraste de l'image met en évidence un niveau de gris plus clair pour les joints de grains (zone numérotée 1 sur la figure III - 5 b), montrant un enrichissement en nickel, ce qui pourrait être lié à une diffusion préférentielle de l'aluminium en volume plutôt qu'aux joints de grains [4,5]. De plus d'après Celko et al., le nickel diffuse dans l'aluminium au niveau des joints de grains pour ces températures [6].



**Figure III - 5 - Coupe transverse montrant la zone de diffusion et la mousse formées sur un échantillon traité 2h à 650°C ; a) vue générale ; b) agrandissement de l'interface zone de diffusion / substrat.**

L'évolution de la concentration en aluminium des revêtements obtenus à 650°C lors des différents paliers de maintien en température a été déterminée par EDS. Les profils de diffusion obtenus sont présentés sur la figure III - 6. Les domaines d'existence des phases présentes à 650°C ont été superposés aux profils [3]. Pour un maintien en température d'une durée nulle, l'épaisseur de la zone enrichie en aluminium est environ quatre fois plus faible que celle mesurée sur les échantillons maintenus en température pendant 1h ou plus. En effet, au-delà d'une heure de maintien en température, la profondeur de diffusion évolue peu et l'épaisseur de la zone riche en aluminium (autour de 60 at.%) est de l'ordre de 35 µm pour tous les revêtements. Toutefois, l'allure du front de diffusion évolue légèrement avec le temps de traitement et sa décroissance devient moins marquée quand le temps augmente. Pour les durées de traitement de 1h et de 2h, la concentration en aluminium se situe dans le domaine d'existence exclusif de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  à 650°C alors que, pour un maintien de 3 heures, il semble que la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  soit sous-stœchiométrique. De plus, pour le traitement thermique de 0h, le premier pointé proche de l'interface mousse/zone de diffusion est plus riche en aluminium que le domaine d'existence exclusif de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , traduisant la présence probable de la phase  $\text{NiAl}_3$ .

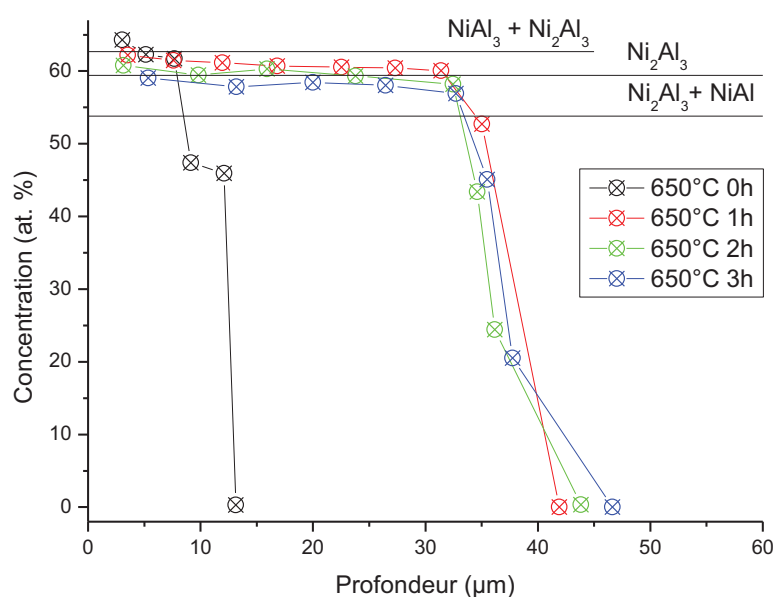


Figure III - 6 - Profils de concentration en aluminium pour les échantillons traités à 650°C pour des durées de 0h, 1h, 2h et 3h.

### III.1.2.2 Traitement thermique à 700°C

Les tests effectués à 650°C ayant montré, d'une part, qu'il restait une certaine quantité d'aluminium métallique dans les sphères et, d'autre part, que le frittage des sphères n'était que partiel, la température de traitement thermique a été augmentée à 700°C, pour les mêmes durées de maintien (0h, 1h, 2h et 3h). La figure III - 7 présente les surfaces des échantillons traités à 700°C pendant 0h, 1h et 2h. La morphologie des sphères visibles en surface a évolué car elles ne présentent plus la géométrie sphérique initiale et l'épaisseur des « coquilles » d'oxyde est plus importante qu'à 650°C. Cette perte de sphéricité à 700°C semble augmenter avec la durée du traitement thermique car un plus grand nombre de celles-ci se vident progressivement, voire éclatent. Les sphères encore pleines (notées 1 sur la figure III - 7) ne sont présentes qu'avec la montée et la descente, c'est-à-dire pour 0h de maintien alors que l'éclatement (notées 2 sur la même figure III -) se manifeste d'avantage avec les plus longues durées de maintien (2h)

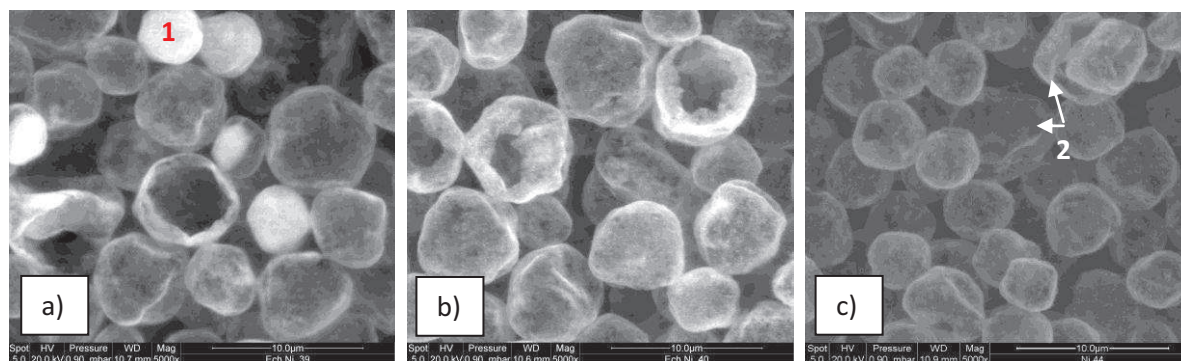


Figure III - 7 - Images MEB montrant la surface des échantillons traités à 700°C pendant : a) 0h ; b) 1h ; c) 2h.

Les analyses par DRX présentées sur la figure III - 8 permettent d'identifier, comme à 650°C, les phases  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}_3$  et  $\text{Al}$ . Quand le temps de traitement augmente, la phase  $\text{NiAl}_3$  disparaît et

l'intensité du signal de Al diminue fortement au profit de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Il est à noter que le signal de Al décroît plus rapidement qu'à  $650^\circ\text{C}$  puisqu'il a déjà fortement diminué dès 1h de traitement à  $700^\circ\text{C}$ . Ceci est en accord avec les observations réalisées en surface (figure III - 7).

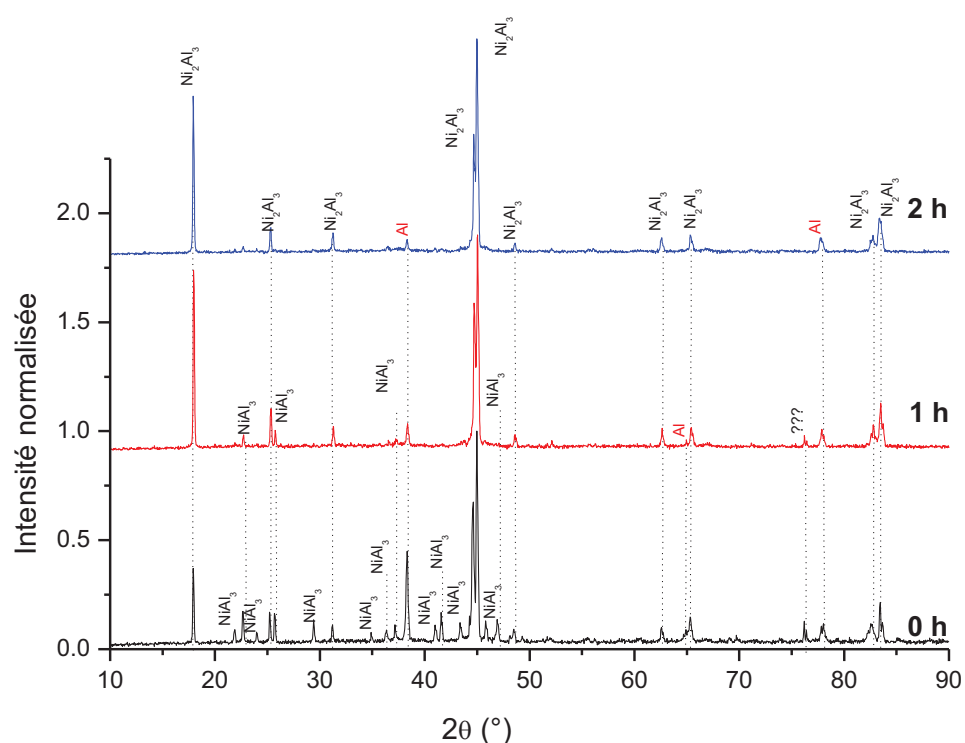


Figure III - 8 - Diffractogrammes obtenus pour des échantillons traités à  $700^\circ\text{C}$  pendant 0h (courbe noire), 1h (courbe rouge) et 2h (courbe bleue)

La figure III - 9 présente les profils de concentration en aluminium en fonction de la profondeur d'analyse tracés à partir des analyses EDS. Ces profils montrent un enrichissement en aluminium avec une phase intermétallique majoritaire  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , dont l'épaisseur augmente régulièrement avec le temps de traitement thermique. Après 3h de traitement à  $700^\circ\text{C}$ , l'épaisseur du revêtement est de l'ordre de  $45\mu\text{m}$  alors qu'il était de  $35\mu\text{m}$  à  $650^\circ\text{C}$ . Il est également à noter que, plus la durée du palier isotherme est importante, plus la teneur en aluminium de la couche d'intermétallique diminue. De plus, pour la durée de 3h, la teneur en aluminium de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  semble sous-stœchiométrique. La disparition de la phase  $\text{NiAl}_3$  et l'apparition de la phase  $\text{NiAl}$  peuvent être expliquées par la diffusion de l'aluminium au cours du maintien en température.

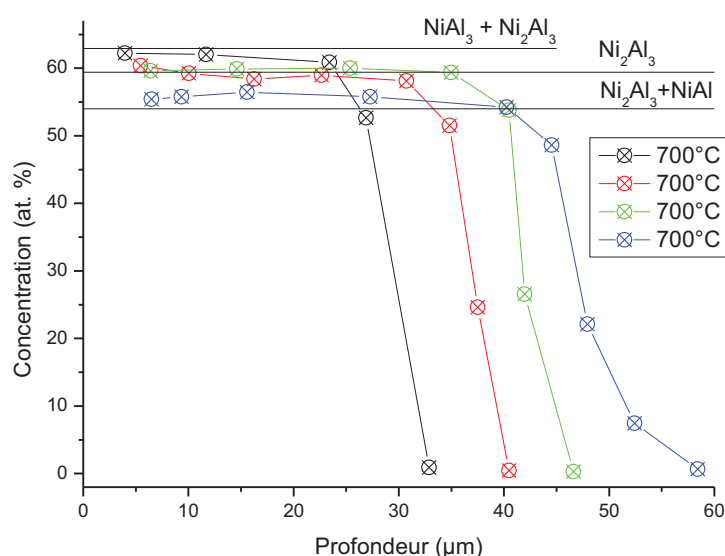


Figure III - 9 - Profils de concentration en aluminium en fonction du temps pour les échantillons traités à 700°C pour une durée de 0h, 1h, 2h, 3h

La coupe transverse de l'échantillon traité à 700°C sans maintien est présentée sur la figure III - 10. Les contrastes observés en mode BSE indiquent que la mousse présente en surface renferme des éléments métalliques tels que nickel et aluminium. De plus, deux phases sont observées dans le revêtement après le traitement à 700°C sans maintien, en accord avec les résultats DRX : une zone fine avec un contraste plus sombre, probablement l'intermétallique  $\text{NiAl}_3$  détecté en DRX, surmonte une zone plus épaisse constituée par  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . En revanche, la coupe transverse de l'échantillon traité 2h à 700°C fait apparaître en surface une mousse formée de sphères évidées, ce qui confirme les observations réalisées en surface (figure III - 7 c). La zone de diffusion présente un contraste unique, en accord avec les résultats obtenus par DRX. Comme à 650°C, de petites parties métalliques sont présentes à l'interface mousse/zone de diffusion.

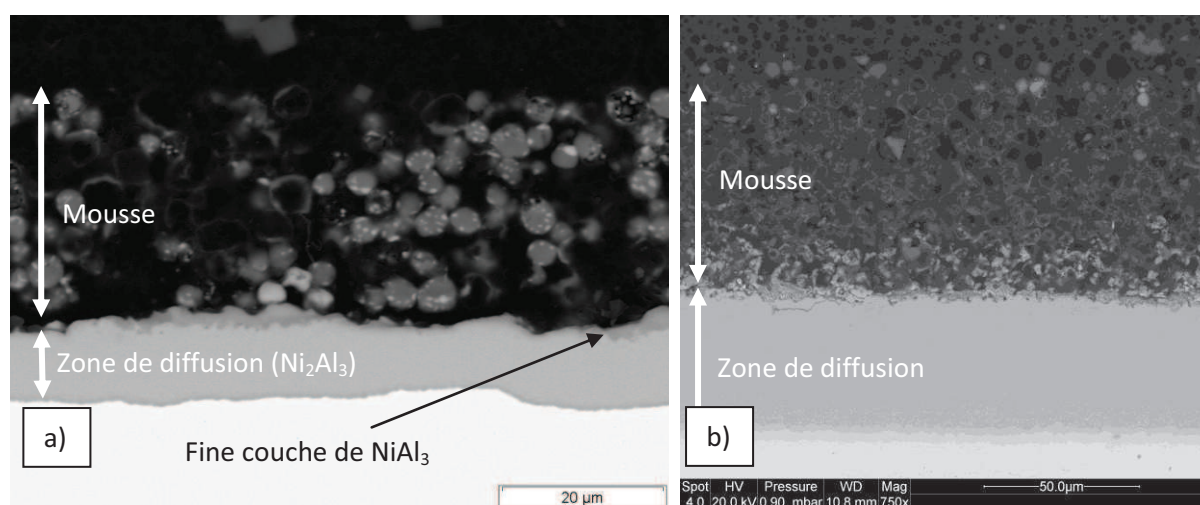


Figure III - 10 - Coupe transverse montrant la zone de diffusion et la mousse formées sur des échantillons traités à 700°C pendant : a) 0h ; b) 2h.

De plus, afin de confirmer la formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , des tests de micro-dureté ont été réalisés dans la couche de diffusion d'un échantillon traité 2h à  $700^\circ\text{C}$ , avec deux charges de 50 g et 100 g. La valeur déterminée (1060 HV) est en accord avec celles de la littérature, notamment avec les résultats de Tamarin [2] qui obtient une dureté de 1140 HV pour un composé  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  massif (61 at.% en Al proche de la concentration en Al du revêtement testé) et une dureté de 970 HV pour un revêtement développé sur du nickel pur (64 at.% en Al) plus riche en aluminium.

Les microstructures des revêtements de diffusion obtenues après traitement thermique ont été mises en évidence grâce à un très fort contraste en mode BSE. Après 2 h à  $700^\circ\text{C}$ , les grains sont environ deux fois plus gros qu'à  $650^\circ\text{C}$  (cf. Figure III - 11).

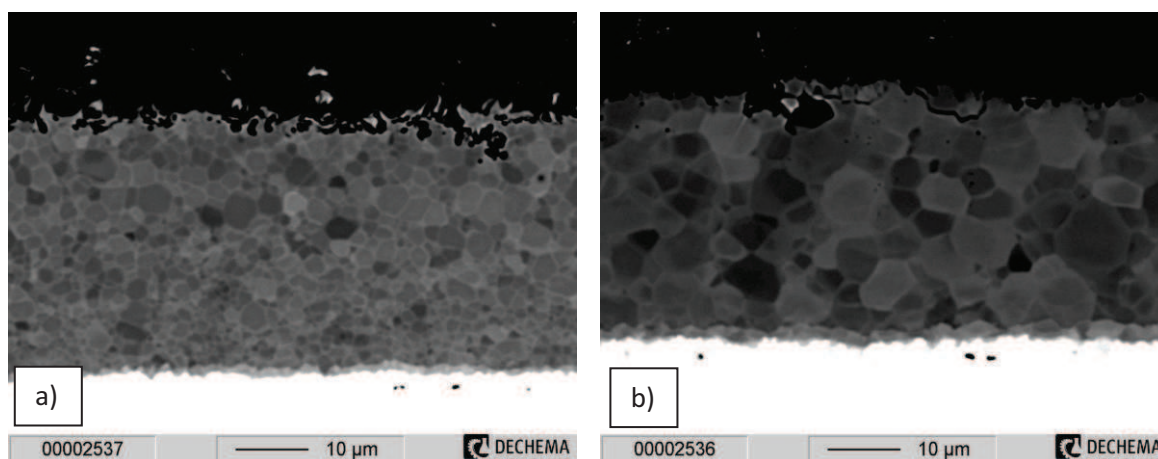


Figure III - 11 - Coupe transverse en mode BSE (fort contraste) montrant la zone de diffusion des échantillons traités 2h à : a)  $650^\circ\text{C}$  ; b)  $700^\circ\text{C}$ .

### III.1.3 Discussion

Les analyses ont montré que 1h de traitement thermique à  $650^\circ\text{C}$  était suffisant pour obtenir un revêtement de  $35\mu\text{m}$  constitué de différentes phases intermétalliques ( $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  et  $\text{NiAl}$ ) et que cette épaisseur n'évoluait pas, ou peu, pour des temps de traitement plus longs. A  $700^\circ\text{C}$ , la formation du revêtement est également très rapide mais l'épaisseur continue d'augmenter avec le temps de traitement. Il apparaît difficile de pouvoir rendre compte de la vitesse de formation des revêtements aux températures considérées uniquement par des phénomènes de diffusion à l'état solide.

En effet, en remarquant que selon le diagramme de phase Ni-Al [3],  $650^\circ\text{C}$  est une température supérieure à la température de fusion d'un eutectique Al/ $\text{NiAl}_3$  et que la température de  $700^\circ\text{C}$  est supérieure à la température de fusion de l'aluminium, il est possible d'envisager l'intervention d'une phase liquide. P. Visuttipitukul et al. rapportent la formation d'une telle phase [7] lors de la formation d'un revêtement d'aluminure pour laquelle ils mentionnent la formation en surface de l'eutectique Al/ $\text{NiAl}_3$ .

De plus, en se référant à nos travaux récents réalisés en coopération avec l'institut Dechema [8], décrivant des résultats de DSC obtenus avec des mélanges de poudres Ni/Al(2-15  $\mu\text{m}$ ) et Ni/Al-Si(20-50  $\mu\text{m}$ ), les premiers stades de l'aluminisation par barbotine du nickel pur peuvent être décrits suivant un processus en 4 étapes.

- Etape 0 – Avant la formation du revêtement, présence et disponibilité de l'aluminium pour former celui-ci.

L'aluminium présent dans la barbotine déposée en surface des substrats à aluminiser se présente sous forme de particules sphériques d'un diamètre moyen de 6  $\mu\text{m}$  avec une dispersion de 2 à 10  $\mu\text{m}$ . Les sphères sont recouvertes d'une couche d'hydroxyde d'aluminium qui, lors de la montée en température sous argon, se transforme en oxyde amorphe puis cristallise vers 550°C [1]. La pression partielle  $P(\text{O}_2)$  d'oxydation de l'aluminium étant très faible, les impuretés contenues dans le gaz (3 vpm  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 vpm  $\text{O}_2$ ) et les gaz émis lors de la décomposition du liant organique présent dans la barbotine ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CO}_2$ ) seront suffisants pour provoquer l'oxydation de l'aluminium, contribuant à la formation des coquilles d'oxyde constituant la mousse.

Les résultats des traitements thermiques à 650°C et 700°C ont conduit à émettre l'hypothèse de l'intervention de phases liquides dans le processus de formation des dépôts. En effet, même à 650°C, température inférieure à sa température de fusion, l'aluminium est susceptible de se trouver à l'état liquide comme l'ont montré Sun et al. [9] pour des particules d'aluminium de taille nanométrique. De plus, les impuretés susceptibles d'être présentes dans les particules d'aluminium peuvent aussi abaisser sa température de fusion [10]. Enfin, l'existence d'aluminium fondu à des températures inférieures à 650°C a été démontrée par DRX in situ lors du traitement thermique de particules d'aluminium (2-5  $\mu\text{m}$ ) [11].

A 650°C, la formation très rapide de la couche de diffusion semble donc en accord avec cette hypothèse. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'accompagne d'une expansion volumique d'environ 12 % ( $\rho$  passe de 2,7  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour le solide à 2,4  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour le liquide). Cette augmentation de volume peut générer au niveau de la coque d'oxyde des contraintes suffisantes pour provoquer des fissures. L'aluminium liquide peut alors traverser la coquille d'alumine et se déplacer en direction du substrat à aluminiser. Ce mécanisme a déjà été suggéré par Letvitas [12] pour des particules micrométriques similaires à celles de la présente étude (Figure III - 12).

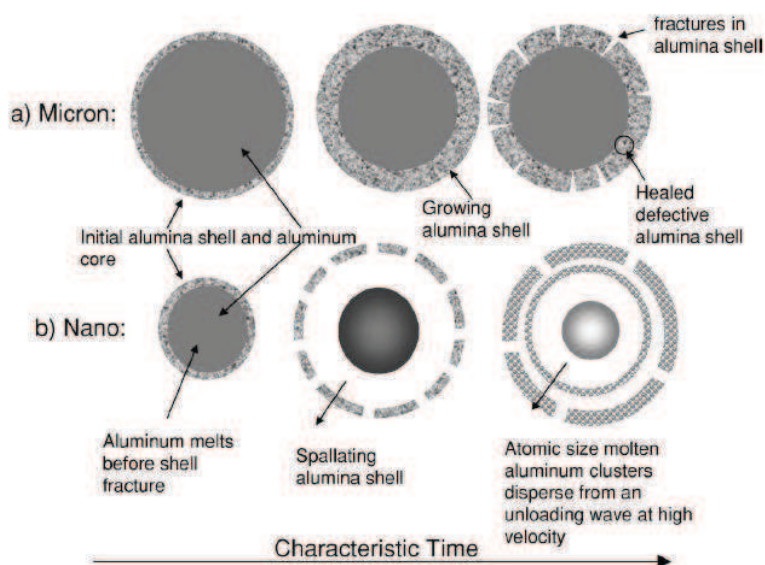


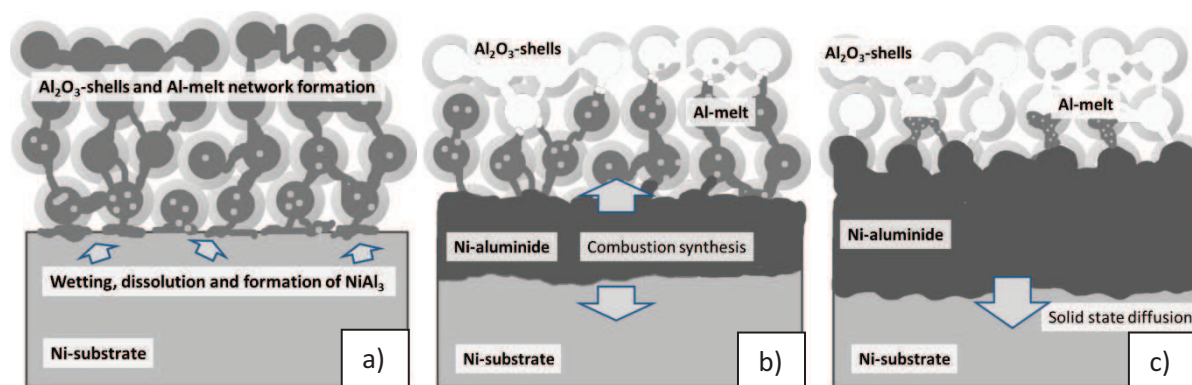
Figure III - 12 - Schéma proposé par Letvitas décrivant l'oxydation de sphères micrométriques d'aluminium. [12]

- Etape 1 – Formation du revêtement contrôlée par la dissolution (figure III - 13 a)).

Comme différents auteurs l'ont montré, le nickel se dissout rapidement dans l'aluminium liquide [5,13,14]. Par exemple, Janssen et Rieck ont montré qu'une feuille de nickel se dissout et perd 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en 6 secondes dans un bain d'aluminium liquide à 700°C. [5]. De plus, Eremenko et al. ont déterminé la quantité maximale de nickel soluble dans un bain d'aluminium en fonction de la température [15]. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III - 1.

**Tableau III - 1 - Quantité de nickel soluble dans l'aluminium liquide en fonction de la température [15]**

| Température [°C]                        | 700°C | 750°C | 800°C | 850°C | 900°C |
|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Solubilité du Ni dans Al liquide [at.%] | 10,0  | 13,5  | 19,5  | 27,0  | 31,0  |



**Figure III - 13 - Schéma proposé pour décrire la séquence d'aluminisation par barbotine [8].**

D'autres auteurs ont également confirmé la dissolution du nickel par l'aluminium liquide. Ip et al. [16] ont par exemple déposé une goutte d'aluminium liquide en surface d'un échantillon de nickel préchauffé à 400°C. Ils ont observé, comme dans notre cas, la formation des deux phases  $\text{NiAl}_3$  et  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

Lorsque de l'aluminium liquide est disponible à la surface du substrat, il mouille alors celle-ci et une dissolution de nickel par l'aluminium se produit. Lorsque la concentration en nickel atteint la valeur maximale de ce que peut contenir l'aluminium liquide à cette température [Tableau III - 1], il y a solidification de la phase  $\text{NiAl}_3$ .

Il est intéressant de noter que, sur le bord d'un échantillon traité 1 heure à 700°C, dans une zone où des particules d'aluminium se trouvaient isolées, ces particules présentent après traitement une morphologie de phases recristallisées (figure III - 14). De plus, ces particules apparaissent « incrustées » dans le substrat, ce qui indique la dissolution du nickel sous-jacent [17]. Les analyses montrent que ces particules sont formées de la phase  $\text{NiAl}_3$ . Cette hypothèse semble confirmée par la morphologie rugueuse de l'interface zone de diffusion / mousse (figure III - 10 b).

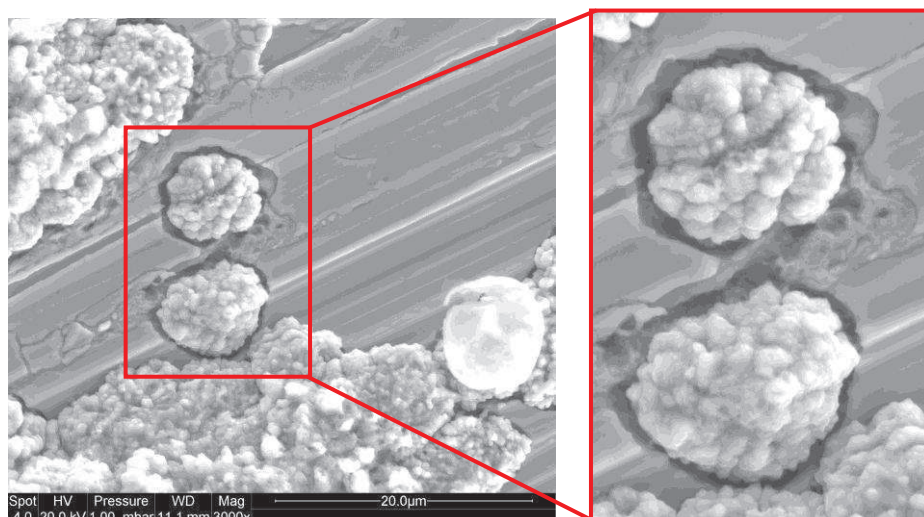


Figure III - 14 - Micrographie du bord d'un échantillon montrant la morphologie de  $\mu$ -sphères d'aluminium initialement isolées après traitement thermique (1 h de traitement à 700°C).

Ainsi, l'afflux continu d'aluminium liquide à la surface du nickel provoque des séquences de dissolution et de cristallisation successives ce qui conduit à l'étape suivante.

- Etape 2 – Formation du revêtement contrôlée par réaction auto-propagée (S.H.S) (figure III - 13 b).

La formation des phases intermétalliques étant exothermique ( $-42,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $-64,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $\text{NiAl}_3$  et  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  respectivement) [18], la température à l'interface dépôt/substrat augmente. D'autres auteurs ont aussi montré la forte exothermie de la réaction dans le cas d'empilements de feuilles d'aluminium et de nickel de l'ordre de  $100 \text{ }\mu\text{m}$  ; les températures atteintes sont supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ . Une propagation de la réaction est alors observée qui transforme la totalité de la matière présente [19].

Dans le cas présent, la présence majoritaire de l'intermétallique  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  à la fin de la réaction laisse supposer que la température doit être supérieure à  $854^\circ\text{C}$  puisque la phase  $\text{NiAl}_3$  n'est plus stable au-delà de cette température. De plus, comme la phase  $\beta\text{-NiAl}$  n'est pas identifiée, la température doit également être inférieure à  $1133^\circ\text{C}$  [3,19,20]. De surcroît, Lopez et al. ont montré que la phase  $\text{NiAl}_3$  se forme préférentiellement dans l'aluminium liquide avec des formes dendritiques et des interfaces mal définies [21]. Dans le processus considéré, la phase intermétallique  $\text{NiAl}_3$  se formerait dans la mousse ou à l'interface mousse / substrat. Les petites parties métalliques observées à cette interface pourraient résulter de cette formation, ce qui expliquerait le signal obtenu en DRX alors qu'aucune zone correspondant à  $\text{NiAl}_3$  n'a été observée au dessus de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

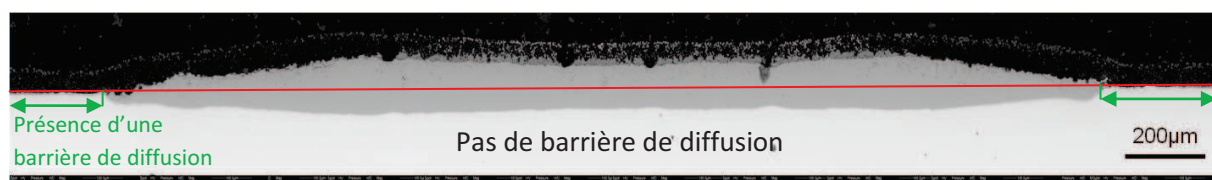
Les réactions de combustion auto-propagées sont cependant limitées par deux facteurs : la quantité d'aluminium présent et un refroidissement dû d'une part à la diffusion de chaleur dans la masse de l'échantillon et d'autre part à la température de la chambre où se produit la réaction.

- Etape 3 – Formation du revêtement contrôlée par diffusion à l'état solide (figure III - 13 c).

Si la durée du palier en température est suffisante, alors l'aluminium présent dans la barbotine est totalement consommé par les réactions des étapes précédentes pour former la couche d'intermétallique. La réaction autoentretenue s'arrête alors et laisse place à la diffusion à l'état solide qui reste cependant faible par rapport à la diffusion à l'état liquide aux températures de traitements intermédiaires (650°C et 700°C).

Aux températures considérées, c'est l'aluminium qui diffuse dans le nickel pour former la phase  $Ni_2Al_3$  comme l'ont montré Janssen and Rieck avec des expériences de marquage au tungstène. [5]. Ceci explique la faible différence trouvée entre les profils de diffusion des échantillons traités à 650°C pour différents temps (figure III - 6). L'élévation de la température augmente aussi ces phénomènes puisqu'ils sont thermiquement activés [5,22-24]. Ainsi à 700°C, la profondeur de diffusion augmente avec le temps de maintien en température tandis que la concentration atomique en aluminium de la zone diffusée diminue légèrement.

Pour déterminer les mécanismes de formation du revêtement de diffusion, il est intéressant de pouvoir localiser la surface métallique initiale du substrat. Les tests effectués en déposant un marqueur d'or sur la surface avant traitement thermique n'ayant pas donné de résultats probants, un autre essai a été réalisé en utilisant un oxyde d'élément de terres rares comme barrière de diffusion de l'aluminium [25]. Cet oxyde a été électrodéposé [25] en surface du substrat, certaines zones de l'échantillon ayant été masquées, de façon à pouvoir comparer les zones avec et sans barrière. La diffusion de l'aluminium (issu des  $\mu$ -sphères provenant du traitement Particoat) doit donc n'avoir lieu que dans les zones non revêtues par l'électrodépôt. La figure III - 15 montre une coupe de l'échantillon ainsi traité. Le dépôt d'oxyde d'élément de terres rares semble avoir parfaitement joué son rôle de barrière de diffusion puisque, là où il était présent (parties extérieures du cliché), aucune zone de diffusion n'est visible. En revanche, une zone de diffusion importante est visible au centre et il apparaît que l'interface initiale barbotine/substrat passe approximativement par le centre du revêtement. Ces résultats montrent que la formation du revêtement n'est pas seulement due à une diffusion de l'aluminium dans le substrat nickel. On peut noter que l'épaisseur de mousse visible au-dessus de la zone diffusée est équivalente à celle observée au dessus du substrat protégé.



**Figure III - 15 - Coupe transverse d'un échantillon localement recouvert d'oxyde d'élément de terres rares puis aluminisé selon Particoat (700°C, 2h). Surface initiale du substrat matérialisée par le trait rouge.**

La microstructure et la composition du revêtement résultant du processus précédemment décrit correspondent à celles d'un revêtement obtenu sur substrat nickel pur par Goward et Boone [26] par cémentation en caisse haute activité (Figure III - 16). Ces résultats sont confirmés par ceux de Thevand et al. qui ont également réalisé une aluminisation haute activité sur du nickel pur [27]. Le temps nécessaire à la réalisation d'un revêtement similaire s'avère supérieur lorsqu'il est réalisé en

phase gazeuse, ce qui tend à confirmer l'hypothèse de processus de dissolution et diffusion à l'état liquide dans le cas du « revêtement Particoat ».

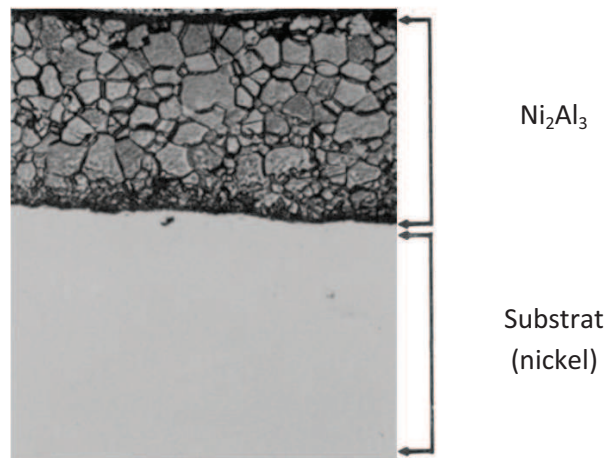


Figure III - 16 - Microstructure d'un substrat nickel aluminisé par cémentation en caisse basse température haute activité [26]

Parallèlement aux phénomènes se produisant lors de la formation de la couche d'aluminure, l'oxydation des sphères, due à la présence des composés oxydants issus de la décomposition du liant et aux impuretés du gaz, conduit à l'apparition d'une mousse formée de coquilles d'alumine. Les images en coupe transverse des figure III - 5a) et III - 10b) (2h de traitement à 650 et 700°C respectivement) mettent clairement en évidence cette structure. A ces températures, seules les alumines métastables  $\gamma$  et  $\theta$  devraient être présentes [28,29]. Des analyses par DRX ont été réalisées en incidence rasante pour exalter les signaux des phases présentes en surface. Les résultats ne permettent cependant pas de démontrer de façon indiscutable la présence d'alumines de transition. Seul un signal de très faible intensité pourrait correspondre à l'alumine  $\theta$  [30]. Le frittage de coquilles composées d'alumine n'est pas possible à des températures aussi basses [31,32]. Toutefois, la croissance simultanée d'alumine sur deux sphères en contact pourrait conduire à un frittage de ces particules [33].

### III.2 2<sup>ème</sup> étape : traitement thermique complet

Après l'étape intermédiaire du traitement thermique, les phases formant le revêtement sont fragiles et ne sont donc pas appropriées pour protéger les substrats. D'après la littérature, la phase  $\beta$ -NiAl est beaucoup plus adaptée à la protection des alliages contre l'oxydation [34]. De plus, l'alumine thermodynamiquement stable aux températures de service est l'alumine  $\alpha$ , qui n'est pas celle formée à l'issue du traitement thermique intermédiaire. Les échantillons seront donc soumis à un traitement à plus haute température afin de former l'intermétallique souhaité, via la diffusion du nickel vers l'extérieur, et favoriser la croissance d'alumine  $\alpha$ . Cette étape à haute température devrait également renforcer le frittage entre les sphères de la mousse céramique.

Compte tenu des résultats précédemment exposés, les paramètres du traitement intermédiaire ont été fixés à 700°C avec un maintien en température de 2 heures. En effet, à 700°C, le point de fusion de l'aluminium est dépassé et le passage par l'état liquide permet, comme on l'a vu, la formation

rapide d'un revêtement d'aluminure dans lequel la phase  $\text{NiAl}_3$  a totalement évolué vers  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . De plus, le frittage au sein de la mousse semble plus important qu'à  $650^\circ\text{C}$ .

Un avantage par rapport à la cémentation en caisse haute activité est que, les échantillons ne se trouvant pas dans un ciment, il est inutile de les refroidir entre l'étape intermédiaire et la deuxième étape du traitement thermique à plus haute température.

La procédure Particoat permet donc de réaliser un traitement complet en une seule étape, donc des économies de temps et d'énergie.

### III.2.1 Résultats

Après les 2h de traitement à  $700^\circ\text{C}$ , les échantillons ont été portés à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1, 2 et 3 heures. La température de  $1100^\circ\text{C}$  a été choisie pour promouvoir la diffusion du nickel et la transformation de l'alumine dans sa phase  $\alpha$ . La figure III - 17 montre le diffractogramme obtenu après 2 h à  $1100^\circ\text{C}$ . La phase métallique majoritairement formée est  $\beta\text{-NiAl}$ . L'alumine  $\alpha$  est aussi clairement identifiée. La présence en surface de la seule phase  $\alpha$  de l'alumine a été confirmée lors de l'analyse réalisée sous faible incidence ( $5^\circ$ ).

L'analyse DRX porte sur une large portion de la surface de l'échantillon et la transformation des aluminures de transition en alumine  $\alpha$  semble donc être totale. Afin d'accéder de manière plus locale à la nature des phases d'oxyde présentes, des analyses ont été effectuées par micro-spectroscopie Raman tous les  $500\ \mu\text{m}$  du centre de l'échantillon vers les bords (cf. Figure III - 18). Les résultats montrent que l'alumine  $\alpha$  est majoritaire mais que de l'alumine  $\theta$  est détectée au bord des échantillons. La présence de cette alumine de transition en fin de traitement thermique pourrait être liée à des effets de bord susceptibles de retarder sa transformation.

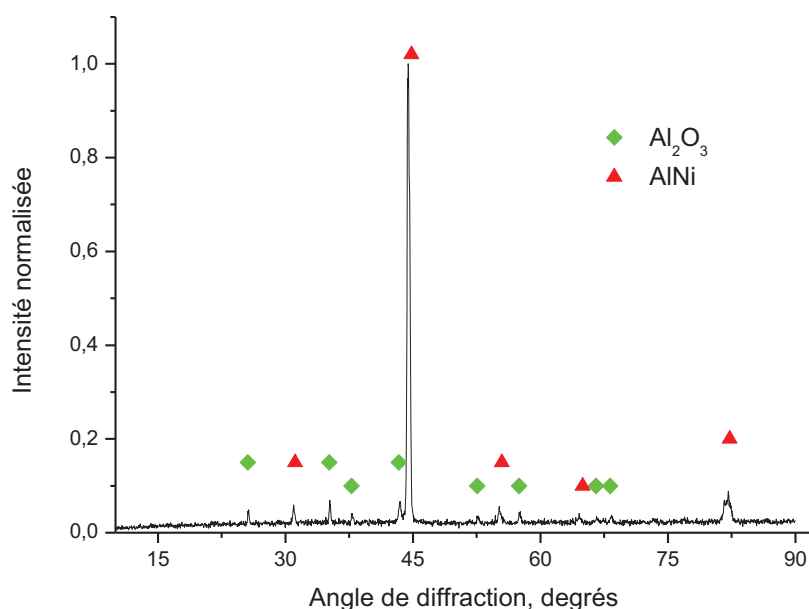


Figure III - 17 - Diffractogramme obtenu sur un échantillon après traitement thermique (2h à  $700^\circ\text{C}$  puis 2h à  $1100^\circ\text{C}$ ).

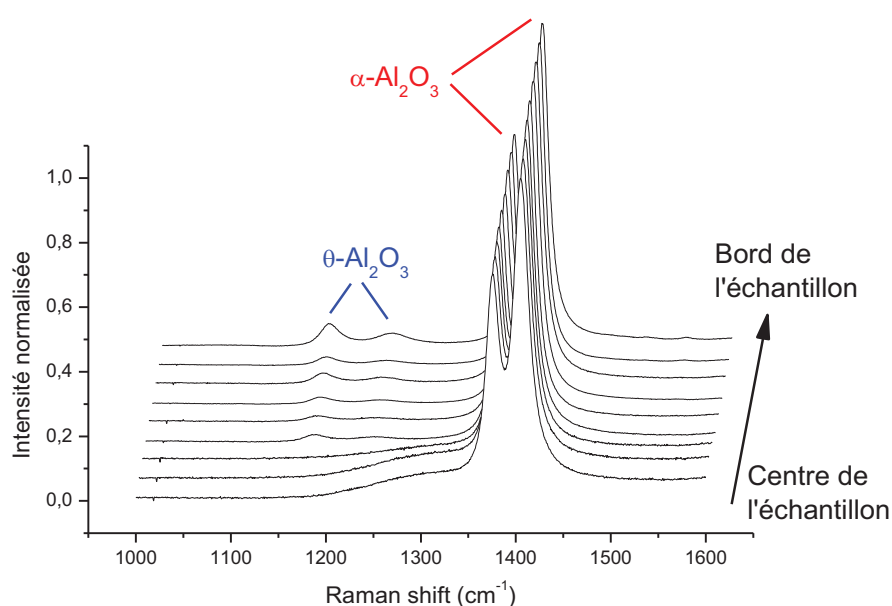


Figure III - 18 - Spectres Raman obtenus sur un échantillon après traitement thermique (2h à 700°C puis 2h à 1100°C). Le premier spectre correspond au centre de l'échantillon. Les spectres suivants sont acquis tous les 500  $\mu\text{m}$  en direction du bord.

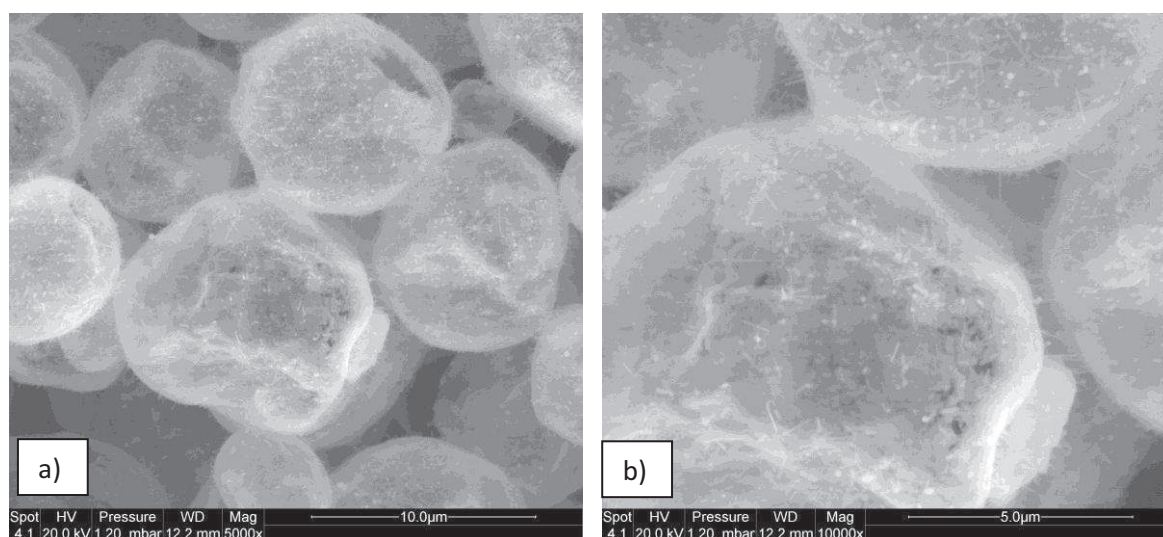


Figure III - 19 – Images MEB du centre d'un échantillon après traitement (2h à 700°C puis 2h à 1100°C) à différents grossissements : a) moyen et b) fort.

L'observation de la mousse après traitement thermique (2 h à 700°C puis 2 h à 1100°C) (figure III - 19) montre que le frittage entre les sphères s'est poursuivi (figure III - 19 b). Des « whiskers », caractéristiques de la morphologie d'une alumine  $\theta$  [35], sont visibles à la surface des sphères. Les analyses DRX et Raman ayant montré que seule l'alumine  $\alpha$  est présente au centre de l'échantillon, ces whiskers correspondent donc soit à de l'alumine  $\theta$ , en quantité trop faible pour être détectée, soit plus probablement à de l'alumine résultant de la transformation  $\theta \rightarrow \alpha$ , la morphologie initiale de l'alumine  $\theta$  ayant été conservée [36].

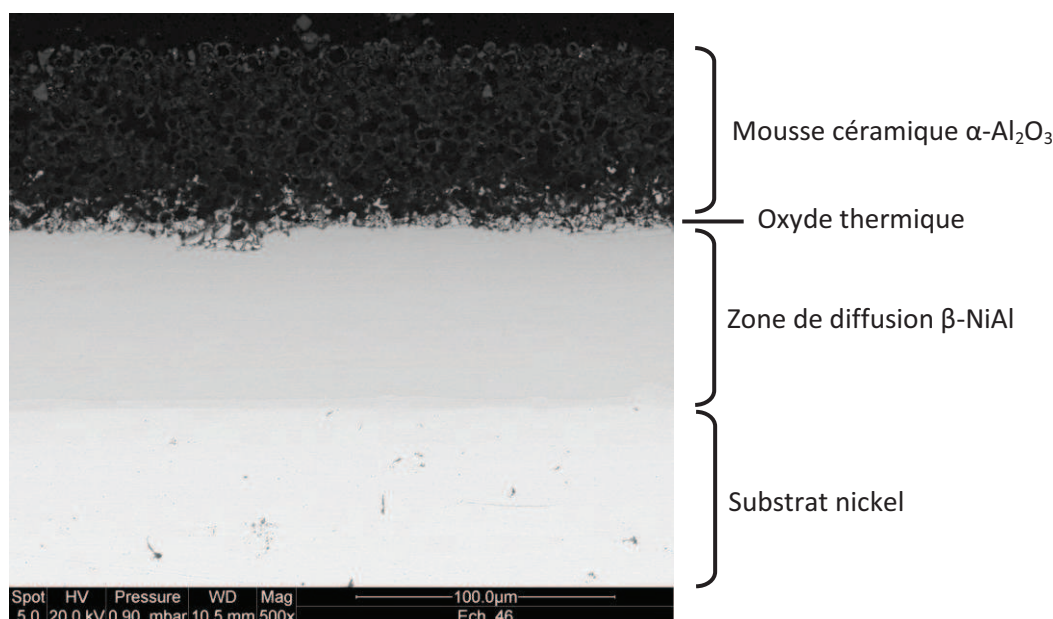


Figure III - 20 - Coupe transverse montrant la zone de diffusion et la mousse sur un échantillon après traitement thermique (2h à 700°C puis 2h à 1100°C).

L'observation en coupe transverse du même échantillon (figure III - 20) montre la structure de la couche duplexe obtenue : une mousse céramique constituée de sphères creuses, résultant de la transformation des sphères d'aluminium qui se sont vidées et oxydées, surmonte une couche de diffusion homogène constituée de  $\beta$ -NiAl. De nombreuses « parties métalliques » sont visibles à l'interface mousse/zone de diffusion, provenant vraisemblablement de la réaction entre le nickel et l'aluminium liquide lors de l'étape précédente. Comme pour les températures de l'étape intermédiaire et les durées les plus longues (supérieures à 2h), la transformation des intermétalliques en  $\beta$ -NiAl semble complète puisqu'il s'agit de la seule phase intermétallique détectée.

Le front de diffusion à l'interface zone additive/substrat est clairement défini et est très localisé. Les différences de contraste mettent en évidence une fine zone de composition différente, qui pourrait correspondre à une stœchiométrie de type  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al d'après les analyses EDS.

La microscopie optique (Figure III - 21) montre que la largeur des grains du revêtement est comprise entre 25 et 60  $\mu\text{m}$  pour une hauteur d'environ 80  $\mu\text{m}$ , soit la quasi totalité de l'épaisseur du revêtement.

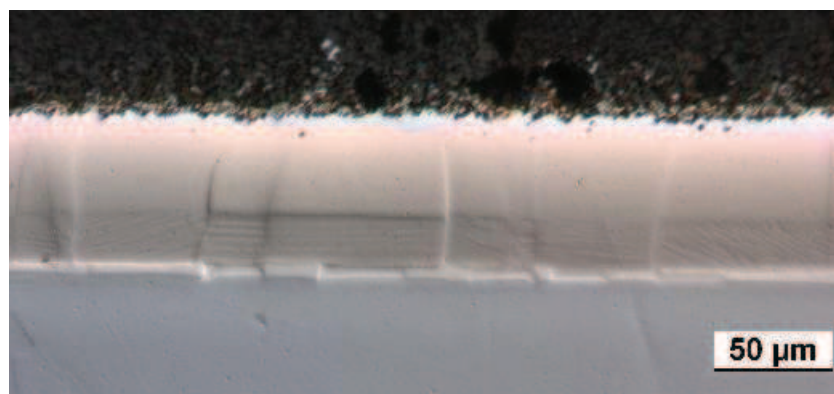


Figure III - 21 - Coupe transverse montrant la microstructure de la zone de diffusion d'un échantillon après traitement thermique (2h à 700°C puis 2h à 1100°C).

Les profils de diffusion, établis à partir de pointés EDS, sont présentés sur la figure III - 22 pour toutes les durées de maintien en température. Pour un maintien de 1h (courbe rouge), la teneur en aluminium est particulièrement élevée (56 at.%) dans la partie externe de la zone additive et chute brutalement à une profondeur de 55  $\mu\text{m}$ , au niveau de l'interface zone additive/substrat. Après 2h ou 3 h en température, la concentration en aluminium a diminué à la surface (environ 50 at.%). Plus la durée du traitement est longue, moins l'interface entre la zone additive et le substrat est marquée. La profondeur de diffusion de l'aluminium augmente également avec le temps de traitement. A une distance de 10  $\mu\text{m}$  de la surface, la teneur en aluminium est de 50 at.%, 45 at.% et 35 at.%, pour un maintien de 1, 2 et 3 h respectivement.

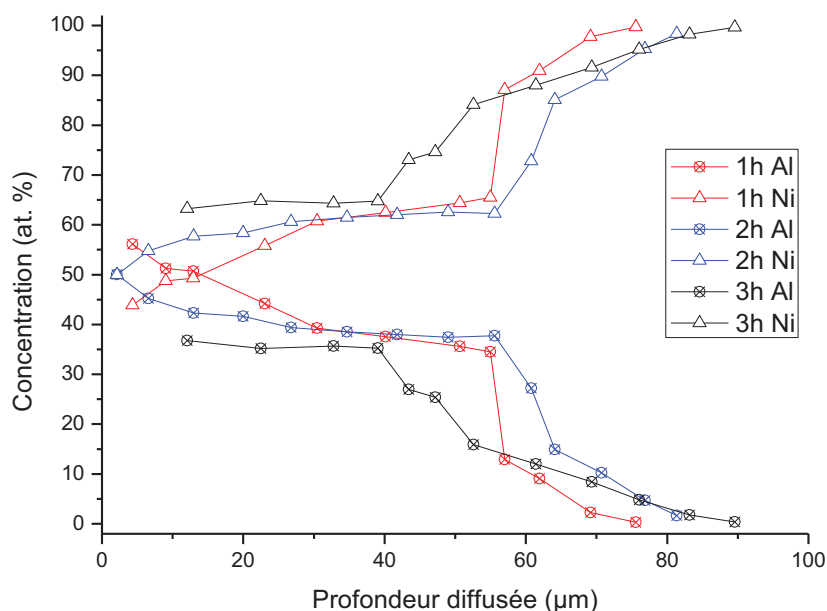
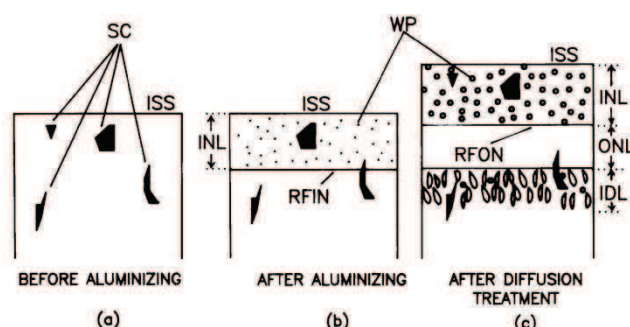


Figure III - 22 - Profils de concentration en aluminium et en nickel en fonction du temps pour les échantillons traités 2h à 700°C puis à 1100°C pendant 1h, 2h ou 3h.

### III.2.2 Discussion

Comme pour l'aluminisation haute activité, la température de la seconde étape doit être assez élevée pour favoriser la diffusion de nickel vers l'extérieur et c'est effectivement le cas à 1100°C [37]. Goward et Boone ont par exemple choisi un traitement de 4 heures à 1080°C pour leur étude sur substrat nickel pur [26].

Pichoir a proposé une description du processus d'aluminisation haute activité en deux étapes. La figure III - 23 montre tout d'abord un enrichissement de l'alliage en aluminium puis, dans un second temps, une diffusion du nickel vers l'extérieur conduisant à la formation d'une couche de  $\beta$ -NiAl [38]. Les carbures initialement présents dans le substrat mettent en évidence le sens de croissance des couches. Dans le cas du nickel pur, aucun carbure n'est formé. Toutefois, la similarité de morphologie et de composition après la première phase d'aluminisation laisse augurer une diffusion externe du nickel identique à celle observée dans le cas d'une aluminisation haute activité en deux étapes. En l'absence de précipités (carbures, ou éléments alliage), les deux sous-couches s'estompent par diffusion de Ni vers l'extérieur et d'Al vers l'intérieur donnant lieu aux gros grains observés. Ceci ne sera pas le cas dans l'aluminisation des superalliages (Chapitre IV) qui présenteront dans la plupart des cas deux sous-couches au sein du revêtement de diffusion.



|      |                            |                                      |
|------|----------------------------|--------------------------------------|
| ISS  | Initial substrate surface  | Surface initiale du substrat         |
| INL  | Inwardly grown NiAl layer  | Croissance interne de la couche NiAl |
| ONL  | Outwardly grown NiAl layer | Croissance externe de la couche NiAl |
| RFIN | Reaction front of INL      | Front de réaction de INL             |
| RFON | Reaction front of ONL      | Front de réaction de ONL             |
| IDL  | Interdiffusion layer       | Zone d'interdiffusion                |
| SC   | Substrate carbides         | Carbures provenant du substrat       |
| WP   | W-precipitate              | Précipités de tungstène              |

Figure III - 23 - Schéma présentant les mécanismes d'aluminisation par cémentation en caisse pour un revêtement haute activité basse température suivi d'un traitement thermique de diffusion [38,39].

Par ailleurs, la formation d'une zone importante d'interdiffusion, composée de NiAl et d'une fine couche de  $\text{NiAl}_3$ , a déjà été observée par Janssen and Rieck avec un couple de diffusion  $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Ni}$  pour une durée de 32h à 1000°C [5]. Dans le cas présent, la durée de traitement, comprise entre 1h et 3 h, et la température plus importante (1100°C) conduisent cependant à un résultat très similaire.

Afin de vérifier qu'il n'y a plus d'apport d'aluminium provenant de la mousse, les aires sous les courbes de concentration en aluminium ont été intégrées pour le traitement de 2h à 700°C et celui de 2h à 700°C plus 2h à 1100°C. Les valeurs obtenues sont très proches avec 2530 at.%. $\mu\text{m}$  pour le premier traitement et 2630 at.%. $\mu\text{m}$  pour le second, ce qui confirme que la mousse ne fournit plus d'aluminium au cours de la seconde partie du traitement thermique.

La mousse céramique (partie extérieure du revêtement) est majoritairement formée d'alumine  $\alpha$ . La coupe transverse (figure III - 20) montre un bon frittage entre les sphères la constituant et une bonne adhérence au substrat car aucun détachement n'est observé lors de toutes les étapes de préparation métallographique (enrobage, polissage grossier et fin). Les parties métalliques qui étaient présentes lors de la première étape sont toujours visibles.

Par ailleurs, les analyses par spectroscopie Raman montrent également la présence d'alumine  $\theta$  sur les bords de l'échantillon. Ces zones peuvent avoir été moins bien aluminisées ou encore un contact insuffisant entre la mousse et le substrat peut induire un comportement différent. Le temps nécessaire à une transformation complète des alumines de transition en alumine alpha est de l'ordre de 28h à 1100°C selon des résultats obtenus par Garriga et al. sur des échantillons  $\beta$ -NiAl massifs [29] (figure III - 24). Pour les durées de cette étude (comprises entre 1 et 3 heures), la transformation devrait être partielle (cf. intervalle tracé en rouge sur la figure III - 24) comme reporté par Doychak et al. qui observent la formation exclusive d'une alumine  $\theta$  après 1h d'oxydation à 1100°C d'un substrat  $\beta$ -NiAl [40]. Ainsi, les deux types d'alumines devraient être présents dans notre cas. Un autre facteur à prendre en compte est la faible pression partielle d'oxygène qui favorise la formation d'alumine alpha, la plus stable thermodynamiquement [41].

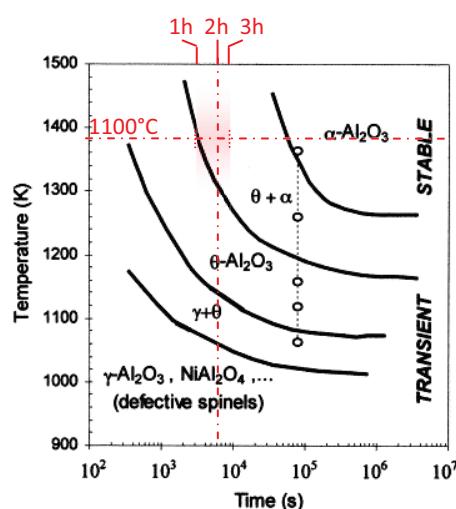


Figure III - 24 – Domaine d'existence des différentes phases d'alumine en fonction du temps et de la température [29].

La taille et la forme sphérique des particules jouent également un rôle important. Des études DRX réalisées in situ lors de l'oxydation de microsphères d'aluminium (2-5 $\mu$ m) montrent une transformation totale en alumine  $\alpha$  à 1100°C. [42,43]. Ces divers résultats justifient la présence unique d'alumine  $\alpha$  sur nos échantillons.

### III.3 Conclusions

Le travail précédemment exposé a porté sur la formation, à partir d'une barbotine, de revêtements par application d'un traitement thermique adapté. Les revêtements obtenus correspondent au concept « Particoat » : un seul traitement thermique suffit à élaborer une couche de diffusion formée d'un intermétallique  $\beta$ -NiAl recouverte d'un oxyde thermique et d'une couche de mousse céramique.

Le traitement thermique comporte deux étapes :

- Une étape à température intermédiaire.

Le mécanisme de formation du revêtement à la température intermédiaire a été clairement identifié. L'enrichissement du substrat en Al implique l'apparition transitoire d'une phase liquide. Une réaction spontanée se produit alors entre le nickel et l'aluminium liquide et provoque la formation d'une zone majoritairement composée de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , qui solidifie. La diffusion d'aluminium a ensuite lieu à l'état solide. La température étant relativement basse, cette diffusion s'effectue lentement et il y a peu de différences entre les zones aluminisées quel que soit le temps de maintien en température, en particulier à 650°C. Cette période de maintien en température permet toutefois la transformation de la phase  $\text{NiAl}_3$  initialement présente en  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

Les conditions finalement retenues pour cette étape sont une température de 700°C avec un maintien de 2h.

- Une étape à température élevée.

Une fois la surface de l'échantillon enrichie en aluminium, une étape à plus haute température est nécessaire pour transformer la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  obtenue en  $\beta$ -NiAl, phase recherchée pour une protection efficace à haute température. Cette étape est réalisée à 1100°C, température qui favorise la diffusion majoritaire du nickel vers l'extérieur. Une telle température permet aussi d'améliorer le frittage des sphères constituant la mousse céramique. Enfin, elle induit la transformation des alumines de transition en alumine alpha. Un palier de 2h à 1100°C suffit à former une zone intermétallique avec des concentrations relativement constantes.

Le traitement thermique appliqué (700°C/2h + 1100°C/2h sous Ar (g)) conduit à un revêtement similaire à celui obtenu par un procédé haute activité basse température mais comportant en surface une couche supplémentaire constituée d'une mousse céramique.

Le traitement thermique mis au point dans ce chapitre servira de fondement pour aluminiser des substrats aéronautiques plus complexes (superalliages base nickel, cf. chapitre IV). La résistance à l'oxydation isotherme et cyclique des revêtements obtenus sur nickel pur sera évaluée et comparée à celle de revêtements obtenus par cémentation en caisse haute activité (cf. chapitre V).

## Bibliographie

- [1] B. Rannou, F. Velasco, S. Guzman, V. Kolarik, F. Pedraza, *Materials Chemistry and Physics* 134, n°1 (2012) 360-365.
- [2] Y.A. Tamarin, *Protective Coatings for Turbine Blades* (2002) ASM International quoted from *Moscow Machinostroenic* (1978) 133.
- [3] H. Okamoto, *Journal of Equilibria and diffusion*, Vol 25 No.4 (2004) 394.
- [4] L.S. Castleman, L.L. Seigle, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 209 (1957) 1173.
- [5] M.M.P. Janssen, G.D. Rieck, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239 (1967) 1372.
- [6] L. Celko, L. Klakurkova, J. Svejcaar, *Defect and Diffusion Forum* 297-301 (2010) 771.
- [7] P. Visuttitipukul, N. Limvanutpong, N. Yongvanich, P. Srichronchai and P. Wangyao, *Chiang Mau J. Sci.* 36(3) (2009) 331-339.
- [8] M.G. Galetz, X. Montero, M. Mollard, M. Günthner, F. Pedraza, M. Schütze, *Dissolution and diffusion processes in the initial stages of slurry aluminization of nickel*, *Intermetallics*, (2012) soumis.
- [9] J. Sun, S.L. Simon, *Thermochimica Acta* 463 (2007) 32-40.
- [10] B. Rufino, F. Boulc'h, M.-V. Coulet, G. Lacroix, R. Denoyel, *Acta Mater.* 55 (2007) 2815.
- [11] V. Kolarik, M.M. Juez-Lorenzo, H. Fietzek, *Mater. Sci. Forum* 696 (2011) 290.
- [12] V.I. Letvitas, B.W. Asay, S.F. Son, M. Pantoya, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 071909 1-3.
- [13] M. Yan, Z. Fan, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 285-295.
- [14] J.F. Zhao, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir, *Acta Materialia*, 55-16 (2007) 5592-5600.
- [15] V.N. Eremenko, Y. Natanzon, and V.P. Titov, *Materials Science*, 14 (1978) 579-584.
- [16] S.W. Ip, R. Sridhar, J.M. Toguri, T.F. Stephenson, A.E.M. Warner, *Materials Science and Engineering A244* (1998) 31-38.
- [17] G. Bonnet, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, F. Pedraza, X. Montero, M. Galetz, M. Schütze, *Defect and Diffusion Forum*, 323-235 (2012) 381-386.
- [18] K. Rzyman, Z. Moser, *Progress in Materials Science*, 49 (2004) 581-606.
- [19] P. Zhu, J.C.M. Li, C.T. Liu, *Materials Science and Engineering A*, 239-240 (1997) 532-539.
- [20] P. Zhu, J.C.M. Li, C.T. Liu, *Materials Science and Engineering A329-331* (2004) 57-68.
- [21] G.A Lopez, S. Sommadossi, W. Gust and E.J. Mittemeijer, *Interface Science* 10 (2002) 13-19.
- [22] Y. Du, Y.A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y.L He, F.-Y. Xie, *Materials Science and Engineering: A*, 363 1-2 (2003) 140-151.
- [23] J.-M. Brossard, *Influence d'un film PVD d'aluminium sur le comportement à haute température d'un alliage Ni-Cr. Effet de l'introduction d'élément réactif*, thèse de doctorat, Université de La Rochelle, Novembre 2004.
- [24] J.-M. Brossard, B. Panicaud, J. Balmain, G. Bonnet, *Acta Materialia* 55 (2007) 6586.
- [25] B. Bouchaud, *Electrosynthèse de nouveaux revêtements à base d'élément de terres rares destinés à accroître la durabilité à hautes températures des matériaux des turbines*, thèse de doctorat, Université de La Rochelle, France (2009).
- [26] G.W. Goward, D.H. Boone, *Oxidation of Metals*, Vol. 3, No.5 (1971) 475.
- [27] A. Thevand, S. Poize, J.-P. Crousier, R. Streiff, *Journal of Materials Science*. 16 (1981) 2467.
- [28] N.N. Sirota, G.N. Shokhina, *Kristall und Technik* 9 (1974) 913.
- [29] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker, *International Journal of Inorganic Materials* 1 (1999) 325.
- [30] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 700-705.

- [31] T.S. Yeh, M.D. Sacks, *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988) 841.
- [32] S.J. Wu, L.C. De Jonghe, *Journal of American Society* 79 (1996) 2207.
- [33] R.K. Hart, J.K. Maurin, *Surface Science* 20 (1970) 285.
- [34] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science (1988).
- [35] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials at High Temperature* 17 (2000) 59-70.
- [36] F.J. Pérez, F. Pedraza, M.P. Hierro, J. Balmain, G. Bonnet, *Oxidation of Metals* 58 (2002) 563-588.
- [37] S. Shankar, L. L. Seigle, *Metallurgical Transactions A*, 9 (1978) 1467-1476.
- [38] R. Pichoir: in *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion*, D.R. Holmes and A. Rahmel, eds., Applied Science Publishers, London, 1978, pp. 271.
- [39] D.K. Das, V. Singh and S.V. Joshi, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29A (1998) 2173.
- [40] J. Doychak, J.L. Smialek and T.E. Mitchell, *Metallurgical Transactions A20* (1989) 499-518.
- [41] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, fifth edition Pergamon, Press Oxford (1979).
- [42] N.Eisenreich, H. Fietzek, M. Juez-Lorenzo, V. Kolarik, V Weiser, A Koleczko, *Materials at High Temperature* 22(3-4) (2005) 329-333.
- [43] V. Kolarik, M. Juez-Lorenzo, H. Fietzek, *Materials Science Forum*, 696 (2011) 290-295.



## Chapitre IV - Formation des revêtements sur substrats industriels : superalliages base nickel.

Ce chapitre se propose de compléter l'étude de la formation des revêtements type Particoat en appliquant le procédé d'aluminisation à des substrats industriels. Des superalliages base nickel sont revêtus par la barbotine selon la procédure précédemment établie puis sont soumis à un traitement thermique similaire à celui décrit dans le chapitre précédent (700°C / 2 h + 1100°C 2 h). Un intérêt particulier est accordé à l'étape intermédiaire effectuée à 700°C afin de mieux comprendre les mécanismes intervenant lors de la formation du revêtement, i.e. celle de la mousse céramique et celle de la zone enrichie en aluminium. L'évolution des phases se produisant pendant la deuxième étape du traitement thermique (réalisée à 1100°C) est ensuite analysée, (composition et structure finale des revêtements).

|          |                                                                          |    |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| IV.1     | Traitement thermique à la température intermédiaire de 700°C. ....       | 69 |
| IV.1.1   | Résultats.....                                                           | 69 |
| IV.1.1.1 | Traitement à 700°C et temps de maintien nul.....                         | 69 |
| IV.1.1.2 | Traitement à 700°C et maintien de 2h.....                                | 73 |
| IV.1.2   | Discussion.....                                                          | 77 |
| IV.2     | Traitement thermique complet (2 heures à 700°C + 2 heures à 1100°C)..... | 79 |
| IV.2.1   | Résultats.....                                                           | 79 |
| IV.2.2   | Discussion.....                                                          | 85 |
| IV.3     | Conclusions.....                                                         | 87 |
|          | Bibliographie.....                                                       | 88 |

Après avoir mis au point un traitement thermique permettant de réaliser sur un substrat nickel pur un revêtement selon le concept Particoat, la procédure établie a été appliquée à des superalliages base nickel. Comme dans le cas du nickel pur, les deux étapes intervenant aux températures intermédiaire (700°C) et finale (1100°C) seront étudiées. De plus, afin de déterminer l'influence de la structure et de la composition des superalliages sur la formation des revêtements, trois substrats ont été utilisés au cours de l'étude (figure IV - 1). On comparera deux monocristaux différant par leurs compositions chimiques (en particulier par leurs teneurs en chrome), i.e. René N5 et PWA 1483, et deux superalliages de compositions chimiques proches (sauf en ce qui concerne le titane, élément présent en faible quantité (< 1at.%) dans le CM-247) mais présentant deux microstructures différentes (solidification directionnelle -à plusieurs grains- et monocristal), i.e. CM-247 et René N5.

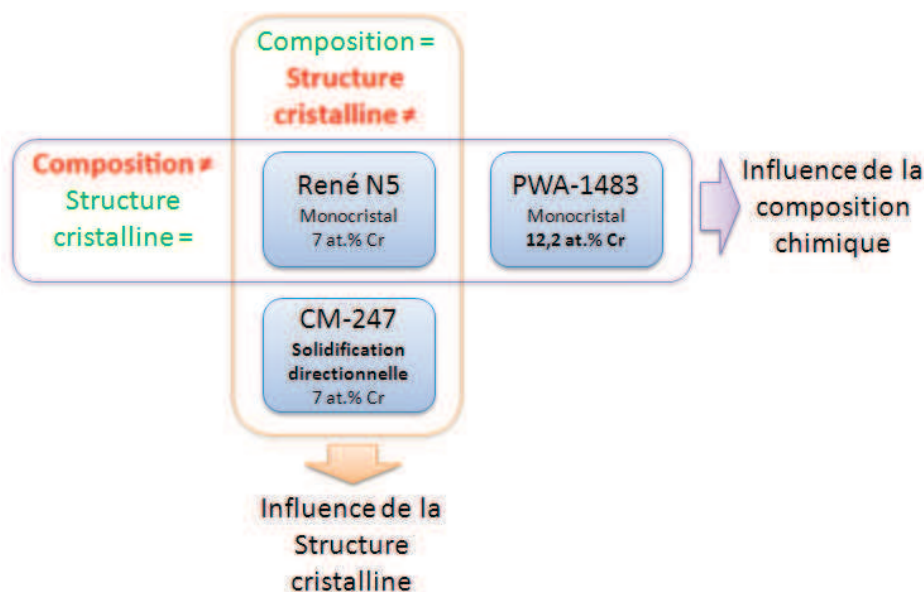


Figure IV - 1 - Présentation des superalliages et de leurs différences.

## IV.1 Traitement thermique à la température intermédiaire de 700°C.

Lors de l'étude sur le substrat modèle nickel, une température intermédiaire de 700°C a été retenue pour différents temps de maintien. Sur les échantillons en superalliage base nickel, pour cette même température, seuls les temps de maintien nuls et deux heures ont été étudiés.

### IV.1.1 Résultats

Afin de s'affranchir du paramètre masse d'aluminium déposée, tous les échantillons ont été revêtus avec une quantité similaire de barbotine. Les masses déposées peuvent varier de 9,1 à 9,5 mg.cm<sup>-2</sup> en raison du procédé de projection utilisé (présenté dans le chapitre II).

#### IV.1.1.1 Traitement à 700°C et temps de maintien nul.

Ce traitement correspond à une montée en température à 5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 700°C, suivie d'un refroidissement rapide avec une vitesse proche de 50°C.min<sup>-1</sup> au moins jusqu'à 350°C, température à partir de laquelle un ralentissement du refroidissement est observé en raison de l'inertie du four. Comme dans le cas du nickel pur (cf. chapitre III), les analyses par DRX montrent la formation majoritaire d'intermétallique Ni<sub>x</sub>Al<sub>y</sub> riche en aluminium ainsi que la présence de la phase Al. Les

résultats de ces analyses sont présentés sur figure IV - 2 pour les trois substrats concernés. Les diffractogrammes comportent un grand nombre de pics. De plus, les signaux obtenus sont très bruités. Quel que soit le superalliage, la phase  $\text{NiAl}_3$  (JCPDS 00-002-0416) est indéniablement présente puisqu'elle permet d'indexer un grand nombre de pics. La phase Al est également identifiée avec une intensité qui semble plus faible que dans le cas du nickel pur, en particulier pour le substrat René N5.

Les diffractogrammes comportent toutefois des pics qui n'ont pu être attribués (marqués par des points d'interrogation). Ces pics ne correspondent pas aux phases intermétalliques Ni/Al attendues d'après les analyses DRX réalisées sur nickel pur. Ces pics pourraient correspondre à des alumines de transition ou encore à des composés métalliques ou intermétalliques formés par les éléments d'alliage eux-mêmes, ou résultant de réactions avec l'aluminium, comme des aluminures de chrome par exemple.

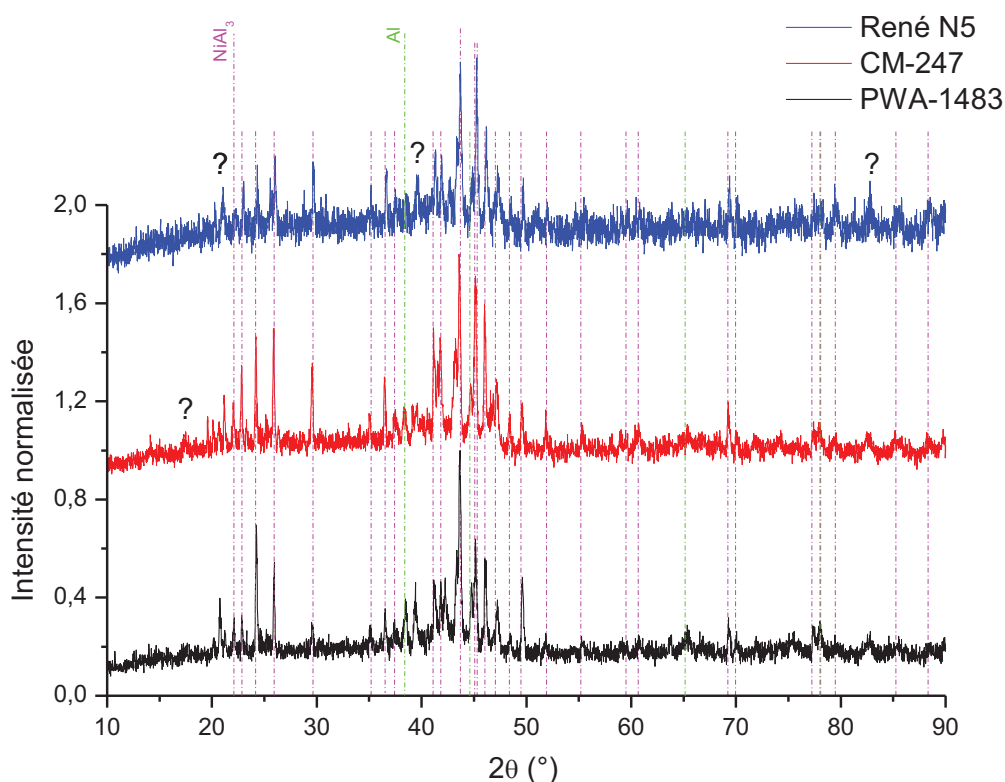


Figure IV - 2 - Diffractogrammes obtenus suite à un traitement thermique de 0h à 700°C pour différents substrats : René N5 (courbe bleue) ; CM-247 (courbe rouge) ; PWA-1483 (courbe noire)

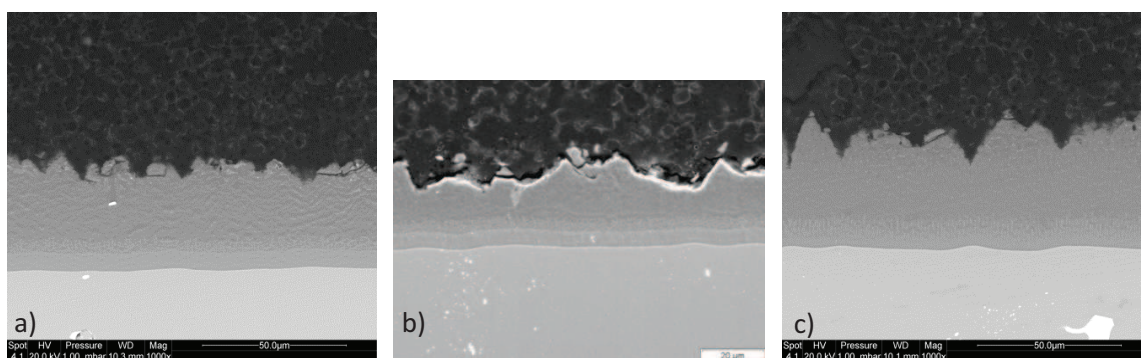
L'analyse en coupe transverse des échantillons doit permettre de préciser la nature de la phase intermétallique formée et de vérifier si, après traitement thermique, les sphères contiennent encore ou non de l'aluminium. Ces coupes transverses sont présentées sur la figure IV - 3. Pour les trois superalliages, les sphères constituant la mousse céramique (partie externe des revêtements) semblent effectivement creuses. On peut également noter que l'interface entre la mousse et le substrat sous-jacent est très irrégulière, ce qui tend à confirmer la formation intermédiaire d'une phase liquide déjà observée sur le Ni pur (chapitre III et [1]). Concernant la zone additive, on peut distinguer deux parties : une partie supérieure qui semble composée de plusieurs phases (cf. différences de contraste et présence de « vagues ») et une partie inférieure d'aspect plus homogène.

Les épaisseurs totales et partielles (mousse et couche de diffusion) sont données dans le tableau IV - 1 :

**Tableau IV-1 : Epaisseur des différentes zones des revêtements formés à 700°C selon la durée et le type de substrat**

| Substrat             | Epaisseur à 700°C / 0h |        |                   |                            | Epaisseur à 700°C / 2h |        |                   |                            |
|----------------------|------------------------|--------|-------------------|----------------------------|------------------------|--------|-------------------|----------------------------|
|                      | Totale                 | Mousse | Zone de diffusion | Mousse / Zone de diffusion | Totale                 | Mousse | Zone de diffusion | Mousse / Zone de diffusion |
| <b>René N5 (SX)</b>  | 99 µm                  | 64 µm  | 35 µm             | 1,8                        | 76 µm                  | 47 µm  | 31 µm             | 1,5                        |
| <b>CM-247 (DS)</b>   | 73 µm                  | 47 µm  | 26 µm             | 1,8                        | 97 µm                  | 56 µm  | 40 µm             | 1,4                        |
| <b>PWA-1483 (SX)</b> | 89 µm                  | 57 µm  | 33 µm             | 1,75                       | 91 µm                  | 56 µm  | 35 µm             | 1,6                        |

Les épaisseurs totales des revêtements varient entre 99 et 73 µm (en fonction des substrats). Cette variation dépend probablement de la quantité de barbotine déposée avant le traitement thermique. En effet, les épaisseurs de la zone de diffusion et de la mousse varient aussi en fonction du substrat. Cependant le rapport « mousse/zone de diffusion » reste constant quel que soit le superalliage utilisé. A ce stade, l'épaisseur de la zone de diffusion semble directement liée à l'épaisseur du dépôt de barbotine.



**Figure IV - 3 - Micrographies MEB (mode BSE) montrant la zone additive et la mousse formées des revêtements suite à traitement thermique à 700°C (0h) sans maintien sur : a) René N5 ; b) CM-247 ; c) PWA-1483.**

La figure IV - 4 présente les profils de concentration obtenus par EDS pour les principaux éléments des revêtements (Al, Ni et Cr). Ces éléments sont en effet ceux présents en plus grande quantité (Ni et Al) ou ceux susceptibles de jouer un rôle important (Cr) [2]. Aucun enrichissement n'est observé pour les autres éléments d'alliage. En effet, leurs concentrations sont plus faibles dans la zone additive que dans le substrat.

La concentration en aluminium évolue de manière similaire sur tous les alliages (figure IV - 4a)). Sa valeur moyenne est de 75 at.% dans la partie externe des zones additives, valeur supérieure à celle déterminée dans le cas du nickel pur après un traitement thermique identique (environ 60 at.%, cf. chapitre III). De plus, la transition entre la partie très riche en aluminium et le substrat se produit de

façon moins abrupte que pour le nickel pur : la concentration diminue lentement jusqu'à une valeur de 60 at.% puis chute brutalement pour atteindre la valeur nominale du substrat. La composition de la phase intermétallique est 82 at.% Al et 18 at.% Ni lorsque seuls ces deux éléments sont pris en compte, ce qui correspondrait à la composition de l'eutectique Al+Al<sub>3</sub>Ni selon le diagramme binaire Al-Ni à la température ambiante [3].

La figure IV - 4c) donne les profils de concentration atomique en chrome en fonction de la profondeur. Pour les substrats René N5 et CM-247 dont les teneurs en Cr sont voisines, les profils sont semblables. Le revêtement obtenu sur CM-247 est un peu moins épais, la quantité de barbotine, et donc d'aluminium, déposée étant probablement plus faible. Pour le substrat PWA-1483, la teneur en chrome est plus importante et le profil est plus irrégulier. Pour cette partie du traitement thermique, la différence des teneurs en chrome semble n'avoir que peu d'impact sur la formation du revêtement. En effet, le rapport « mousse/zone de diffusion » semble indiquer que la structure cristalline n'a pas d'incidence majeure à ce stade du traitement thermique. Ce rapport est en effet constant et la diffusion n'apparaît pas plus importante sur le substrat poly-cristallin (CM-247).

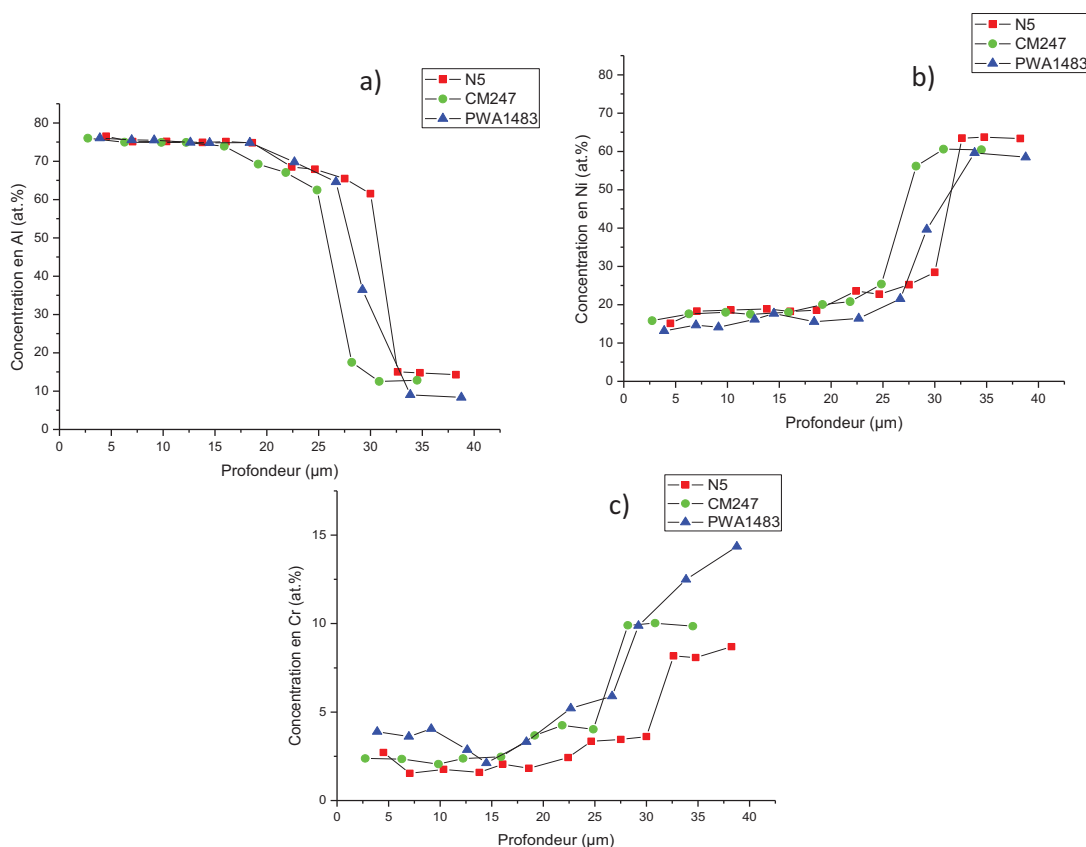


Figure IV - 4 - Profils de concentration en fonction des substrats pour les échantillons traités à 700°C sans maintien (0h) pour les éléments : a) aluminium ; b) nickel ; c) chrome.

La formation du revêtement semble se produire, comme précédemment décrit, par un processus de diffusion/dissolution. En effet, la vitesse de formation et l'épaisseur de la zone enrichie en aluminium permettent d'exclure une diffusion à l'état solide. Les températures atteintes par réaction et formation des phases intermétalliques durant cette première étape du traitement thermique sont probablement plus faibles que dans le cas du substrat modèle (nickel pur). En effet, la présence

majoritaire de la phase  $\text{NiAl}_3$  semble résulter d'une réaction se produisant à une température inférieure [4]. Par ailleurs, la présence majoritaire de l'intermétallique  $\text{NiAl}_3$ , supposé se former et croître dans l'aluminium liquide d'après Yang et al. [5] ou Tumminello et Sommadossi [4], pourrait rendre compte de la forte rugosité observée pour l'interface mousse/substrat dont la morphologie en forme de « vague » pourrait être le témoin de la présence d'un eutectique  $\text{Al}+\text{NiAl}_3$ .

Comme dans le cas du nickel pur, l'influence sur la formation du revêtement de la durée du maintien à la température intermédiaire a été évaluée.

### IV.1.1.2 Traitement à 700°C et maintien de 2h.

La figure IV - 5 montre la morphologie des sphères présentes en surface du revêtement formé sur le substrat René N5. Celle-ci est identique pour les autres superalliages. Comme pour le nickel pur, certaines sphères sont ouvertes ce qui révèle l'absence de tout contenu.

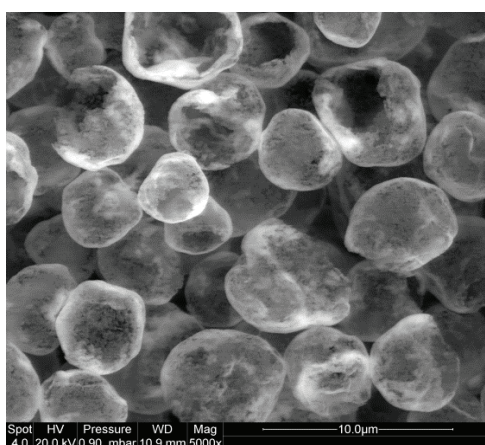


Figure IV - 5 - Micrographie MEB (mode SE) montrant la surface du revêtement formé sur superalliage René N5 traité 2h à 700°C.

Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les différents substrats sont présentées en figure IV - 6. La phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (JCPDS 03-065-3454) est clairement identifiée. Aucun pic ne correspond à de l'aluminium. Ce résultat est en accord avec celui obtenu sur le nickel pur. On note toutefois, quel que soit le superalliage, la présence d'aluminure de chrome  $\text{AlCr}_2$  (JCPDS 03-065-2640). La teneur en chrome des substrats René N5 et CM-247 (respectivement 7 et 8 at.%) apparaît donc suffisante pour former ce composé. Cet intermétallique  $\text{AlCr}_2$  est également observé, de manière plus nette, sur le diffractogramme du substrat PWA-1483, qui possède la plus forte teneur en chrome (12,2 at. %).

A nouveau, certains pics n'ont pu être attribués de façon certaine (signalés par des points d'interrogation). Ces derniers pourraient correspondre à du tungstène, du tantale et/ou du chrome dont les solubilités diminuent avec l'augmentation de la teneur en nickel dans les phases  $\text{Ni}_x\text{Al}_y$  [6], voire à des oxydes d'aluminium de transition ( $\chi$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ) [7-9] susceptibles de se former simultanément avec le revêtement de diffusion, en raison de la présence de faibles teneurs de composés oxydants (5 vpm  $\text{H}_2\text{O}$  et 2 vpm  $\text{O}_2$ ) dans le gaz porteur (Ar).

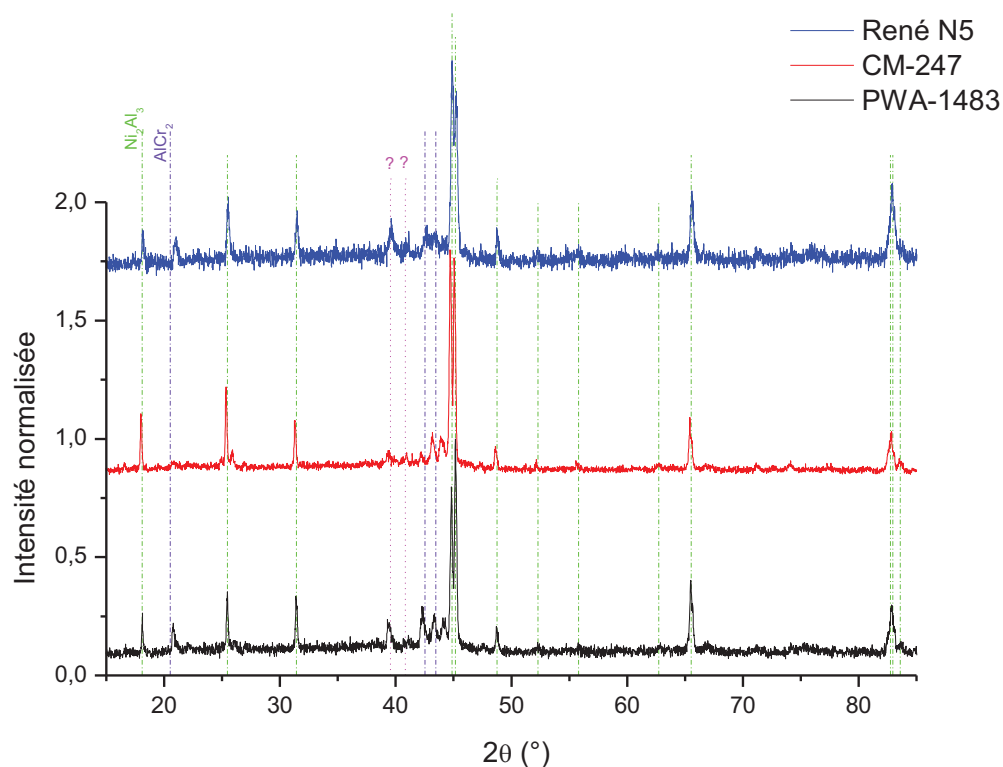


Figure IV - 6 - Diffractogrammes obtenus après 2h de traitement thermique à 700°C pour les différents substrats : René N5 (courbe bleue) ; CM-247 (courbe rouge) ; PWA-1483 (courbe noire).

Les coupes transverses des échantillons traités 2h à 700°C sont reportées sur la figure IV - 7. La mousse (partie externe) présente un aspect homogène et son adhérence à la zone additive semble bonne. Les sphères la constituant apparaissent vides, ce qui confirme les analyses par DRX (absence d'aluminium). L'aluminium initialement présent dans les sphères a donc migré pour former la zone additive. Cette zone est, comme celle observée après traitement thermique à 700°C sans maintien, composée de deux parties se démarquant nettement. L'interface avec la mousse est également très marquée et présente une topographie accidentée, en particulier pour le substrat PWA-1483 (figure IV - 7c)). On note la présence de parties arrachées et de fissures, très certainement dues à la préparation métallographique, les phases  $\text{Ni}_x\text{Al}_y$  riches en Al étant très fragiles [10,11].

Comme pour le temps de maintien nul, les valeurs des épaisseurs des différentes couches sont présentées dans le tableau IV - 1. L'épaisseur des zones de diffusion augmente avec la durée du maintien en température. En effet, même si les valeurs semblent proches, le rapport « mousse/zone de diffusion » diminue et passe de 1,8 à 1,5 en moyenne. Ce rapport permet aussi de montrer que les différences de composition et de structure cristalline jouent un rôle certain. En effet, en présence de joints de grains (CM-247) d'une part, et en diminuant la teneur en chrome d'autre part (René N5), la zone de diffusion est plus épaisse. On retrouve donc des rapports croissants entre CM-247, René N5 et PWA-1483, les variations restant néanmoins relativement faibles.

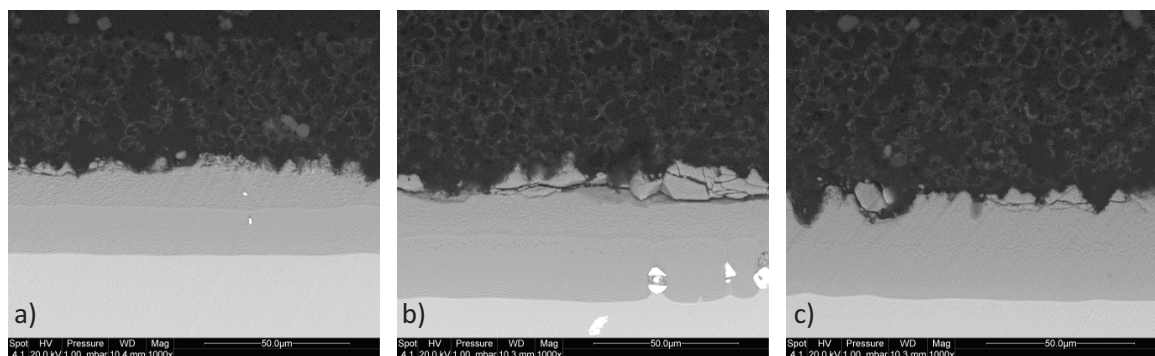


Figure IV - 7 - Micrographies MEB (mode BSE) montrant la zone additive et la mousse formées 2h de traitement thermique à 700°C sur : a) René N5 ; b) CM-247 ; c) PWA-1483.

Les profils EDS des éléments Al, Ni et Cr sont présentés en figure IV - 8 pour les trois superalliages. Pour les trois substrats, la concentration atomique en aluminium dans la zone additive a diminué de 75 à 60 at.%, ce qui confirme que l'intermétallique présent n'est plus  $\text{NiAl}_3$  mais  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . L'interface entre le substrat et la zone additive semble moins nette pour le superalliage DS CM-247 (courbe verte) que pour les autres.

Contrairement au traitement à 700°C sans maintien, la zone additive est maintenant un peu plus épaisse pour le CM-247 que pour le René N5 et le PWA-1483, peut-être en raison d'une plus grande quantité de barbotine déposée. La présence de joints de grains (substrat DS à plusieurs grains) pourrait aussi expliquer une diffusion plus rapide et la chute de concentration en aluminium moins marquée entre la zone additive et le substrat.

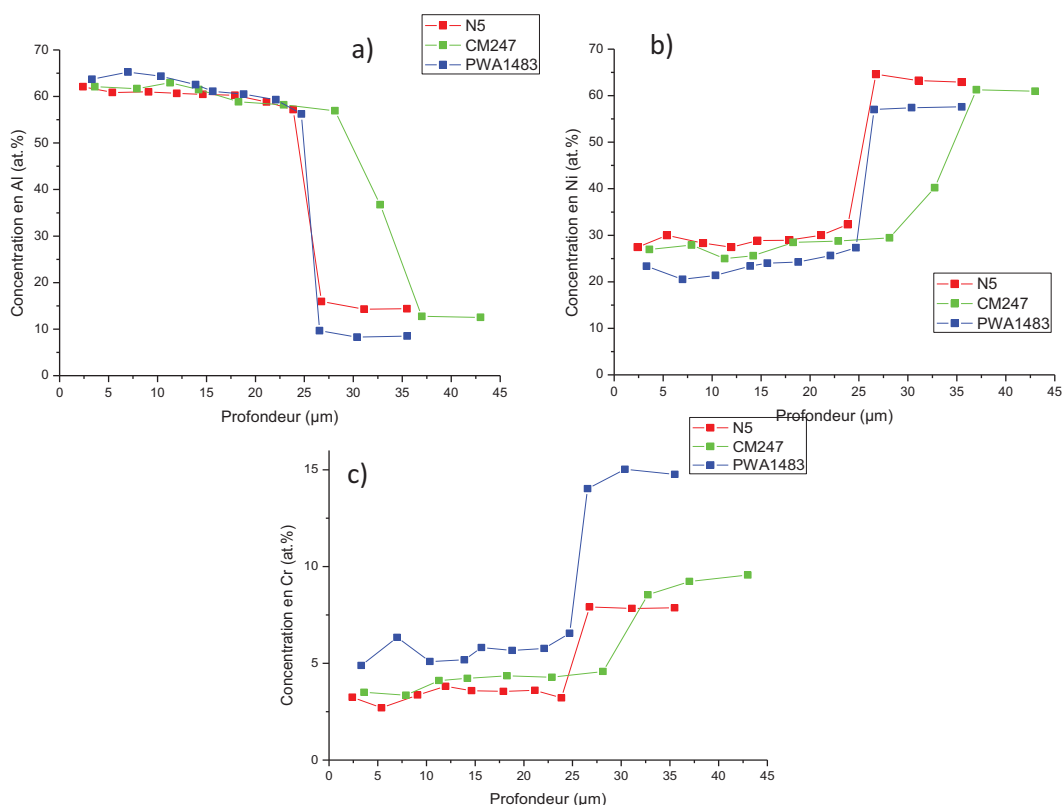


Figure IV - 8 - Profils de concentration, pour les différents substrats traités 2h à 700°C, des éléments : a) aluminium ; b) nickel ; c) chrome.

Les profils de concentration en chrome montrent, pour le superalliage le plus riche en cet élément (PWA-1483), la plus forte teneur dans la zone additive. La différence est plus marquée que pour le traitement à 700°C sans maintien. Cependant, on ne note aucun enrichissement particulier au niveau de la ligne de démarcation observée. De même, la légère augmentation de Cr apparaissant sur le CM-247 par rapport au René N5 suggère que la présence des joints de grains faciliterait la diffusion de cet élément.

Afin de déterminer la répartition des éléments dans le revêtement, des analyses ont été réalisées par microsonde de Castaing sur les trois substrats (figure IV - 9). Les résultats étant assez proches, seuls ceux correspondant au substrat PWA-1483 seront présentés car ce superalliage contient, d'une part, la plus forte teneur en chrome et, d'autre part, du titane, élément jouant un rôle important sur la résistance à l'oxydation.

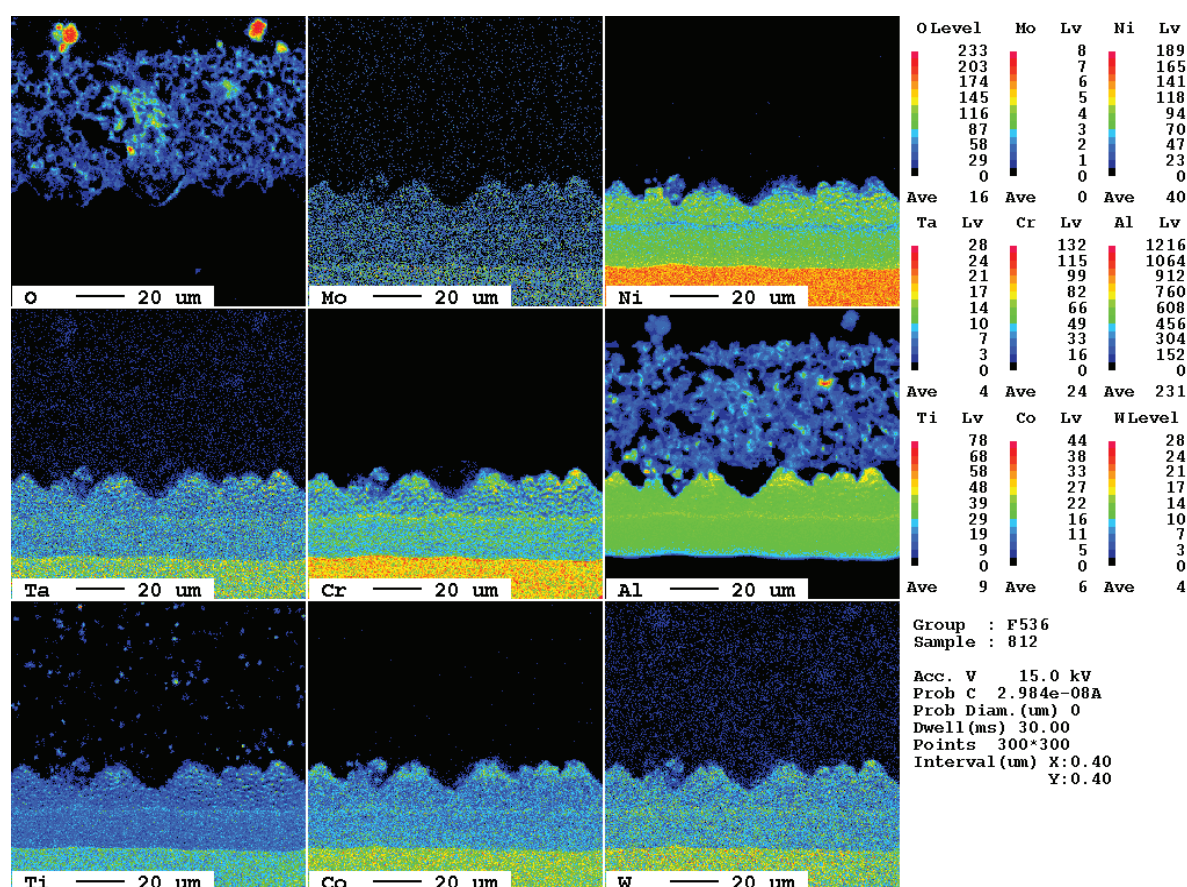


Figure IV - 9 - Cartographies réalisées par microsonde de Casting pour un échantillon PWA-1483 traité thermiquement à 700°C pendant 2h.

La mousse est formée d'aluminium et d'oxygène. Elle ne contient aucun des éléments de l'alliage à l'exception du titane, qui a probablement eu l'occasion de migrer en direction de celle-ci durant les processus de dissolution/diffusion. A l'interface mousse/revêtement de diffusion, on note aussi un enrichissement en oxygène et en aluminium alors que la teneur en nickel diminue, ce qu'on peut considérer comme les prémices de la formation de l'oxyde thermique  $Al_2O_3$ .

En ce qui concerne le revêtement de diffusion, on remarque un enrichissement en chrome au niveau de la ligne de démarcation et des sommets des « pics » à l'interface zone additive/mousse. Il en va de même pour l'aluminium, ce qui pourrait confirmer la formation d'aluminure de chrome dans ces

zones, composé dont la signature a pu être observée en DRX. On distingue logiquement un appauvrissement en nickel dans ces mêmes zones, ainsi qu'un enrichissement en tous les éléments d'alliages (Ta, Ti, W et Co). Ces enrichissements sont également observés à l'interface couche additive/zone d'interdiffusion et marquent alors la surface originale du substrat avant dépôt.

Pour les autres substrats, les mêmes observations peuvent être faites. Le titane est cependant moins visible sur le CM-247 que sur le PWA-1483 car sa teneur est cinq fois moindre dans ce superalliage. Le René N5 ne contient quant à lui pas de titane. Pour le substrat CM-247, l'enrichissement en tungstène semble plus marqué, sa teneur étant plus élevée (3,1 at.%) que celles des substrats René N5 (1,6 at.%) et PWA-1483 (1,2 at.%).

### IV.1.2 Discussion

L'aluminisation, par application de barbotine, des superalliage base nickel conduit, après traitement thermique intermédiaire, à des résultats différents de ceux obtenus avec le nickel pur. Pour un temps de maintien nul, la phase majoritairement formée sur les superalliage est  $\text{NiAl}_3$  alors qu'il s'agissait de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  sur le substrat modèle. Après 2h de traitement à 700°C, cette phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  est majoritairement observée pour tous les substrats.

La présence des éléments d'alliage modifie donc le processus de formation des revêtements par rapport au nickel pur. De nombreux paramètres sont à considérer pour expliquer que, sur les superalliage, un intermétallique enrichi en aluminium se forme pour un temps de maintien nul. Tout d'abord, un tel résultat peut résulter d'une température atteinte lors de l'étape de formation plus faible que dans le cas du substrat modèle. Rappelons que, dans le chapitre précédent, l'hypothèse d'une réaction se produisant à une température comprise entre 854°C et 1133°C avait été avancée. Dans le cas des superalliage et pour un temps de maintien nul, la température resterait inférieure à 854°C puisque seule la phase  $\text{NiAl}_3$  est obtenue [4]. Cet abaissement de la température pourrait être lié au fait que le nickel présent dans l'alliage ne réagit pas avec l'aluminium comme le nickel pur, l'énergie thermique dégagée étant alors plus faible. Des essais réalisés en plaçant une feuille d'aluminium de 15  $\mu\text{m}$  entre deux blocs de nickel pur montrent la formation majoritaire de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  après 2 min de maintien à 720°C [12]. Il est également utile de rappeler que la diffusion de l'aluminium est plus faible dans le nickel pur (donc ici dans la phase  $\gamma$  des superalliage) que dans  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (et donc dans la phase  $\gamma'$  des superalliage) [13,14], ce qui pourrait aussi intervenir lors de la formation des intermétalliques. Enfin, le nombre de joints de grains dans les différents substrats diminue selon la séquence Ni pur, DS CM247, PWA-1483. Les joints de grains agissant comme des voies préférentielles pour la diffusion à des températures intermédiaires, la diminution du nombre de joints de grains dans les substrats alliés conduit à un ralentissement des processus de diffusion et justifierait la formation de ces intermétalliques plus riches en aluminium.

Pour le traitement avec 2h de maintien en température, la phase majoritairement obtenue est  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  dans tous les cas. Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la différence entre les phases obtenues en fonction de la durée du maintien :

- (a) Pour un maintien de 2h, la température réellement atteinte par l'échantillon est plus importante. Au contraire, pour un temps de maintien nul, le temps nécessaire à la réaction pour se produire serait insuffisant, à la différence du cas du nickel pur.

- (b) La présence des éléments d'alliage réduit l'activité du nickel et donc la quantité de chaleur dégagée, ce qui limite la température atteinte à une valeur inférieure à 854°C. On observe alors la formation majoritaire de la phase  $\text{NiAl}_3$ . La diffusion à l'état solide permet ensuite l'évolution de la phase  $\text{NiAl}_3$  vers  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

Les observations expérimentales semblent militer en faveur de la deuxième hypothèse. En effet, si on considère la ligne observée au milieu de la zone additive comme étant le marqueur de la première réaction, on observe un accroissement de l'épaisseur de la zone sous cette ligne. Il n'y a cependant pas d'accroissement global de l'épaisseur de la zone de diffusion.

Pour les superalliages, à la différence de ce qui a été mis en évidence pour le substrat modèle, le signal de l'aluminium n'est plus détecté après traitement thermique, même avec un temps de maintien nul. Cette observation laisse penser que l'aluminium a déjà entièrement réagi à la fin de la montée en température, et tendrait à confirmer la deuxième hypothèse. En effet, une fois l'aluminium consommé, la réaction s'arrête, ce qui limite l'augmentation de la température.

Par ailleurs, la formation de « pics » à l'interface zone additive/mousse céramique pourrait résulter d'une formation/croissance de l'intermétallique en direction de l'atmosphère, au sein de l'aluminium liquide qui se trouverait en surface, comme le suggèrent Pedraza et al. [1], et Visuttipitukul et al [15-16].

La cartographie réalisée par microsonde de Castaing confirme la formation de la mousse céramique au-dessus de la zone additive. Le signal de l'oxygène dessine bien le contour des sphères, tout comme celui de l'aluminium. Cependant, aucun signal d'alumine n'est détecté en DRX. La quantité d'oxyde d'aluminium constituant les parois est semble-t-il trop faible pour donner un signal détectable par rapport au fort signal des intermétalliques. L'alumine formée pourrait aussi être une alumine de transition, par exemple :  $\chi$ ,  $\delta$  [7,8]  $\gamma$  ou  $\theta$  [9]. Eisenreich et al. se sont intéressés à la transformation de particules d'aluminium en alumine lors d'une oxydation sous air [17,18]. Ces auteurs rapportent la formation des deux aluminas de transition  $\gamma$  et  $\theta$  à la température de 700°C. Plus récemment, Hasani et al. ont observé la formation d'alumine  $\gamma$  à des températures proches de 700°C [19]. Ce résultat est confirmé par Trunov et al. [20] pour des sphères d'aluminium de même dimension que dans la présente étude. On peut donc raisonnablement supposer que les aluminas qui forment la mousse céramique sont des phases de transition, fort probablement  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Enfin, il convient de rappeler que la phase intermétallique  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  est fragile et de plus ne permet pas d'apporter une protection efficace contre l'oxydation à haute température [11].

## IV.2 Traitement thermique complet (2 heures à 700°C + 2 heures à 1100°C)

La formation préférentielle d'alumine alpha, phase fortement protectrice et thermodynamiquement la plus stable [21], permettrait d'une part de stabiliser le système en évitant tout changement d'état au cours de l'oxydation et, d'autre part, apporterait une très bonne protection contre l'oxydation. Le développement de cette phase se produisant de manière très majoritaire à partir du composé NiAl [21,11], le traitement thermique appliqué (2h à 700°C) a donc été complété par une seconde étape (2 h à 1100°C), comme dans le cas du substrat modèle.

### IV.2.1 Résultats

A l'issue des deux étapes du traitement thermique complet, les échantillons ont été observés par MEB. Les images de la figure IV - 10 montrent la surface du revêtement formé sur le superalliage René N5 selon deux grossissements. Les autres substrats ne seront pas présentés, les morphologies de leurs surfaces étant très similaires.

L'image obtenue pour le plus faible grossissement (figure IV - 10 a)) permet de montrer qu'un grand nombre des sphères constituant la mousse sont ouvertes et vides. A plus fort grossissement (figure IV - 10b)), les coquilles des sphères sont mieux définies qu'à 700°C et les liaisons entre les sphères sont visibles. Dans le coin inférieur droit, on peut voir des « pores » qui se sont formés dans la paroi (cercles rouges). Ces trous pourraient provenir de la transformation des alumines de transition en alumine stable alpha, cette dernière s'accompagnant d'une diminution de volume de l'ordre de 12 % [19]. Pour confirmer la présence d'alumine alpha, des analyses DRX ont été effectuées.

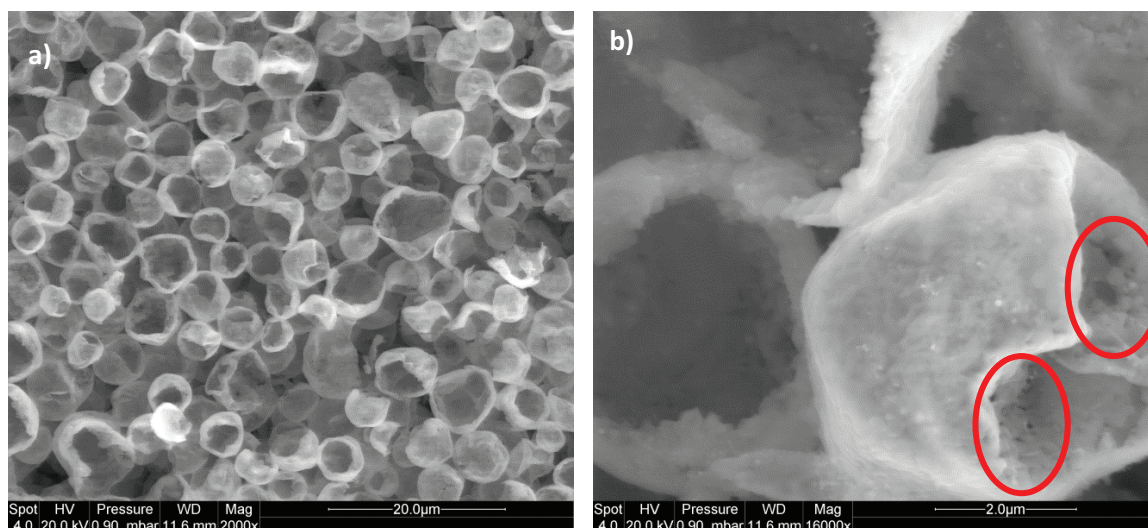


Figure IV - 10 - Micrographies MEB (mode SE) montrant la surface du superalliage René N5 traité 2h à 700°C puis 2h à 1100°C : a) vue d'ensemble ; b) détail.

Les diffractogrammes obtenus pour les trois substrats sont présentés figure IV - 11 : l'alumine alpha est identifiée dans tous les cas avec des pics de faible intensité en regard de la phase intermétallique  $\beta$ -NiAl (caractérisée par son pic principal à 44,8° et par quatre autres pics de plus faible intensité).

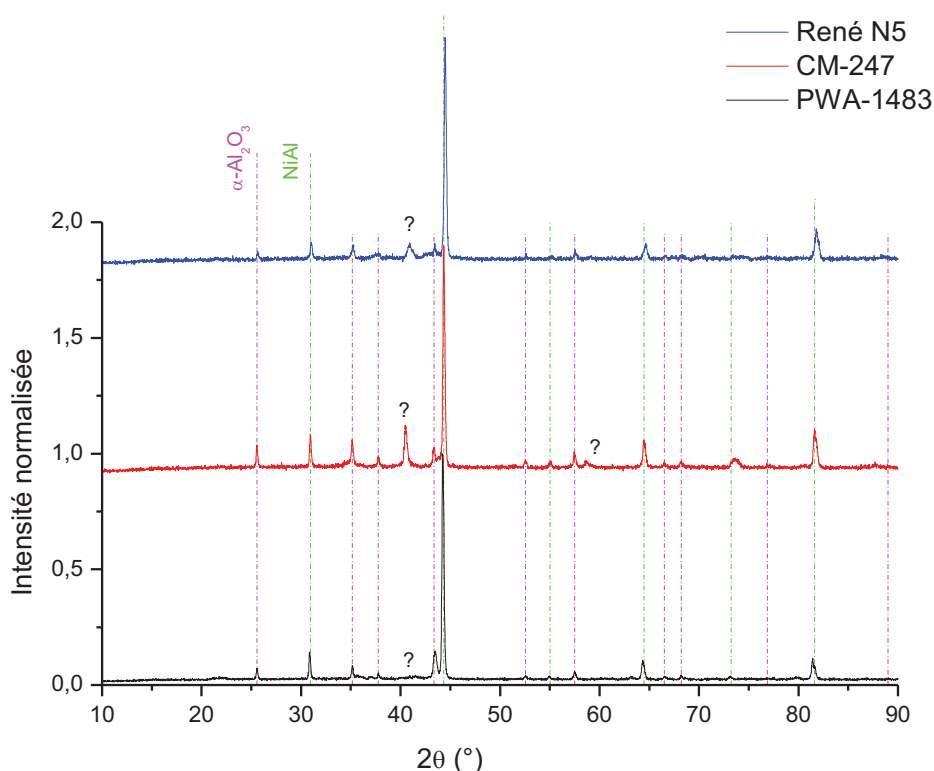


Figure IV - 11 - Diffractogrammes obtenus après 2h de traitement thermique à 700°C puis 2h à 1100°C pour différents substrats : René N5 (courbe bleue) ; CM-247 (courbe rouge) ; PWA-1483 (courbe noire).

Cependant, une fois de plus, des pics restent non identifiés (marqués par des points d'interrogation). Ceux-ci pourraient correspondre à des oxydes de tantale ou, dans le cas du substrat CM-247, de tungstène. Ces phases sont difficilement identifiables en raison du faible nombre de pics.

On n'observe pas de différence majeure entre les différents substrats. **La composition et la structure du substrat semblent n'avoir que peu d'incidence sur la formation des revêtements suivant cette méthode.** L'observation des échantillons en coupe transverse permettra de confirmer ou non la similitude entre les différents substrats.

La figure IV - 12 donne pour les trois superalliages les images MEB des coupes transverses ainsi que les profils de diffusion établis par EDS. Il ressort que les revêtements sont assez similaires et sont constitués de trois parties : une mousse céramique surplombe la zone additive (Z.A.), puis une zone d'interdiffusion (Z.I.).

Les épaisseurs des différentes couches ont été mesurées et les valeurs ont été regroupées dans le tableau IV - 2. En ce qui concerne la mousse, les épaisseurs varient entre 53  $\mu\text{m}$  et 45  $\mu\text{m}$  selon les échantillons, probablement en fonction de la quantité de barbotine déposée avant le traitement thermique. Les épaisseurs des zones additives et d'interdiffusion varient aussi en relation avec l'épaisseur de barbotine. Ainsi, comme précédemment, le rapport de l'épaisseur de la mousse sur celle du revêtement de diffusion (comprenant la Z.A. plus la Z.I.) sera utilisé pour comparer les différents systèmes. Ce rapport, est similaire pour tous les substrats. De plus, le rapport des épaisseurs Z.I. sur Z.A. a aussi été calculé ; la valeur la plus importante correspond au René N5 puis

au CM-247, la plus faible au PWA-1483 en accord avec l'effet barrière de diffusion typique du chrome [2].

Tableau IV - 2 – Epaisseurs des différentes couches composant les revêtements après traitement thermique complet (700°C/2h + 1100°C/2h).

| Substrat | Mousse | Zone Additive (Z.A.) | Zone d'Interdiffusion (Z.I.) | Revêtement de diffusion (Z.A. + Z.I.) | Mousse / Revêtement de diffusion | Z.I. / Z.A. |
|----------|--------|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------|
| René N5  | 51 µm  | 44 µm                | 20 µm                        | 64 µm                                 | 0,79                             | 0,45        |
| CM-247   | 53 µm  | 49 µm                | 20 µm                        | 69 µm                                 | 0,76                             | 0,41        |
| PWA-1483 | 45µm   | 42 µm                | 16 µm                        | 58 µm                                 | 0,78                             | 0,36        |

La mousse est constituée de sphères creuses comme cela a été observé par MEB en surface (figure IV - 10). Sur les coupes transverses, les contours de celles-ci sont clairement visibles. De plus, l'adhérence entre la mousse et le substrat semble bonne. Une couche d'oxyde thermique s'est sans doute formée entre la mousse et la zone additive. Cette hypothèse sera vérifiée par l'analyse des cartographies élémentaires réalisées par microsonde de Castaing. Il faut ajouter que la mousse contient peu de parties métalliques, contrairement au cas du substrat modèle (cf. chapitre III) et particulièrement au niveau de l'interface mousse céramique/zone additive.

L'interface entre la mousse et la zone additive apparaît irrégulière, spécialement pour le superalliage le plus riche en chrome, le PWA-1483 (figure IV - 12 e)). La teneur en chrome semble donc jouer un rôle sur la morphologie de cette interface. Une telle morphologie a déjà été observée lors de l'aluminisation d'un alliage Ni20Cr [22]

Sous la mousse se trouve la zone additive. Les images montrent qu'elle peut être divisée en deux parties :

- une partie supérieure riche en précipités,
- une partie inférieure contenant moins de précipités, voire aucun précipité visible dans le cas du substrat PWA-1483.

Les analyses DRX montrent la présence majoritaire de la phase intermétallique  $\beta$ -NiAl. Les profils de concentration en aluminium et en nickel confirment ce résultat. Pour tous les échantillons, on trouve en surface de la zone additive des concentrations atomiques identiques pour les deux éléments Al et Ni. Pour les deux substrats de compositions chimiques proches et contenant peu de chrome (René N5 et CM-247), les profils de diffusion sont relativement similaires, la concentration en aluminium diminuant régulièrement jusqu'à la zone d'interdiffusion. En revanche, on observe un comportement différent pour le substrat le plus riche en chrome (PWA-1483). En effet, à 5 µm de la surface, on observe une baisse des teneurs en Ni et Al et une augmentation de celle du Cr, ce qui pourrait correspondre à la formation de précipités riches en chrome. De plus, la teneur en aluminium dans la zone additive diminue plus rapidement pour atteindre une valeur plus faible que pour les deux autres substrats. Cette diminution importante dans la zone d'interdiffusion est certainement liée à la présence des précipités riches en chrome. La teneur en aluminium augmente de nouveau dans la

partie de la zone d'interdiffusion proche du substrat. Il est également à noter que les éléments d'alliage ne présentent pas de variation de concentration importante dans la zone additive des substrats pauvres en Cr. Au niveau de la zone d'interdiffusion, les teneurs en Cr et W augmentent localement selon la présence des TCPs. Pour l'échantillon PWA-1483, un faible enrichissement en titane est observé dans la partie sans précipité alors que la zone d'interdiffusion s'enrichit en chrome (N.B. : les profils de Ta et de W n'ont pas été enregistrés pour le PWA-1483 car ces éléments sont en plus faible quantité que pour le René N5 et le CM-247. De même, le signal du Mo se trouvait au niveau du seuil de détection de l'appareil et n'a donc pas été acquis).

Les analyses par microsonde de Castaing permettent de mettre en évidence certains enrichissements ou appauvrissements en éléments d'alliage dans la couche de diffusion. Les trois substrats ont été analysés. Cependant, puisque les mêmes tendances sont retrouvées, seules celles obtenues pour le substrat PWA-1483 seront présentées ici (Figure IV - 13), les autres étant données en annexe 2.

Tout d'abord, on constate que la mousse est constituée essentiellement d'aluminium et d'oxygène, en accord avec les analyses DRX qui montrent la présence d'alumine  $\alpha$ . Quelques points correspondant au titane sont visibles dans la mousse, ce qui avait déjà été observé à l'issue du traitement intermédiaire.

Un enrichissement en aluminium et en oxygène peut être observé à l'interface mousse céramique/zone additive (d'ailleurs plus marqué pour le René N5), attribué à la formation d'un oxyde thermique. Le traitement thermique effectué peut en effet être considéré comme une pré-oxydation puisque réalisé en présence d'une très faible pression partielle de dioxygène (5 vpm  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 vpm  $\text{O}_2$  dans le gaz porteur - Ar-). Cette couche d'oxyde thermique favorise très certainement l'adhérence de la mousse au substrat puisqu'elles ont la même composition chimique. Par la suite, elle devrait également ralentir l'oxydation du système. Par ailleurs, une nette ségrégation des éléments d'alliage titane ou tantale est observée à cette interface (tantale seulement pour le René N5 qui ne contient pas de titane). Pour le substrat CM-247, une ségrégation supplémentaire de Hf est observée.

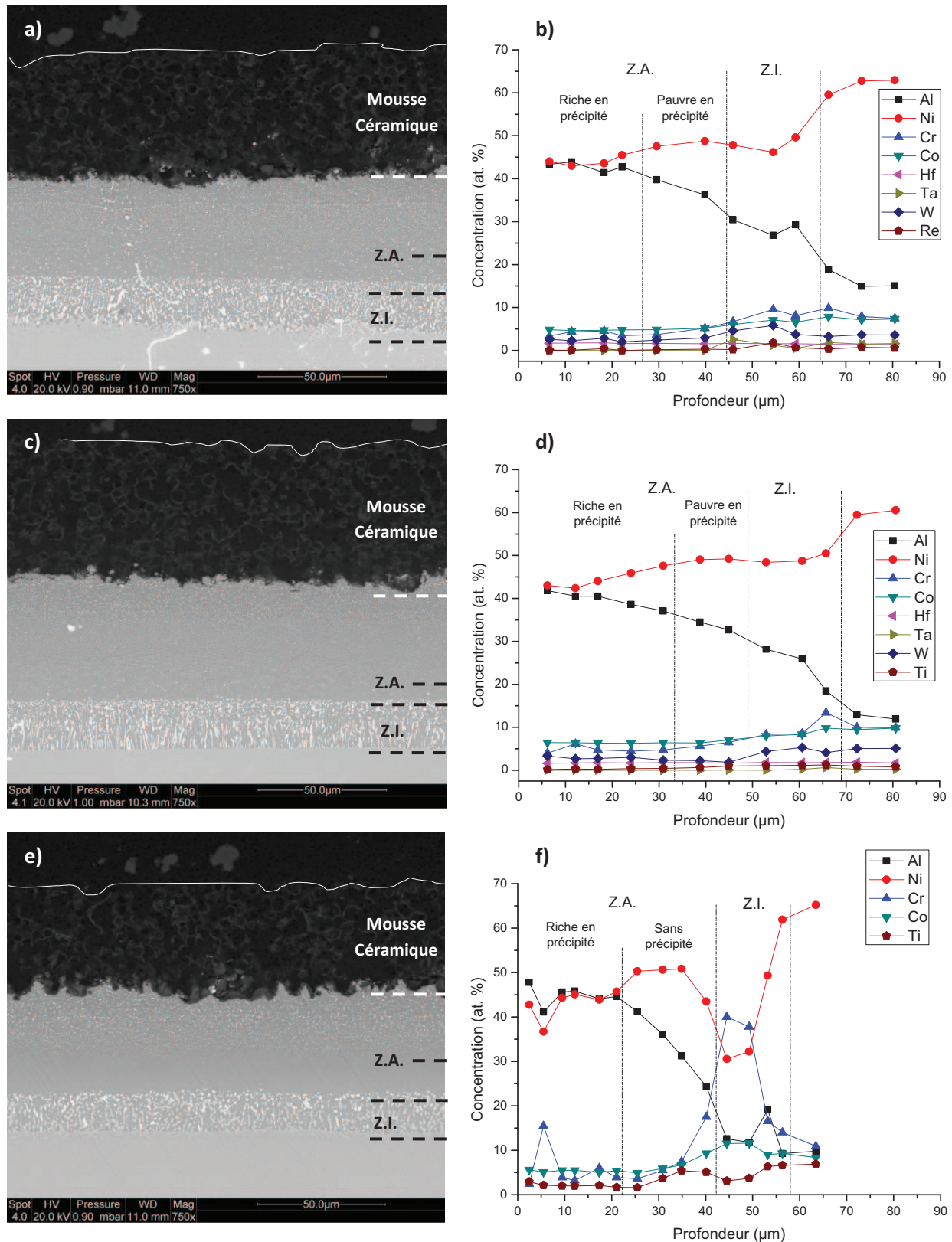


Figure IV - 12 – Micrographies (mode BSE) et profils de concentration montrant la zone additive et la mousse des revêtements formées après 2h de traitement thermique à 700°C puis 2h à 1100°C sur :  
a) et b) René N5 ; c) et d) CM-247 ; e) et f) PWA-1483.

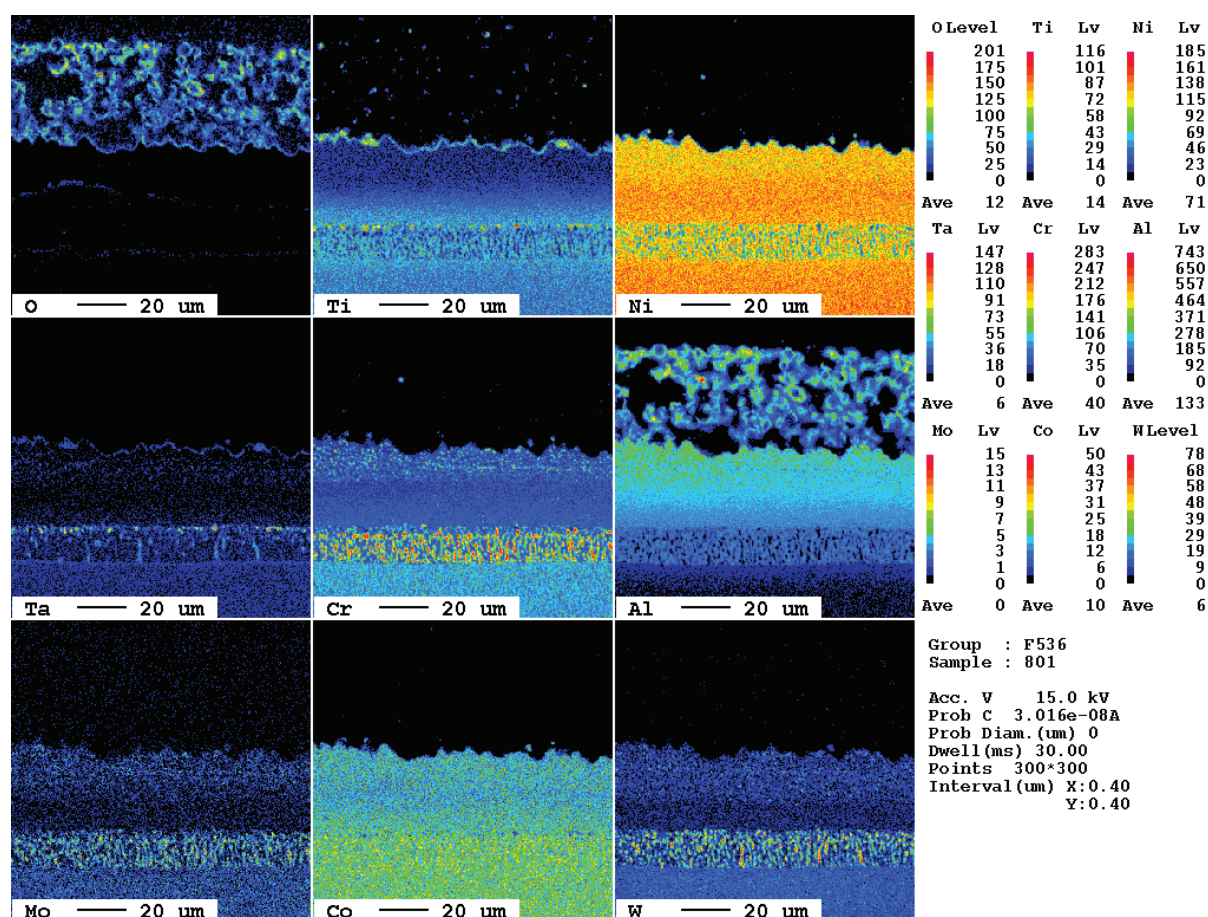


Figure IV - 13 - Cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon PWA-1483 traité 2h à 700°C puis 2h à 1100°C.

La zone additive du revêtement de diffusion est composée de deux parties comme mentionné précédemment. La partie supérieure contient un grand nombre de précipités et est enrichie en éléments d'alliage (tungstène, tantale, chrome, molybdène). La concentration en titane est faible dans cette partie mais plus importante dans la région inférieure de la zone additive, alors que les concentrations des éléments W, Ta, Cr, Mo sont, au contraire, plus faibles ici. Les précipités de la partie supérieure du revêtement semblent enrichis en éléments lourds. La formation d'aluminure de chrome ou la précipitation de Cr et de W (notamment) doit être considérée, d'autant plus que leur solubilité dans la phase  $\beta$ -NiAl est très faible [6,23]. Pour les substrats CM-247 et René N5, la même tendance est observée de façon moins marquée, la teneur supérieure en Cr du PWA-1483 renforçant certainement ces phénomènes.

Finalement, pour la zone d'interdiffusion, les concentrations des éléments réfractaires tungstène, tantale, chrome et molybdène apparaissent élevées. Ils forment en effet des TCP comme montré par plusieurs auteurs [23-25]. Il en va de même pour les substrats René N5 et CM-247, ce dernier contenant en plus 0,5 at.% de hafnium qui ségrège sur un front régulier dans la partie supérieure de la zone d'interdiffusion.

Après étude des phases en présence et de la composition chimique des revêtements, des coupes transverses ont été préparées et polies (solution OP-S) en vue de faire ressortir la microstructure des revêtements. La figure IV - 14 donne les images réalisées en microscopie optique des revêtements formés sur les trois superalliages. Deux types de microstructure peuvent être distingués. Pour les

deux superalliages à faible teneur en chrome, le revêtement est composé de petits grains, plus facilement visibles pour le substrat CM-247 (figure IV - 14 b)). Pour le substrat plus riche en chrome (PWA-1483, figure IV - 14 c)), une structure bicouche est observée pour la zone additive : une première partie composée de nombreux précipités et de petits grains surmonte une couche formée de gros grains et exempte de précipités. La teneur en chrome semble donc jouer un rôle important sur la microstructure obtenue. Ces résultats sont discutés dans la suite de ce chapitre.

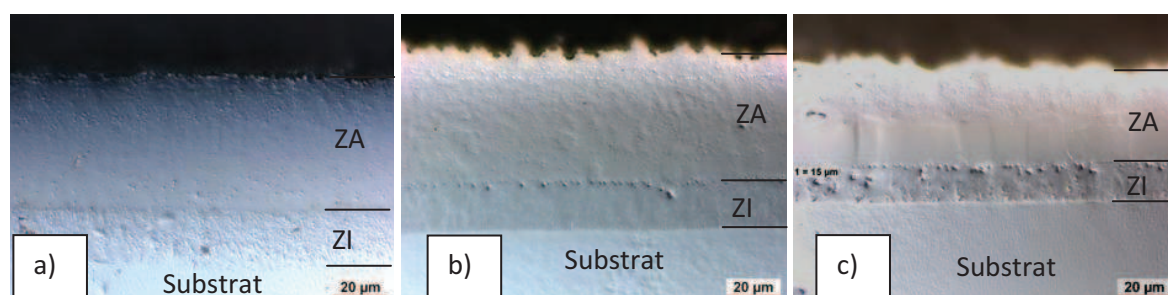


Figure IV - 14– Images de microscopie optique des coupes transverse polies à l'OP-S pour révéler la microstructure des revêtements élaborés sur : a) René N5 b) CM247 et c) PWA 1483.

## IV.2.2 Discussion

D'un point de vue général, la formation des revêtements selon le procédé Particoat s'avère suivre des étapes similaires à celles observées lors d'une aluminisation haute activité/basse température suivie d'un traitement de diffusion/homogénéisation à plus haute température. Un modèle proposé par Pichoir [26] puis repris par Das [27] décrit cette formation (Figure IV - 15). Dans un premier temps, un enrichissement de la surface en aluminium permet de former le composé  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Un traitement de diffusion conduit à la formation de la zone additive. Celle-ci est composée de  $\beta\text{-NiAl}$  contenant, dans sa partie supérieure, des précipités de chrome enrichis en autres éléments. Ce modèle correspond particulièrement bien au cas du superalliage riche en chrome (PWA-1483). Pour les substrats contenant moins de chrome, on n'observe pas dans la couche additive de zone dénuée de précipités. La densité de ceux-ci diminue significativement.

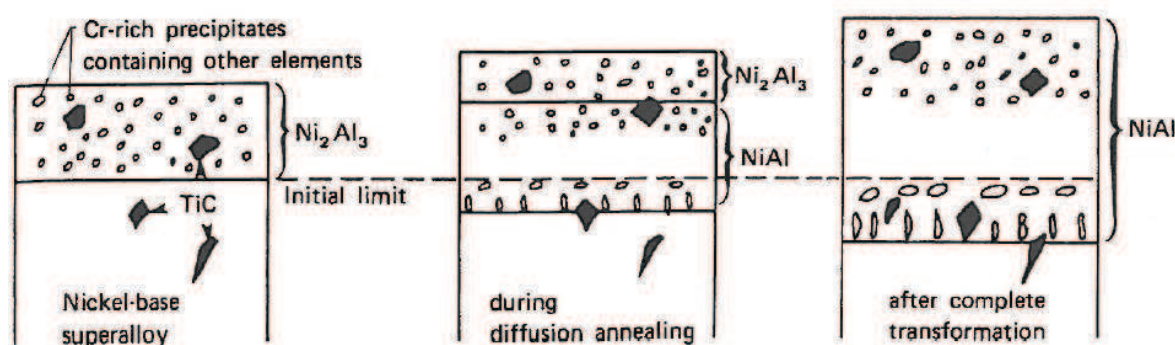


Figure IV - 15 – Schéma du processus de formation d'un revêtement haute activité basse température selon R. Pichoir [26].

La présence de chrome semble donc influencer sur la diffusion du nickel et des éléments d'alliage durant le traitement de diffusion et de transformation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  en  $\beta\text{-NiAl}$ . La formation importante

de phase TCP dans la zone d'interdiffusion permet de ne pas intégrer ces éléments réfractaires dans la zone additive.

Les précipités majoritairement observés dans la partie supérieure de la zone additive n'ont pu être identifiés par DRX après traitement complet. Les analyses DRX après 2h de traitement à 700°C avaient cependant montré la présence de la phase  $\text{AlCr}_2$ . On peut supposer que cette phase existe toujours après traitement thermique complet. De plus, de nombreuses études signalent cette phase après des aluminisations haute activité. La formation d'autres composés est aussi évoquée et n'est pas à exclure dans le cas présent. Les plus couramment cités sont les aluminures de chrome  $\text{AlCr}_2$  et  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$ , ainsi que les chrome  $\alpha$ , tungstène  $\alpha$  et  $\mu$ -phase [6,28-31]

Le rapport « zone additive/zone d'interdiffusion » est proche de ceux obtenus pour les aluminisations haute activité / basse température, comme celui du revêtement de référence de cette étude, élaboré sur PWA-1483 (cf. Chapitre II).

La structure du superalliage CM-247 (à solidification dirigée à plusieurs grains) pourrait justifier la formation d'une zone de diffusion plus importante et un rapport mousse/zone de diffusion plus faible (tableau IV - 2). La diffusion aux joints de grains est en effet plus rapide et la formation du revêtement lors de la deuxième étape pourrait donc l'être aussi [32]. Cela confirme la tendance déjà observée pour le maintien de deux heures à la température intermédiaire (cf. tableau IV.1).

### **IV.3 Conclusions**

L'aluminisation, suivant le concept Particoat, de superalliages base nickel présentant des structures cristallines et des compositions différentes a été réalisée avec succès. La structure finale attendue, composée d'une mousse céramique surmontant un oxyde thermique et une couche de diffusion, a effectivement été obtenue.

La formation des intermétalliques et de la mousse a d'abord été étudiée à la température intermédiaire de 700°C, pour des durées de maintien en température nulle et de 2h. Dans le premier cas (0h), il reste de l'aluminium non diffusé et l'intermétallique riche en aluminium  $\text{NiAl}_3$  se forme majoritairement dans un composé eutectique  $\text{Al}+\text{NiAl}_3$ . Après 2h, la diffusion de l'aluminium s'est poursuivie et la phase alors obtenue est  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Ces résultats diffèrent de ceux observés avec le substrat modèle pour lequel  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  était dans tous les cas la phase majoritaire. Cette différence est attribuée à la présence des éléments d'alliage ainsi qu'au faible (voire nul) nombre de joints de grains dans les superalliages. On observe également, pour les superalliages, l'apparition de précipités dans les phases  $\text{Ni}_x\text{Al}_y$  riches en aluminium, la solubilité des éléments d'alliage y étant plus faible.

Comme pour le nickel pur, une deuxième étape à plus haute température (1100°C) s'est avérée nécessaire, avec trois conséquences importantes : formation d'alumine  $\alpha$ , amélioration du frittage entre les sphères creuses formant la mousse céramique, formation, grâce à la diffusion externe de nickel, d'aluminure  $\beta\text{-NiAl}$ , cette phase contenant de nombreux précipités

La composition et la structure cristalline, différentes selon les superalliages, ne semblent jouer qu'un rôle limité sur la formation des revêtements. Pour le substrat CM-247, la présence de plusieurs grains semble faciliter la diffusion, conduisant à une zone de diffusion un peu plus importante par rapport aux substrats monocristallins (René N5 et PWA-1483). La teneur en chrome semble également jouer un rôle : son augmentation conduit, dans le cas du PWA-1483, à un effet type barrière de diffusion.

Les revêtements ainsi élaborés présentent les caractéristiques (architecture, composition, microstructure et épaisseur) recherchées et qui devraient conférer des propriétés de résistance intéressantes en conditions d'oxydation cyclique à haute température

## Bibliographie

- [1] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 700-705.
- [2] B. Rannou, M. Mollard, B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, V. Kolarik, F. Pedraza, *Defect and diffusion Forum* 323-325 (2012) 373-379.
- [3] H. Okamoto, *Journal of Equilibria and diffusion*, Vol 25 No.4 (2004) 394.
- [4] S. Tumminello, S. Sommadossi, *Defect and Diffusion forum*, 323-325 (2012) 465-470.
- [5] T.Y. Yang, S.K. Wu, R.K. Shiue, *Intermetallics* 9 (2001) 341-347.
- [6] A. Chien, D. Gan, P. Shen, *Materials Science and Engineering A206* (1996) 215-224.
- [7] H. Buscail, S. Heinze, Ph. Dufour, J.P. Larpin, *Oxidation of Metals* 47 (1997) 445-464.
- [8] A. Agüero, K. Spiradek, S. Höfinger, M. Gutiérrez, R Muelas, *Materials Science Forum* 595-598 PART 1 (2008) 251-259.
- [9] C. Choux, A.J. Kulinska, S. Chevalier, *Intermetallics* 16 (2008) 1.
- [10] F.J. Perez, F. Pedraza, M.P. Hierro, P.Y. Hou, *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 338-343.
- [11] Y. Tamarin *Protective coatings for turbine blades ASM international*, 2002, p. 55-78.
- [12] G.A. Lopez, S. Sommadossi, W. Gust, E.J. Mittermeijer, *Interface Science* 10 (2002) 13-19.
- [13] W. Gust, M.B. Hintz, A. Lodding, H. Odelius, B. Predel, *Physica Status Solidi A*, 64(1) (1981) 187-194.
- [14] C. Cserhati, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. Van Dal, F.J.J. Van Loo, *Intermetallics*, 11 (2003) 291-297.
- [15] P. Visuttipitukul, N. Limvanutpong, V. Krongtong, P. Wangyao, *Chiang Mai Journal of Science* 36 (2009) 331-339.
- [16] P. Visuttipitukul, N. Limvanutpong, P. Wangyao, *Material Transaction A*, 51 (2010) 982.
- [17] N. Eisenreich, H. Fietzek, M. M. Juez-Lorenzo, V. Kolarik, A. Koleczko and V. Weiser, *Propellants Explosives Pyrotechnics* 29 (2004) 137-145.
- [18] V. Kolarik, M. Juez-Lorenzo, H. Fietzek, *Mat. Sci. Forum* 696 (2011) 290.
- [19] S. Hasani, M. Panjepour, M. Shamanian, *Oxidation of Metals*, 78 (2012) 179-195.
- [20] M. A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu and E. L. Dreizin, *Combustion and Flame* 140 (2005) 310.
- [21] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science (1988).
- [22] B. Rannou, M. Mollard, B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, V. Kolarik, F. Pedraza, *Defect and diffusion Forum* 323-325 (2012) 373-379.
- [23] C.C. Jia, K. Ishida, T. Nishizawa, *Metallurgical and Materials Transactions A* 25 (1994) 473.
- [24] M.S.A. Karunaratne, C.M.F. Rae, R.C. Reed, *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001) 2409-2421.
- [25] C.M.F. Rae, R.C. Reed, *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001) 2409.
- [26] R. Pichoir chapitre 17 dans *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion*, D.R. Holmes and A. Rahmel, eds., Applied Science Publishers, London, 1978, pp. 271-90.
- [27] D.K. Das, V. Singh, and S.V. Joshi, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29A (1998) 2173.
- [28] J. Angenete, K. Stiller, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002) 107-118.
- [29] H.L. Huang, Y.Z. Chen, D. Gan, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 328 (2002) 238-244.
- [30] M. Tacikowski, J. Sloma, M. Wozniak, T. Wierzchon, *Intermetallics* 14 (2006) 123-129.
- [31] H.L. Huang, D. Gan, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 485 (2008) 550-557.
- [32] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer (2007).

## Chapitre V - Comportement en oxydation isotherme et cyclique des revêtements obtenus sur substrat modèle Ni

L'étude de la formation des revêtements à partir d'une barbotine, présentée dans le chapitre 3, a permis de définir les paramètres permettant d'obtenir une structure et une composition équivalentes à celles des barrières thermiques industrielles. Dans ce chapitre, la dégradation sous condition d'oxydation isotherme et cyclique des revêtements obtenus sur substrat nickel pur, modèle des substrats aéronautiques, a été étudiée à des températures comprises entre 900°C et 1100°C. Les résultats ont été comparés de façon systématique avec ceux de revêtements conventionnels à base d'aluminures simples (sans barrière thermique). Ce chapitre débute par l'étude du comportement en oxydation isotherme, la suite étant dédiée à l'étude de l'oxydation cyclique.

|       |                                                                                                                        |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V.1   | Caractérisation des revêtements avant oxydation .....                                                                  | 91  |
| V.2   | Comportement en oxydation isotherme.....                                                                               | 92  |
| V.2.1 | Cinétiques d'oxydation .....                                                                                           | 92  |
| V.2.2 | Caractérisations .....                                                                                                 | 99  |
| V.3   | Comportement en oxydation cyclique.....                                                                                | 109 |
| V.3.1 | Cinétique d'oxydation.....                                                                                             | 109 |
| V.3.2 | Oxydation cyclique des revêtements Particoat : 100 cycles à des températures comprises entre 900°C et 1100°C.....      | 111 |
| V.3.3 | Oxydation cyclique à 1100°C. Comparaison entre les revêtements obtenus par cémentation en caisse et par Particoat..... | 115 |
| V.4   | Conclusion .....                                                                                                       | 120 |
|       | Bibliographie.....                                                                                                     | 121 |

## V.1 Caractérisation des revêtements avant oxydation

La figure V 1 a) montre un revêtement obtenu par aluminisation suivant le procédé Particoat. On observe tout d'abord une couche de 70  $\mu\text{m}$  constituée de sphères creuses. Cette structure de type quasi-mousse surmonte une couche de diffusion d'environ 60  $\mu\text{m}$  (structure présentée dans le chapitre précédent). Dans le cas de l'aluminisation réalisée par cémentation en caisse (figure V - 1 b)), seule est présente une couche de diffusion d'épaisseur 45  $\mu\text{m}$ . Le profil de composition chimique, obtenu par EDS (figure V - 2) et les diffractogrammes confirment que la phase intermétallique majoritairement formée est  $\beta\text{-NiAl}$  [1]. Une couche plus fine de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  est observée en dessous de la précédente, qui peut être considérée comme une zone d'interdiffusion. Ainsi, deux différences majeures entre les deux procédés d'aluminisation ont été mises en évidence sur les deux types de revêtements obtenus. La première concerne la présence, à la surface des échantillons de type Particoat, d'une couche de mousse céramique constituée de sphères creuses à parois en alumine  $\alpha$ . Au sein de cette mousse, une petite quantité de nickel est détectée. Cet élément a diffusé vers l'extérieur au cours du procédé d'aluminisation et est associé à l'aluminium et l'oxygène sous la forme de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  selon les diffractogrammes obtenus en faible incidence en DRX. La seconde différence porte sur la formation aux joints de grains de la zone de diffusion des revêtements obtenus par cémentation en caisse de la phase  $\gamma'\text{-NiAl}$ .

De plus, comme présenté dans le chapitre 3, les échantillons Particoat ont été soumis avant oxydation à un traitement thermique sous argon, contenant 5 vpm  $\text{H}_2\text{O}$  et 2 vpm  $\text{O}_2$  selon le fabricant – MESSER. La pression partielle en dioxygène est donc très faible mais supérieure à la pression d'oxydation de l'aluminium à 1100°C (environ  $10^{-35}$  bar). La formation de l'alumine  $\alpha$ , thermodynamiquement la plus stable, est alors favorisée. Ce traitement thermique s'accompagne donc d'une légère oxydation et de la formation probable sur le substrat d'une mince couche d'oxyde d'aluminium de type  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

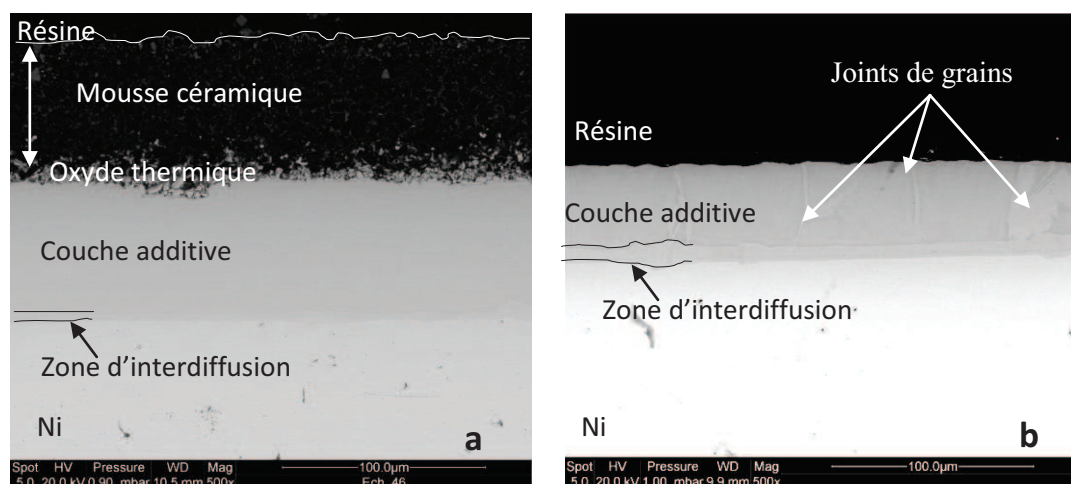


Figure V - 1 - Images MEB des coupes transverses des échantillons aluminisés : (a) par procédé Particoat ; (b) par cémentation en caisse.

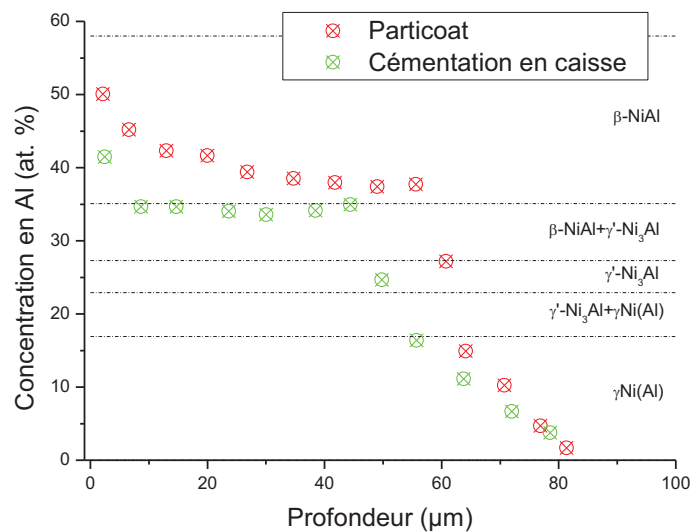


Figure V - 2 - Concentration en aluminium en fonction de la profondeur dans le substrat pour les échantillons aluminisés : (a) par procédé Particoat (en rouge) ; (b) par cémentation en caisse (en vert).

## V.2 Comportement en oxydation isotherme

Dans le but de déterminer la résistance à l'oxydation haute température conférée par les revêtements élaborés, des tests d'oxydation isotherme de courte durée (100h) ont été effectués en thermobalance. Avant et après oxydation, les échantillons ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à une analyse dispersive en énergie (EDS) ainsi que par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie micro-Raman.

Dans un premier temps, les cinétiques d'oxydation seront discutées afin d'évaluer les performances des revêtements. Les résultats des analyses effectuées seront ensuite présentés : morphologie de surface des substrats après oxydation (MEB), analyse des différentes phases cristallines présentes (DRX), tracé des profils de concentration des éléments présents en fonction du temps et de la température (EDS).

### V.2.1 Cinétiques d'oxydation

Le comportement en conditions d'oxydation isotherme a été étudié à des températures comprises entre 900 et 1100°C pour différents types d'échantillons de nickel : non revêtus ; revêtus par cémentation en caisse ; revêtus par barbotine suivant le procédé Particoat et, pour certaines températures, revêtus suivant le procédé Particoat puis sablés pour éliminer la mousse d'alumine de la surface.

Les courbes cinétiques des oxydations réalisées à 1100°C sont données sur la figure V - 3. Elles présentent toutes une allure parabolique. Tous les échantillons revêtus s'oxydent moins que le nickel non revêtu. La prise de masse pour le revêtement « Particoat » (courbe rouge) est plus importante que celle du revêtement industriel (courbe verte).

Une hypothèse qui peut être formulée pour expliquer cette différence de comportement entre les deux types de revêtements est la présence, au sein de la mousse, d'aluminium résiduel et/ou de

nickel résultant du processus de formation du revêtement, susceptibles de contribuer par leur oxydation à la prise de masse.

Pour vérifier cette hypothèse, une expérience a alors été réalisée avec un échantillon revêtu suivant le procédé Particoat puis sablé pour éliminer la mousse tout en conservant le revêtement métallique. La courbe de prise de masse de cet échantillon (courbe pointillés rouge) est alors beaucoup plus proche de celle de l'échantillon aluminisé par cémentation en caisse. Ce résultat confirme que l'oxydation d'éléments métalliques encore contenus dans la mousse à l'issue de l'élaboration du revêtement est bien susceptible de contribuer de façon non négligeable à la prise de masse observée.

La présence d'aluminium métallique dans la partie mousse du revêtement « Particoat » a effectivement pu être mise en évidence. Pour ce faire, un revêtement a été gratté après le traitement thermique d'aluminisation puis la mousse ainsi récupérée a, dans un premier temps, été analysée par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté en figure V - 4 (en rouge). Il comporte des pics correspondant à :

- de l'alumine  $\alpha$ , résultant de l'oxydation des parois des sphères lors du traitement thermique de la barbotine,
- une légère contribution du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  provenant de la réaction  $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  [2], qui montre que du nickel a diffusé vers l'extérieur pendant le traitement thermique,
- de l'aluminium à l'état métallique, en quantité relativement importante.

Dans un second temps, ces résidus ont été oxydés dans les mêmes conditions que les échantillons présentés ci-dessus (100 h à 1100°C) puis une analyse par DRX a été effectuée (cf. figure V - 4, en noir). Celle-ci montre que la contribution de l'Al métallique a presque entièrement disparu. Par ailleurs, les diffractogrammes comportent des pics attribués à  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , ce qui confirme qu'une certaine quantité de nickel s'est également oxydée. Il reste également un pic, marqué d'un point d'interrogation, non identifié.

On peut donc affirmer que le surcroît de prise de masse observé est bien lié à l'oxydation d'aluminium et de nickel qui étaient présents à l'état métalliques dans la mousse. Le traitement thermique appliqué n'a donc pas permis de faire diffuser dans le substrat la totalité de l'aluminium initialement contenu dans les sphères de la barbotine.

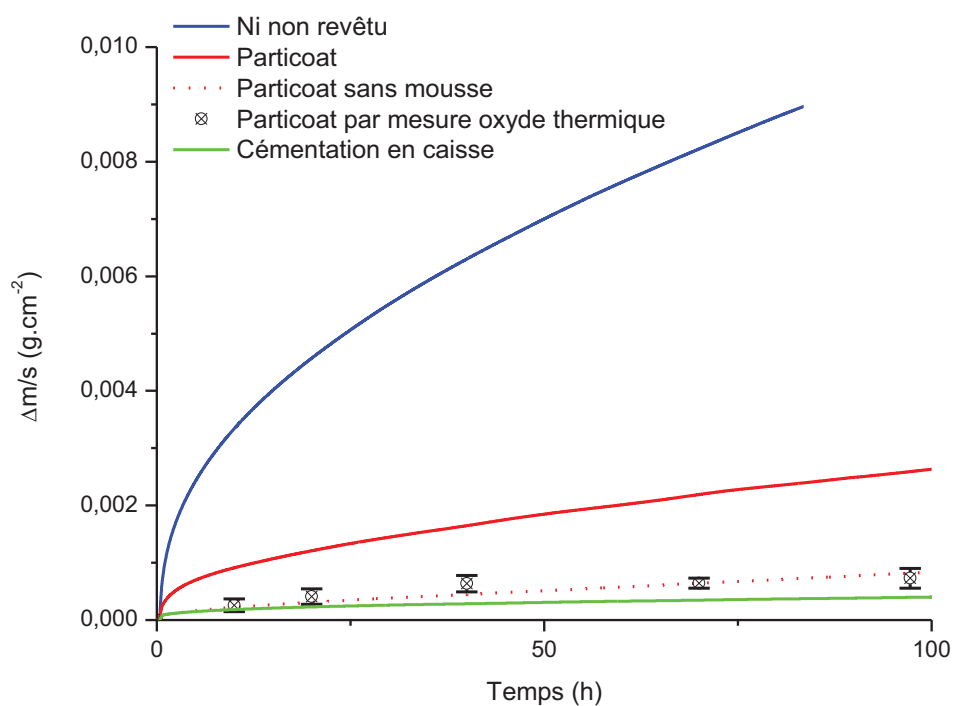


Figure V - 3 - Prises de masse par unité d'aire d'échantillons de nickel aluminisés ou non en fonction du temps d'exposition à 1100°C sous air synthétique.

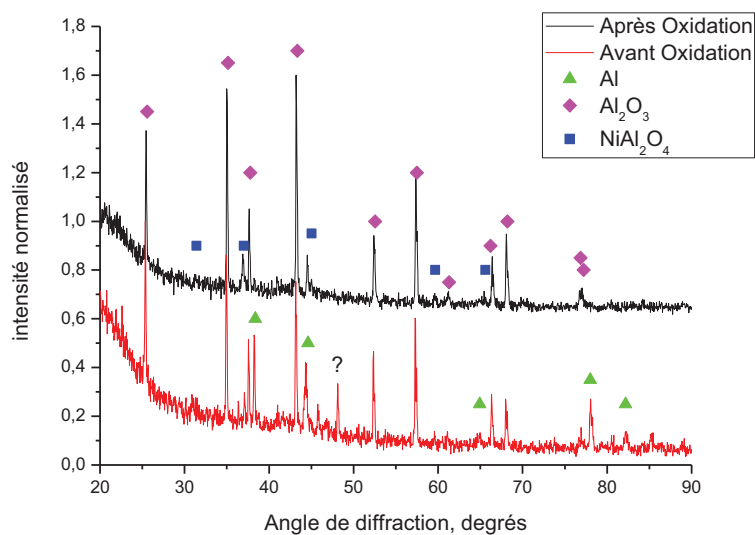


Figure V - 4 - Diffractogrammes des rayons X obtenus pour des mousses grattées sur des échantillons «Particoat » avant (en rouge) et après (en noir) 100 h d'oxydation à 1100°C sous air synthétique.

Les courbes cinétiques des échantillons oxydés à 900°C, 950°C, 1000°C et 1050°C sont présentées sur la figure V - 5.

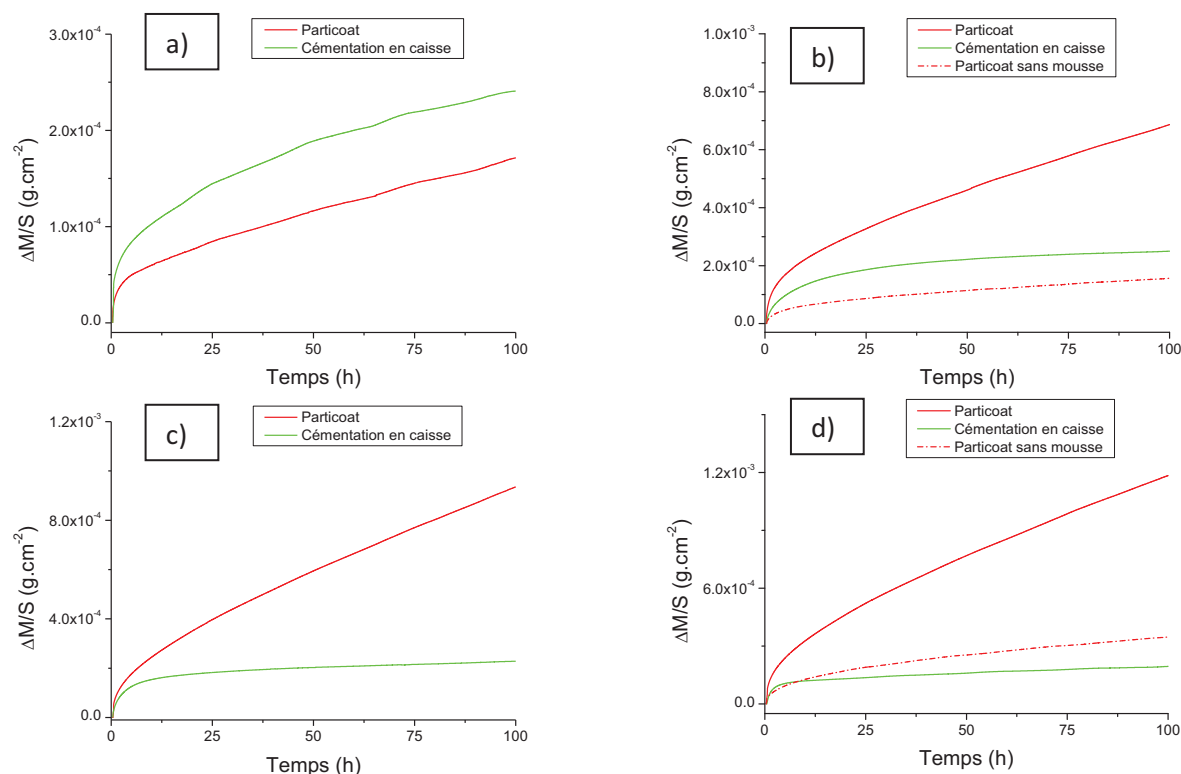


Figure V - 5 - Prises de masse par unité de surface des échantillons revêtus selon Particoat (courbe rouge), par cémentation en caisse (courbe verte) et selon Particoat avec élimination de la mousse (courbe pointillés rouges) en fonction du temps d'oxydation à : (a) 900°C ; (b) 950°C ; (c) 1000°C ; (d) 1050°C sous air synthétique.

Aux températures comprises entre 950°C et 1050°C, la prise de masse des échantillons « Particoat » avec mousse est plus importante que celle des échantillons revêtus par cémentation en caisse. Lorsque les échantillons « Particoat » ont été sablés préalablement à l'oxydation (mousse éliminée), les prises de masse sont très proches de celles obtenues sur les échantillons revêtus par cémentation. Ces résultats confirment ceux obtenus à 1100°C et démontrent que les aluminures formés ont, quel que soit le procédé d'aluminisation, un comportement à l'oxydation tout à fait similaire.

En revanche, pour les oxydations réalisées à 900°C, la prise de masse des échantillons « Particoat » est plus faible que celle des échantillons aluminisés par cémentation en caisse (Figure V - 5 a)).

Ce résultat a priori surprenant peut être interprété comme suit : au cours du traitement thermique appliqué lors du procédé Particoat, les échantillons sont soumis à une pression partielle de dioxygène certes très faible mais suffisante pour provoquer lors du traitement thermique (700°C/2h ; 1100°C/2h) une légère pré-oxydation du substrat conduisant à la formation d'alumine alpha thermodynamiquement stable dans ces conditions. Cette alumine  $\alpha$  va favoriser la formation directe de cette phase lors de l'oxydation ultérieure à 900°C, sans passer par l'intermédiaire d'aluminures de transition comme c'est le cas de la plupart des systèmes alumino-formeurs à cette température

[ex 3-5]. Dans le cas des échantillons revêtus par cémentation en caisse, l'oxydation à 900°C conduit à la formation d'alumines de transition à croissance plus rapide [5], ce qui pourrait expliquer que la prise de masse observée est légèrement supérieure.

Afin de pouvoir comparer de manière plus quantitative le comportement en oxydation isotherme des différents revêtements, les constantes de vitesse de croissance des couches d'oxyde ont été calculées pour toutes les températures d'oxydation. Les constantes paraboliques  $k_p$  ont été déterminées à partir des courbes transformées  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$ , d'une part en ne prenant en compte que les parties linéaires des courbes, situées au delà de la formation des phases de transition, c'est-à-dire une fois le régime parabolique de croissance des oxydes bien établi et d'autre part en supposant la croissance d'un oxyde thermique unique. Par exemple, la figure V - 6 présente la prise de masse (ramenée à une unité d'aire) élevée au carré en fonction du temps d'oxydation à 950°C, pour un échantillon aluminisé par cémentation en caisse. Cette courbe peut être découpée en trois parties :

- une première partie, avec une prise de masse rapide, peut être attribuée à la formation d'alumines de transition [3,4],
- une seconde partie non parabolique, dite de transition,
- une troisième partie, pouvant correspondre à un régime stable associé à la formation d'alumine  $\alpha$ , s'accompagnant d'une faible vitesse de croissance [3,4].

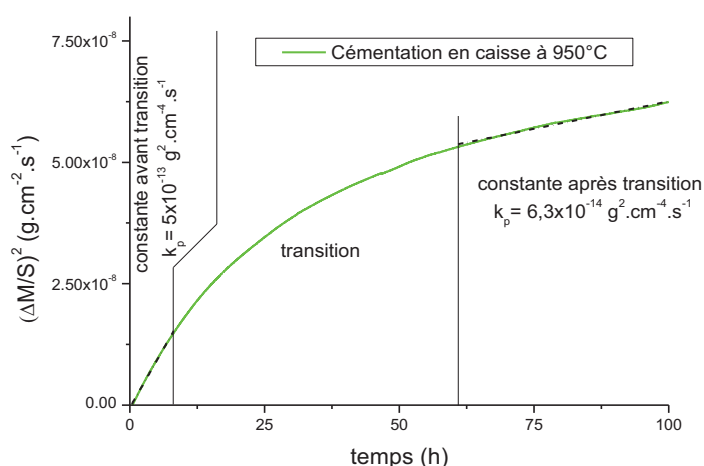


Figure V - 6 - courbe  $(\Delta m/S)^2 = f(t)$  pour un échantillon aluminisé par cémentation en caisse oxydé 100h sous air synthétique à 950°C.

Cette dernière partie est celle prise en compte pour la comparaison des échantillons. Les durées des deux premiers stades peuvent être plus ou moins longues car la transformation des alumines de transition en alumine  $\alpha$  stable s'effectue plus ou moins rapidement en fonction de la température [6]. L'ensemble des valeurs ainsi déterminées est reporté dans le tableau V - 1.

Tableau V - 1 - Valeurs des constantes paraboliques  $k_p$  des vitesses de croissance de la couche d'oxyde

| $k_p$<br>( $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ) | Particoat             | Cémentation en<br>caisse | Particoat sans<br>mousse | Particoat : calcul à partir de<br>l'épaisseur de la couche<br>d'oxyde thermique |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 900°C                                                  | $7,7 \times 10^{-14}$ | $1,5 \times 10^{-13}$    | /                        | /                                                                               |
| 950°C                                                  | $1,3 \times 10^{-12}$ | $6,3 \times 10^{-14}$    | $6,3 \times 10^{-14}$    | /                                                                               |
| 1000°C                                                 | $2,4 \times 10^{-12}$ | $6,1 \times 10^{-14}$    | /                        | /                                                                               |
| 1050°C                                                 | $3,9 \times 10^{-12}$ | $7,2 \times 10^{-14}$    | $3,2 \times 10^{-13}$    | /                                                                               |
| 1100°C                                                 | $1,9 \times 10^{-11}$ | $3,7 \times 10^{-13}$    | $1,4 \times 10^{-12}$    | $1,5 \times 10^{-12}$                                                           |

Les valeurs des constantes paraboliques obtenues pour les échantillons revêtus par cémentation en caisse sont en bon accord avec celles données par M.W. Brumm et H.J. Grabke. [7] pour l'oxydation de NiAl massif.

Les valeurs des constantes paraboliques calculées pour les échantillons aluminisés par barbotine s'avèrent plus élevées que celles des échantillons aluminisés par cémentation en caisse d'environ deux ordres de grandeur, pour toutes les températures.

Pour comparer plus directement le comportement des échantillons aluminisés par « Particoat » avec celui des échantillons aluminisés par cémentation, les constantes paraboliques ont été calculées pour des spécimens oxydés à 950°C, 1050°C et 1100°C sans mousse d'alumine (éliminée par sablage). L'écart entre les valeurs est alors moins grand (tableau V - 1) mais reste environ d'un ordre de grandeur.

La méthode des  $k_p$  instantanées a aussi été utilisée, mais elle n'apporte pas plus d'information que la méthode de calcul présentée précédemment. Il n'y a pas de variation importante du  $k_p$  en fonction du temps. Les courbes correspondant à toutes les températures sont présentées en annexe 3.

De plus, pour essayer de valider les valeurs obtenues dans les conditions précédentes, la constante  $k_p$  pour l'oxydation à 1100°C a été calculée à partir de la mesure en coupe transverse de l'épaisseur de l'oxyde thermique formé sur des échantillons avec mousse. Dix mesures ont été effectuées afin de calculer une valeur moyenne représentative. Cette épaisseur d'oxyde thermique formé permet de remonter à la prise de masse par unité de surface et donc de tracer une courbe pour calculer la constante de vitesse,  $k_p$ . A 1100°C, on suppose que la couche d'oxyde formée est dense et constituée seulement d'alumine  $\alpha$ . La prise de masse par unité de surface peut alors être calculée à l'aide de la relation :

$$\frac{\Delta M}{S} = \frac{e \times \rho \times y \times M_O}{M_{M_xO_y}} \quad (\text{en } g.cm^{-2})$$

avec : e : épaisseur de l'oxyde (en cm)

$\rho$  : masse volumique théorique de l'alumine  $\alpha$  (3,98 g.cm<sup>-3</sup>),

$M_O$  : masse molaire de l'oxygène (16 g.mol<sup>-1</sup>),

$M_{Al_2O_3}$  : masse molaire de l'oxyde (101,96 g.mol<sup>-1</sup>),

y : nombre de moles d'atomes d'oxygène nécessaires pour former une mole d'oxyde d'aluminium (y = 3).

Cette procédure a été utilisée sur cinq échantillons revêtus selon le procédé « Particoat » oxydés à 1100°C pendant différentes durées : 10h, 20h, 40h, 70h et 100h. La valeur de  $k_p$  obtenue à partir de la courbe tracée grâce aux résultats de ces calculs est similaire à celle obtenue pour l'échantillon Particoat sans mousse, soit  $1,4 \times 10^{-12} \text{ g}^2.cm^{-4}.s^{-1}$ . Les valeurs obtenues pour tous les échantillons sont résumées dans le tableau V - 1.

Plusieurs températures ayant été testées, il est possible de regrouper les résultats sur un graphe d'Arrhenius, ainsi que d'autres issus des travaux de thèse de C. Choux se rapportant à l'oxydation de revêtements d'aluminisation basse activité réalisés sur nickel pur [8], et de les superposer au graphe de la figure V-7 proposé par H.J. Grabke [9].

Les valeurs de  $k_p$  pour les échantillons « Particoat » sont proches de la droite correspondant aux valeurs des constantes paraboliques obtenues lors de la formation d'alumine  $\theta$ . Cependant, les résultats des analyses  $\mu$ -Raman et DRX (présentés par la suite), excluent la présence d'alumine  $\theta$ . L'origine de la valeur élevée de  $k_p$  est donc autre. Comme nous l'avons vu précédemment, plusieurs phénomènes se produisent simultanément : formation d'alumine et transformation /oxydation de la mousse. La valeur de  $k_p$  déterminée est globale et prend en compte l'ensemble des phénomènes. Pour les échantillons revêtus par cémentation en caisse (croix vertes), les valeurs sont plus cohérentes avec celles reportées par H.J Grabke [10].

Sont également reportées sur le diagramme les valeurs des  $k_p$  des échantillons aluminisés par cémentation, avant la transition et la stabilisation de la constante parabolique, c'est-à-dire pour la première étape de l'oxydation (points verts). Ces valeurs sont dans le domaine de celles des  $k_p$  de la formation d'alumine  $\theta$ . Ce résultat correspond à une formation initiale d'alumine de transition, par croissance cationique externe [10]. Par la suite, la formation, par croissance mixte anionique et cationique [11] d'alumine  $\alpha$  plus protectrice, conduit à de plus faibles valeurs de  $k_p$ .

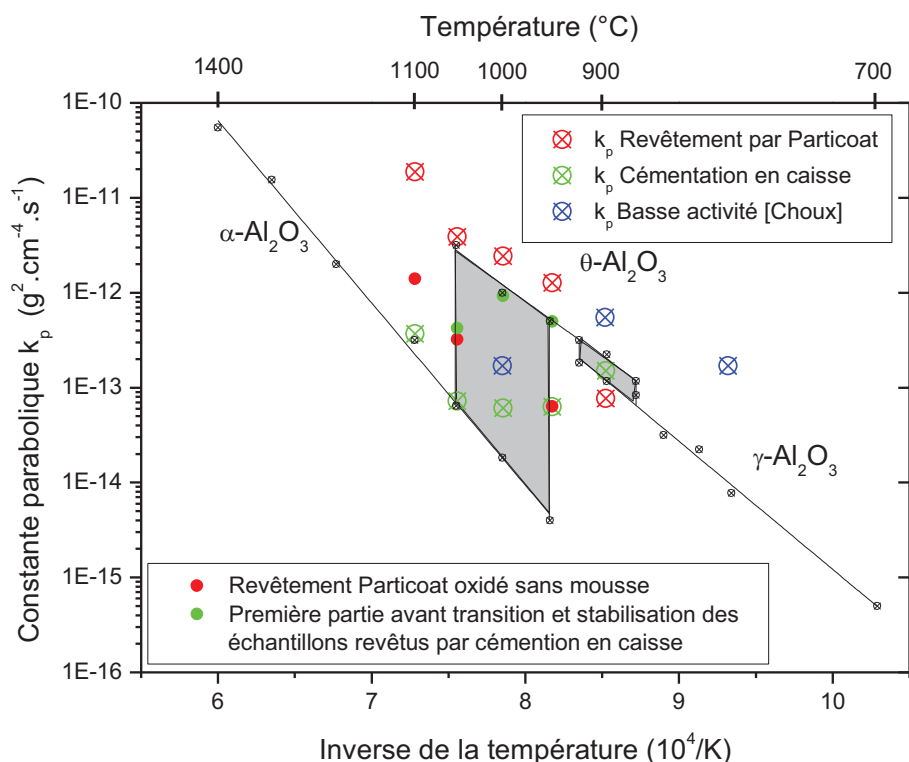


Figure V - 7 - Diagramme d'Arrhenius pour l'oxydation de NiAl (50-50) pur (les régions grisées indiquent un changement de  $k_p$  avec le temps). Comparaison entre les valeurs de la littérature [9] et celles obtenues après 100h d'oxydation sous air synthétique des échantillons Particoat et de ceux aluminisés par cémentation en caisse.

En ce qui concerne les valeurs extraites des travaux de C. Choux [8], les constantes correspondant aux températures de 800°C et 900°C sont supérieures à celles du NiAl massif. Les auteurs ont attribué ce résultat à un enrichissement plus important en aluminium sur les quelques premiers micromètres de profondeur, conduisant à la présence de l'intermétallique  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . La valeur à 1000°C est proche de celles obtenues sur nos systèmes.

Il faut également rappeler que l'état de surface est susceptible de jouer un rôle important sur les valeurs des constantes cinétiques. Les échantillons Particoat sans mousse céramique (éliminée par sablage) présentent une surface plus rugueuse que des échantillons polis, ce qui peut conduire à des constantes paraboliques plus élevées [12,13]

On peut donc conclure que le comportement en oxydation à haute température de l'aluminure obtenu par le procédé « Particoat » est très proche de celui de la référence industrielle utilisée dans cette étude (aluminisation par cémentation en caisse). Il a de plus été mis en évidence que la mousse céramique formée lors de l'aluminisation selon « Particoat », composée de sphères creuses d'alumine  $\alpha$ , participe à la prise de masse observée via l'oxydation de l'aluminium et du nickel encore présents dans celle-ci après le traitement thermique de formation du revêtement.

### V.2.2 Caractérisations

Les surfaces des échantillons revêtus par l'une ou l'autre des techniques d'aluminisation ont été observées en MEB. Les échantillons revêtus par barbotine seront tout d'abord présentés puis ceux aluminisés par cémentation en caisse. Les morphologies sont en effet très différentes en raison de la présence de la structure mousse à la surface des échantillons « Particoat ».

La figure V -8 présente les clichés MEB de la surface des échantillons revêtus par barbotine après oxydation aux températures de 950°C (figure V -8 a) et b)) et 1100°C (figure V -8 c) et d)).

Après oxydation à 950°C, les particules sphériques observées semblent hérissées de petites aiguilles, morphologie typique de la phase  $\theta$  de l'alumine [14.]. Cette alumine  $\theta$  pourrait s'être formée en début d'oxydation puis avoir évolué en alumine- $\alpha$  tout en conservant la morphologie initiale [15]. Les analyses par spectrométrie micro-Raman ne montrent en effet pas d'alumine de transition. Par ailleurs, Eisenreich et al. ont montré que très peu d'alumine de transition est formée au cours de l'oxydation de microsphères [16]. Ces particules sphériques sont très probablement creuses (certaines sont ouvertes), en accord avec les résultats de Kolarik et al. [17]. Ces auteurs ont proposé que deux phénomènes se produisent simultanément au cours de l'oxydation : la surface des sphères s'oxyde et l'aluminium quitte les sphères pour migrer en direction du substrat, en raison des gradients de composition entre le revêtement (riche en Al) et le substrat (riche en Ni). On observe alors la formation de sphères creuses d'alumine qui, s'assemblant par frittage, forment une structure de type quasi-mousse.

Après oxydation à 1100°C, toutes les sphères ont perdu leur sphéricité et sont creuses et leurs parois présentent une morphologie typique de celle de l'alumine  $\alpha$  [18]. Elles sont percées de nombreux trous et, contrairement à ce qui a été observé à 950°C, aucune aiguille n'est visible, ce qui laisse supposer que l'alumine  $\alpha$  se forme dès le début de l'oxydation.

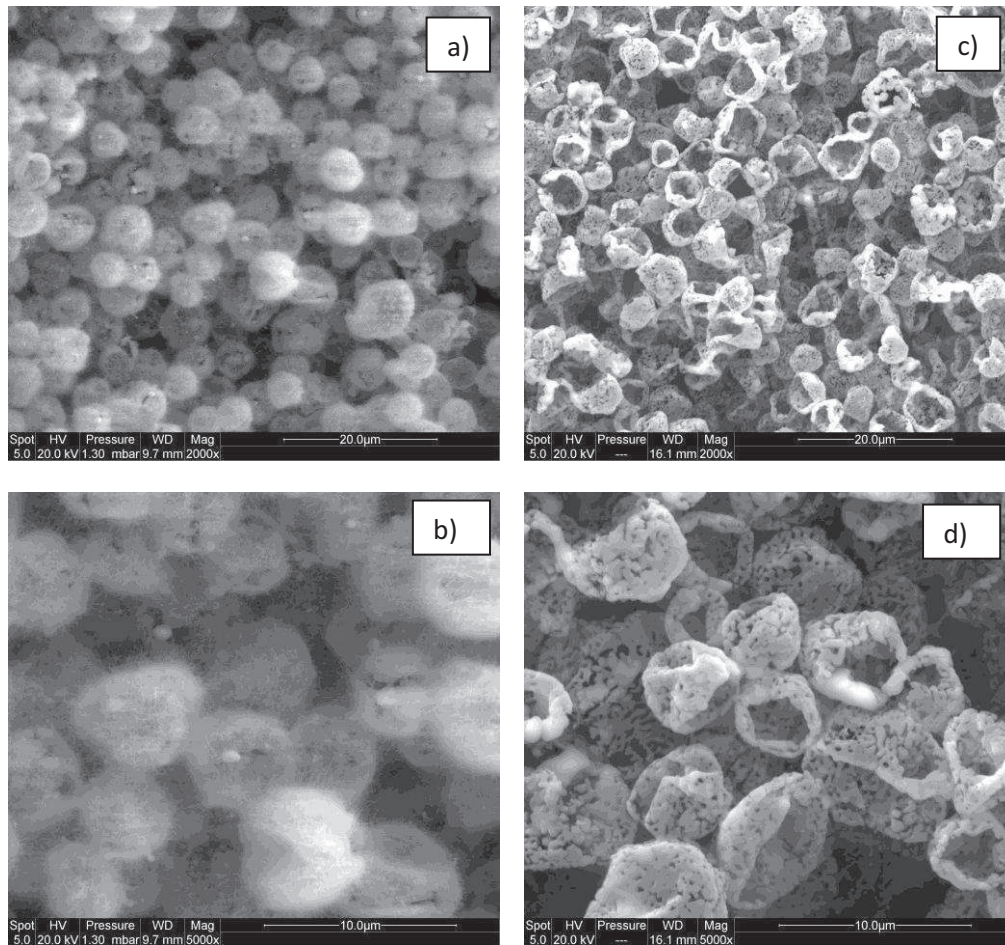


Figure V - 8 - Images MEB (mode électrons secondaires) de la surface des échantillons revêtus par Particoat oxydés 100 heures sous air synthétique à : (a) et (b) 950°C ; (c) et (d) 1100°C sous air synthétique.

D'une manière plus globale, la couche de sphères creuses est adhérente, exception faite des bords de l'échantillon où de l'écaillage s'est produit, vraisemblablement au cours du refroidissement car les courbes d'ATG ne présentent pas d'incident durant l'oxydation (cf. figure V -9). Trois zones différentes peuvent être distinguées. En bas à gauche, on observe de gros grains facettés correspondant à de l'oxyde de nickel NiO [19,20]. La formation de cet oxyde peut être due à une aluminisation insuffisante des bords de l'échantillon, en raison d'un retrait lors du séchage, ou à un manque lors du dépôt. L'absence d'aluminium dans ces zones favorise alors la formation de NiO [21]. Dans la zone centrale, on retrouve des sphères creuses restées adhérentes. Enfin, en haut à droite, on observe une zone présentant des cavités qui apparaît vraisemblablement après l'écaillage de la couche d'oxyde thermique et de la couche de structure quasi-mousse. Ces cavités se forment par coalescence de lacunes qui sont la conséquence de la migration cationique préférentielle lors de la formation de la couche d'oxyde [9] En effet, cette zone, non oxydée, présente une morphologie déjà observée lors de l'oxydation de  $\beta$ -NiAl lorsque la couche d'oxyde se détache du substrat [22].

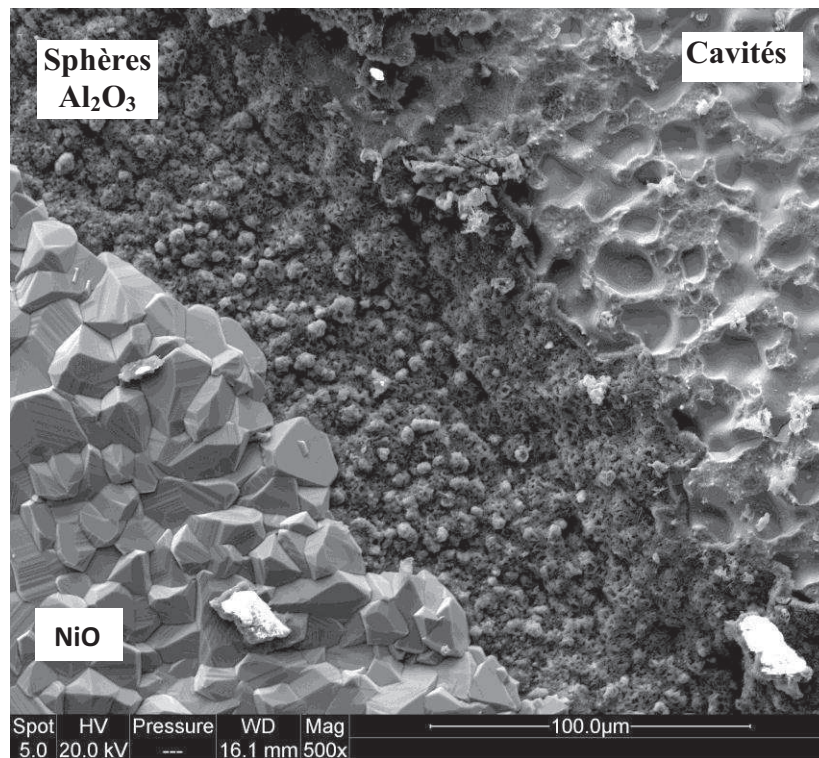


Figure V - 9 - Image MEB du bord d'un échantillon revêtu par Particoat après 100 h d'oxydation sous air synthétique à 1100°C.

La figure V -10 présente les images MEB d'échantillons aluminisés par cémentation en caisse après oxydation aux mêmes températures que précédemment [950°C, image (a)], et 1100°C, image (b)].

En accord avec la littérature [7], on observe à 950°C la formation en surface d'aiguilles, morphologie typique d'une alumine de transition.

En revanche, à 1100° C, la morphologie est typique de l'alumine  $\alpha$  [18]. On observe dans la couche la présence de fissures, probablement induites par la relaxation des contraintes accumulées lors du refroidissement rapide (environ 50°C/ min) des échantillons. On peut aussi noter que les échantillons revêtus par cémentation en caisse présentent une surface très homogène. Il n'y a dans ce cas pas d'effet « de bord » comme observé sur les échantillons « Particoat », ce qui est la conséquence directe de l'homogénéité des revêtements obtenus par les procédés du type CVD [23].

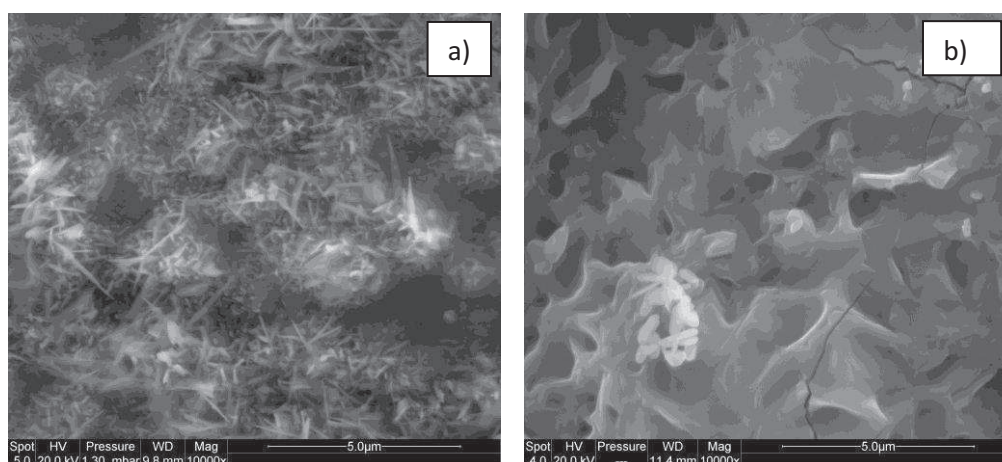


Figure V - 10 - Images MEB de la surface des échantillons revêtus par cémentation en caisse après 100 h d'oxydation sous air synthétique à : (a) 950°C ; (b) 1100°C.

Des analyses DRX ont été effectuées pour tous les échantillons. Les résultats sont regroupés dans le tableau V - 2. Celui-ci donne les principales phases observées après 100h d'oxydation aux différentes températures pour les deux revêtements considérés (Particoat et cémentation en caisse). Les phases intermétalliques identifiées sont présentées dans l'ordre décroissant des intensités relatives des pics les plus intenses ; il en est de même pour les phases oxydes.

Tableau V - 2 - Phases identifiées par DRX après 100 h d'oxydation sous air synthétique à différentes températures.

| Température | Particoat                                                                                       | Cémentation en caisse                                                                                |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 900°C       | $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4$ | $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 950°C       | $\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4$               | $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 1000°C      | $\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4$               | $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$                                |
| 1050°C      | $\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4$               | $\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$                                              |
| 1100°C      | $\text{Ni(Al)}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4$                      | $\text{Ni(Al)}$ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$                                                     |

Pour tous les échantillons et à toutes les températures, on observe la présence d'alumine  $\alpha$ . Cependant, pour les échantillons revêtus par cémentation en caisse puis oxydés à 900°C et 950°C, une proportion importante d'alumine  $\theta$  est également mise en évidence, résultats en accord avec la littérature [7,18]. Ni la durée d'oxydation ni la température ne sont probablement, dans ce cas, assez élevées pour permettre la transformation complète de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [14]. Les spectres de micro-spectroscopie Raman, obtenus par pointés depuis le centre jusqu'au bord de l'échantillon, montrent pour 900°C/100h (Figure V - 11 a)) la présence exclusive du doublet de l'alumine  $\alpha$ , sauf à proximité des bords où un signal très faible correspondant à l'alumine  $\theta$  est aussi décelé. Ces observations sont valables pour toutes les températures avec une disparition totale du signal de l'alumine  $\theta$  pour les températures les plus hautes ( $> 1000^\circ\text{C}$ ). Cette absence de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , même à 900°C, est probablement due au traitement thermique réalisé à 1100°C sous très faible pression partielle de dioxygène, qui favorise l'apparition d'alumine  $\alpha$  avant même l'étape d'oxydation. En revanche, pour les échantillons revêtus par cémentation en caisse, les deux alumines  $\alpha$  et  $\theta$  sont

présentes après oxydation à 900°C et 950°C (figure V - 11 b pour 900°C). Aux températures supérieures ou égales à 1000°C, la disparition de l'alumine  $\theta$  semble totale (figure V - 11 c) ou alors celle-ci reste très localisée sur les parties écaillées.

Sur les échantillons revêtus par barbotine, le spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  est également détecté après oxydation. L'existence de ce composé peut être attribuée à la diffusion de nickel du substrat vers l'extérieur lors de l'élaboration du revêtement. L'oxydation de ce nickel conduit ensuite à la formation de NiO qui, par réaction avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donne  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . [2].

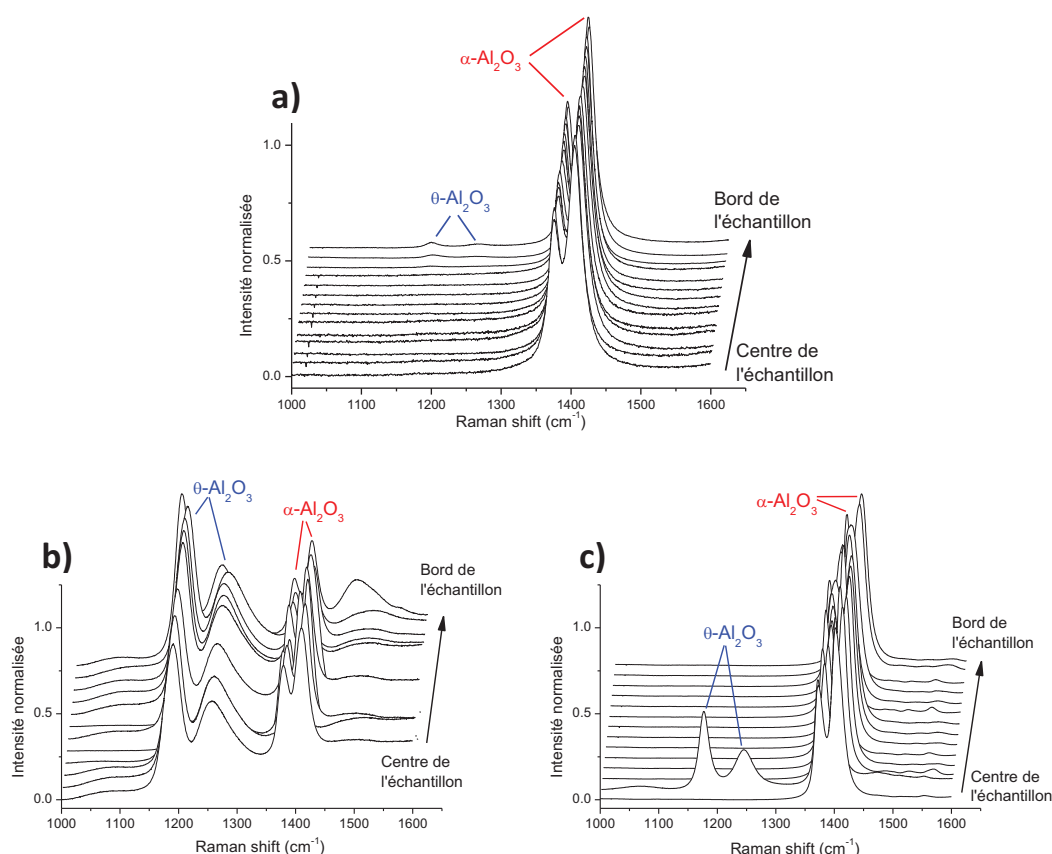


figure V - 11 – Spectres Raman des échantillons : a) Particoat oxydé 100h à 900°C, b) cimenté en caisse oxydé 100h à 900°C et c) 100h à 1000°C

L'évolution des composés intermétalliques a également été suivie par DRX et MEB+EDS. En effet, durant l'oxydation, l'aluminium est consommé d'une part pour former la couche d'oxyde thermique et d'autre part par diffusion vers le cœur du substrat. La phase  $\beta\text{-NiAl}$  initialement présente évolue alors vers  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  et enfin vers une solution solide  $\text{Ni(Al)}$  suivant le diagramme d'équilibre thermodynamique [24]. L'évolution est plus importante avec l'augmentation de la température, aussi bien sur les substrats revêtus par barbotine que sur ceux revêtus par cémentation en caisse. Ces transformations ont également été mises en évidence sur d'autres systèmes comme par exemple sur les superalliages base nickel revêtus [ex.25,26].

La Figure V - 12 présente les clichés MEB en coupe transverse des échantillons revêtus par barbotine (colonne de gauche) et par cémentation en caisse (colonne de droite). Les échantillons revêtus par le procédé Particoat présentent tous à leur surface une mousse céramique, composée de sphères

creuses d'alumine, adhérente à toutes les températures testées. Pour les deux types d'aluminisation, une couche d'oxyde thermique (TGO) est présente en surface de la partie métallique.

Dans le cas de l'oxydation à 900°C, la couche d'oxyde semble plus épaisse sur l'échantillon cimenté en caisse, ce qui pourrait résulter de la croissance d'alumine de transition  $\gamma$  ou  $\theta$  présentant des cinétiques de formation plus importantes [9,10]. Pour les échantillons oxydés à plus haute température, la TGO semble plus épaisse sur les échantillons revêtus par Particoat.

Si on s'intéresse au substrat, les coupes transverses mettent clairement en évidence les transformations se produisant au sein des revêtements de diffusion.

Au cours de l'oxydation à 900°C, la phase  $\beta$ -NiAl évolue vers  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, principalement aux joints de grains, bien connus pour constituer des chemins de diffusion préférentiels [27], ainsi qu'au contact du substrat. Pour vérifier que les phases présentes sont bien celle attendues, des analyses ont été effectuées par EDS (Figure V – 13). L'appauvrissement en Al plus important au niveau de l'interface oxyde thermique/revêtement de diffusion semble en accord avec la formation d'un TGO plus épais (consommation d'Al plus importante).

A 1050°C, la phase  $\beta$ -NiAl semble avoir complètement disparu et le revêtement, dont l'épaisseur a fortement diminué, est alors uniquement formé de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. A 1100°C, l'absence de tout contraste en mode électrons rétrodiffusés montre que la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al a à son tour totalement disparu au profit d'une solution solide Ni(Al). Ces transformations et les phases obtenues ont été confirmées par DRX (cf. tableau V - 2).

La transformation des revêtements de diffusion se produit donc selon la séquence suivante, en accord avec les résultats de la littérature [25,28,29]



Cette transformation peut être validée en étudiant l'évolution de la concentration en Al (analyses par pointés EDS) en fonction de la profondeur dans le substrat et a été déterminée par EDS, avant et après oxydation. La figure V -13 présente les résultats pour les trois températures 900°C, 1050°C et 1100°C. Les courbes correspondant à 950°C et 1000°C sont très proches de celle obtenue à 900°C et seule cette dernière est donc présentée.

Pour les échantillons oxydés, les profils de concentration d'aluminium montrent en premier lieu la diffusion de cet élément au sein du substrat. En effet, avant l'étape d'oxydation, la profondeur maximale à laquelle l'aluminium est détecté par EDS est d'environ 80  $\mu\text{m}$ . Après 100h d'oxydation à 1100°C, cas le plus extrême, l'aluminium est détecté à plus de 180  $\mu\text{m}$  de profondeur. Les courbes mettent également en évidence que la concentration en aluminium évolue de façon identique pour les substrats revêtus selon les deux procédés. De si grandes profondeurs de diffusion peuvent s'expliquer par le fait que la diffusion de l'aluminium dans le nickel n'est ici pas limitée par la présence d'éléments d'alliage.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette partie consacrée à l'oxydation isotherme :

- la cinétique d'oxydation plus rapide des revêtements Particoat, par rapport à ceux élaborés par les méthodes classiques, peut être attribuée à différentes causes : défauts d'aluminisation liés aux effets

de bord ou encore contribution à la prise de masse liée à l'oxydation de Al et Ni présents dans la mousse à l'issue du traitement thermique d'élaboration. Néanmoins, il convient de noter que nous avons considéré une surface plane d'oxydation « S », alors que dans le cas des revêtements Particoat, il serait nécessaire de pouvoir déterminer la surface réelle des sphères, car celles-ci contribuent aussi au phénomène global d'oxydation.

- le mécanisme de dégradation du revêtement se produit par inter-diffusion selon la séquence de transformations de phases suivante :  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al} \rightarrow \gamma\text{-Ni(Al)}$ , quel que soit le type d'aluminisation,
- la pré-oxydation des revêtements Particoat se produisant lors du traitement thermique donne naissance à de l'alumine  $\alpha$ , ce qui empêche la formation d'alumines de transition habituellement observée aux températures d'oxydation les plus basses (900°C pour notre étude).

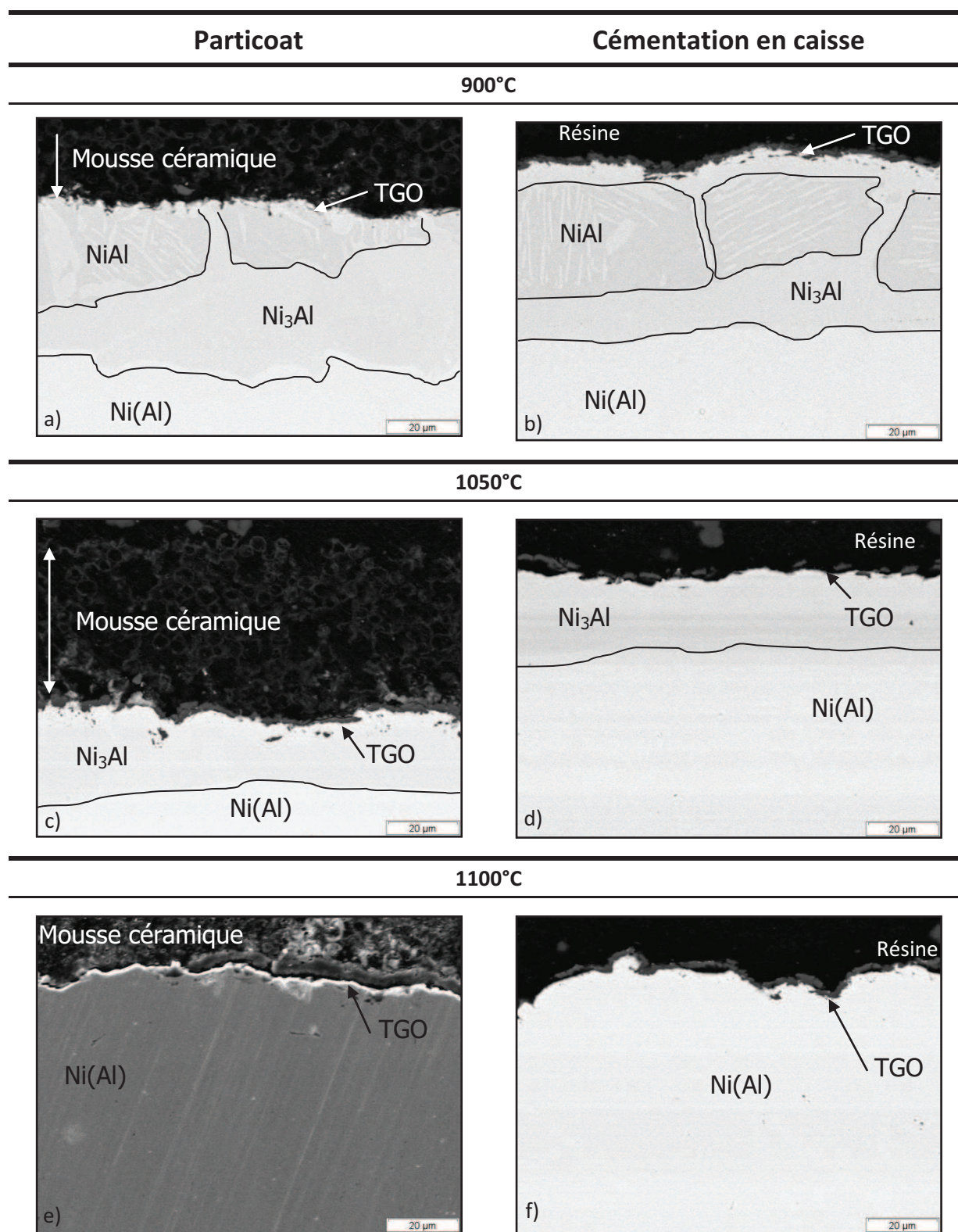
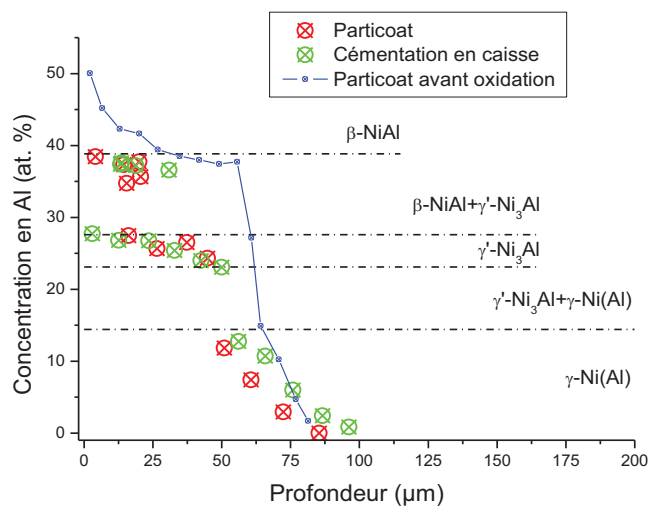
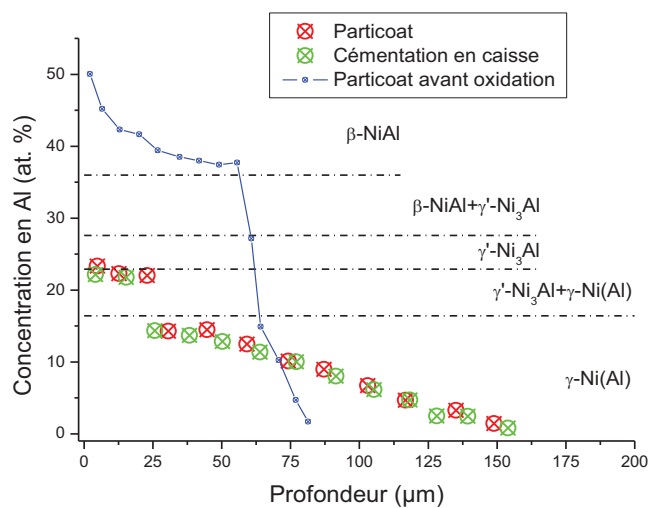


Figure V - 12 - Images MEB des coupes transverses des échantillons revêtus par Particoat (colonne de gauche) et par cémentation en caisse (colonne de droite) après 100 h d'oxydation sous air synthétique à : (a) et (b) 900°C ; (c) et (d) 1050°C ; (e) et (f) 1100°C.

a)  
900°C



b)  
1050°C



c)  
1100°C

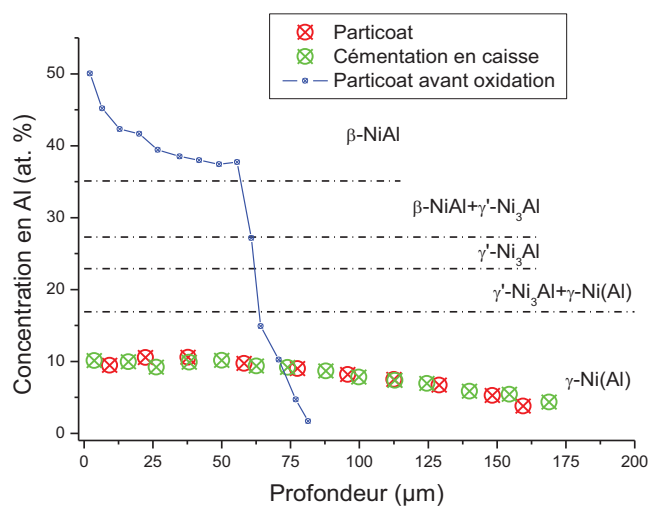


Figure V - 13 - Concentration en aluminium en fonction de la profondeur dans le substrat pour les échantillons oxydés 100 h sous air synthétique à : (a) 900°C ; (b) 1050°C ; (c) 1100°C. Revêtement Particoat (rouge), cémentation en caisse (vert). En bleu, profil pour un revêtement Particoat avant oxydation

### V.3 Comportement en oxydation cyclique.

La tenue des revêtements élaborés à partir de barbotines a ensuite été évaluée à l'aide d'essais d'oxydation cyclique. Ces tests permettent d'obtenir des informations sur la résistance aux chocs thermiques du système. Ceux-ci sont d'autant plus importants que les revêtements développés dans le cadre de cette thèse comprennent une mousse céramique dont le coefficient d'expansion thermique est généralement très différent de celui de l'intermétallique composant la partie zone de diffusion du revêtement. De plus, le domaine d'application visé pour les revêtements, i.e. les moteurs aéronautiques, exige des matériaux présentant une bonne résistance au cyclage thermique en raison des nombreuses variations de température subies par les turboréacteurs à chaque cycle d'exploitation (décollage/atterrissage).

Les revêtements Particoat obtenus par barbotine seront, dans un premier temps, soumis à 100 cycles d'oxydation sous air laboratoire d'une heure, chaque cycle comprenant 45 minutes dans le four (à 900°C, 1000°C ou 1100°C) et 15 minutes de refroidissement jusqu'à température ambiante. Dans un second temps, le comportement en oxydation cyclique des revêtements obtenus par barbotine sera comparé avec celui de revêtements obtenus par cémentation en caisse. Cette comparaison sera effectuée pour la température de 1100°C et pour au minimum 300 cycles d'oxydation d'une heure.

#### V.3.1 Cinétique d'oxydation

Afin de suivre les variations de masse des échantillons, ceux-ci ont été pesés de façon régulière, d'abord toutes les 2 heures lors des 24 premières heures d'oxydation (période où la prise de masse est la plus importante), puis toutes les 24 heures pour les cent premières heures, enfin toutes les 72 heures environ pour la suite de l'oxydation.

Les valeurs données seront alors des valeurs moyennes calculées à partir des prises de masse de quatre échantillons pour les 100 premiers cycles, puis trois pour les 100 cycles suivants, enfin deux sur les 100 derniers (un échantillon est en effet prélevé tous les cent cycles pour réaliser des coupes transverses : analyses destructives).

Il convient de signaler que la variation de masse des échantillons revêtus par barbotine ne peut être comparée directement à celle des échantillons revêtus par cémentation en caisse car une seule face est revêtue dans le premier cas. Il y a donc une forte contribution due à la formation d'oxyde de nickel sur la face non revêtue. Néanmoins, il est intéressant de comparer la variation de masse brute (masse de l'échantillon et des produits de l'écaillage) à la prise de masse nette (échantillons seuls), afin de déterminer si un écaillage s'est ou non produit. En effet, si la courbe de variation de masse nette est très proche de celle de variation de masse brute, alors il n'y a pas eu d'écaillage. Au contraire, une courbe de prise de masse nette située en dessous de la courbe de prise de masse brute traduit un phénomène d'écaillage [30].

La figure V - 14 présente l'évolution de la masse des échantillons oxydés en condition cyclique. Les échantillons Particoat revêtus par barbotine présentent une prise de masse plus importante, ce qui est logique puisque la cinétique d'oxydation de la face non revêtue, c'est-à-dire du nickel, est d'environ trois ordres de grandeur plus élevée que celle de NiAl [7,19]. De plus, l'oxydation de

l'aluminium métallique retenu dans la mousse participe également à la prise de masse enregistrée (cf. figure V -4).

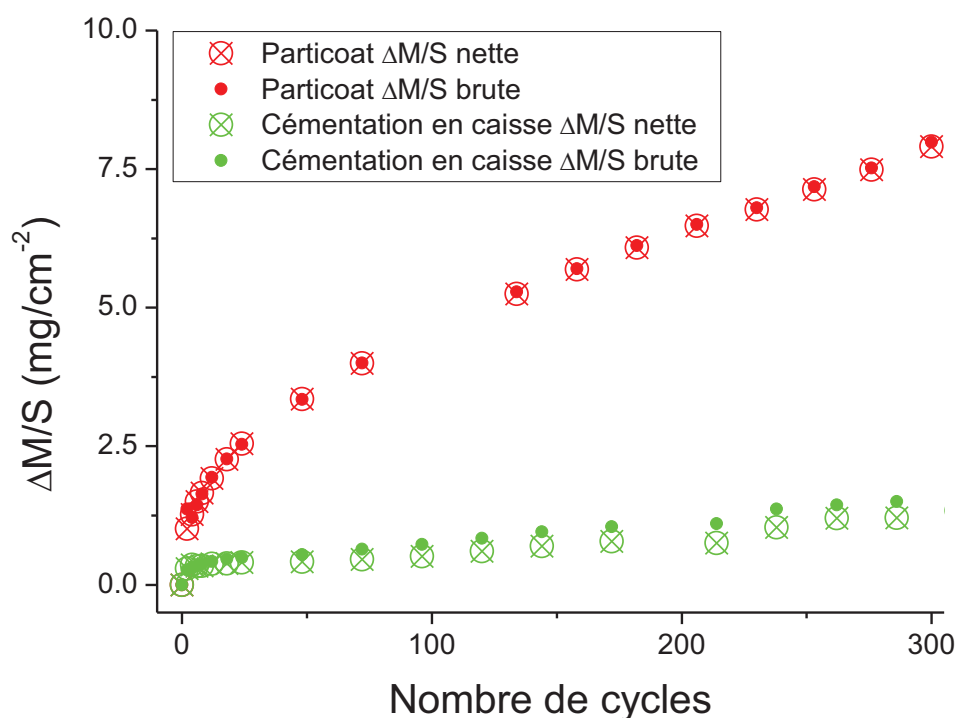


Figure V - 14 – Prise de masse par unité d'aire d'échantillons de nickel aluminisés en fonction du nombre de cycles d'exposition à 1100°C sous air laboratoire.

Dans le cas des échantillons Particoat (en rouge), l'évolution de la masse brute coïncide avec celle de la masse nette ce qui semble démontrer qu'aucun écaillage significatif ne s'est produit. La prise de masse importante due à l'oxydation de la surface non revêtue pourrait cependant masquer de faibles pertes de masse se produisant à partir de la face revêtue. L'observation des surfaces devrait permettre de vérifier ce qu'il en est. Les courbes obtenues aux températures de 900°C et 1000°C pour les échantillons revêtus par barbotine (non présentées) montrent des résultats similaires. En revanche, pour les échantillons aluminisés par cémentation en caisse, la masse brute augmente plus rapidement que la masse nette. La présence de particules d'un composé bleuté dans le fond du creuset confirme que les échantillons revêtus par cémentation en caisse se sont bien écaillés.

### V.3.2 Oxydation cyclique des revêtements Particoat : 100 cycles à des températures comprises entre 900°C et 1100°C

L'observation MEB (figure V - 15) de la surface des échantillons revêtus par barbotine montre que la surface de l'échantillon oxydé à 900°C ne comporte pas de fissure alors que la figure V - 15 b) permet de mettre en évidence l'apparition d'un réseau de fissures macroscopiques après cyclage thermique à 1100°C. Comme aucune perte de masse importante, liée à un éventuel écaillage, n'a été observée pour ces échantillons (cf. courbes de variation de masse), on peut supposer que ce réseau de fissures a permis d'accommoder les contraintes générées dans la couche de mousse céramique. Afin d'étayer cette hypothèse, les valeurs des coefficients d'expansion thermiques du nickel ainsi que des intermétalliques NiAl, Ni<sub>3</sub>Al et celle de l'alumine  $\alpha$  sont regroupées dans le tableau V - 3 pour différentes températures.

Tableau V - 3 - Coefficient d'expansion thermique des constituants du système substrat / revêtement / oxyde.

| Coefficients d'expansion thermique ( $\cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ ) |         |                         |                          |                          |                                     |
|---------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Température                                                         | Ni [31] | Ni <sub>3</sub> Al [32] | Ni <sub>40</sub> Al [33] | Ni <sub>50</sub> Al [33] | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [34] |
| 900°C                                                               | 17,6    | 15                      | 15,3                     | 15                       | 9,4                                 |
| 1000°C                                                              | 18,2    | 15,6                    | 15,4                     | 15,3                     | 9,7                                 |
| 1100°C                                                              | 18,8    | 15,9                    | 15,5                     | 15,6                     | 10                                  |

On constate que les coefficients d'expansion thermique sont très différents entre les phases métalliques ou intermétalliques et l'oxyde d'aluminium qui se trouve en surface. Cette différence peut engendrer, lors des phases de refroidissement, des contraintes de compression importantes dans l'oxyde thermique et la mousse céramique [35].

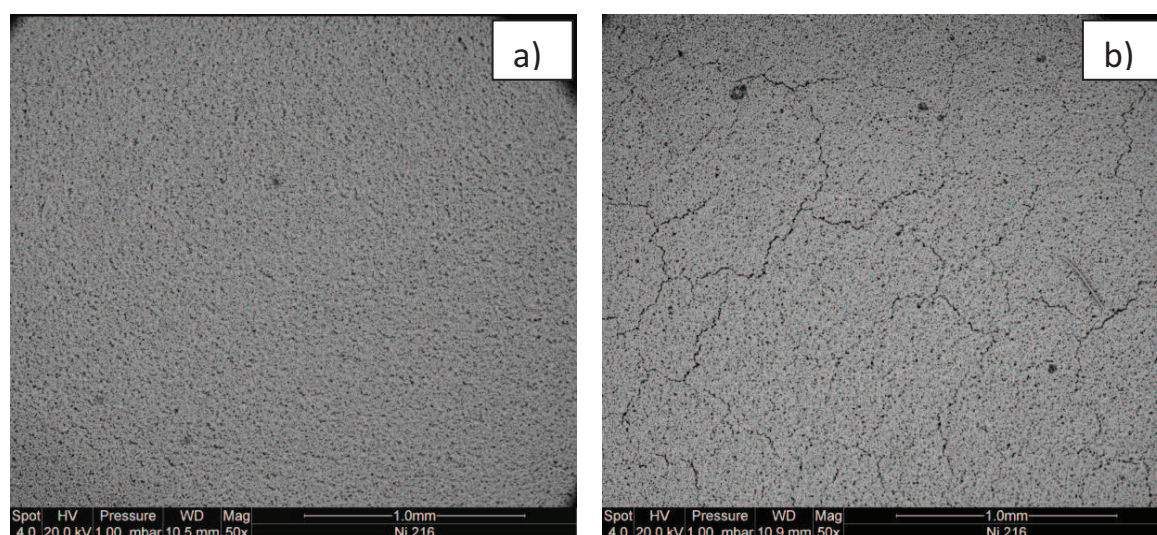


Figure V - 15 – Images MEB (mode BSE) de la surface des échantillons revêtus par Particoat oxydés sous air ambiant 100 cycles à a) 900°C et b) 1100°C.

Ces contraintes thermiques ne provoquent cependant pas d'écaillage des échantillons revêtus par barbotine après 100 cycles de 1h, comme le montrent les images de la figure V - 15. A plus fort grossissement (Fig. 16), on observe en surface des échantillons les sphères qui constituent la mousse céramique. Ces sphères semblent vides comme dans le cas de l'oxydation isotherme. De fines aiguilles sont observées sur les échantillons oxydés à 900°C comme à 1100°C. Ce résultat diffère de ce qui a été vu en oxydation isotherme. En effet, sur les coupons revêtus cyclés à 1100°C, les parois des sphères semblent moins épaisses et ne comportent presque aucun trou. Sur les images à très fort grossissement, des ponts sont visibles entre les particules, résultat du frittage de celles-ci.

Il semble que des grains soient en formation sur les particules de la mousse céramique des échantillons oxydés pendant 100 cycles à 1100°C (figure V - 16.d). Cette morphologie se rapproche de celle des échantillons oxydés à la même température en condition isotherme. L'épaisseur plus faible des parois peut s'expliquer par un temps effectif en température moins important en cyclage. En effet, le temps réellement passé dans le four n'est que de 75 heures pour 100 cycles d'une heure. Comme pour les échantillons oxydés en régime isotherme, il semble que la morphologie aciculaire observée n'est pas révélatrice de la présence d'alumine de transition. Les analyses par DRX ou par spectroscopie  $\mu$ -Raman ne comportent en effet aucun signal correspondant à une alumine métastable.

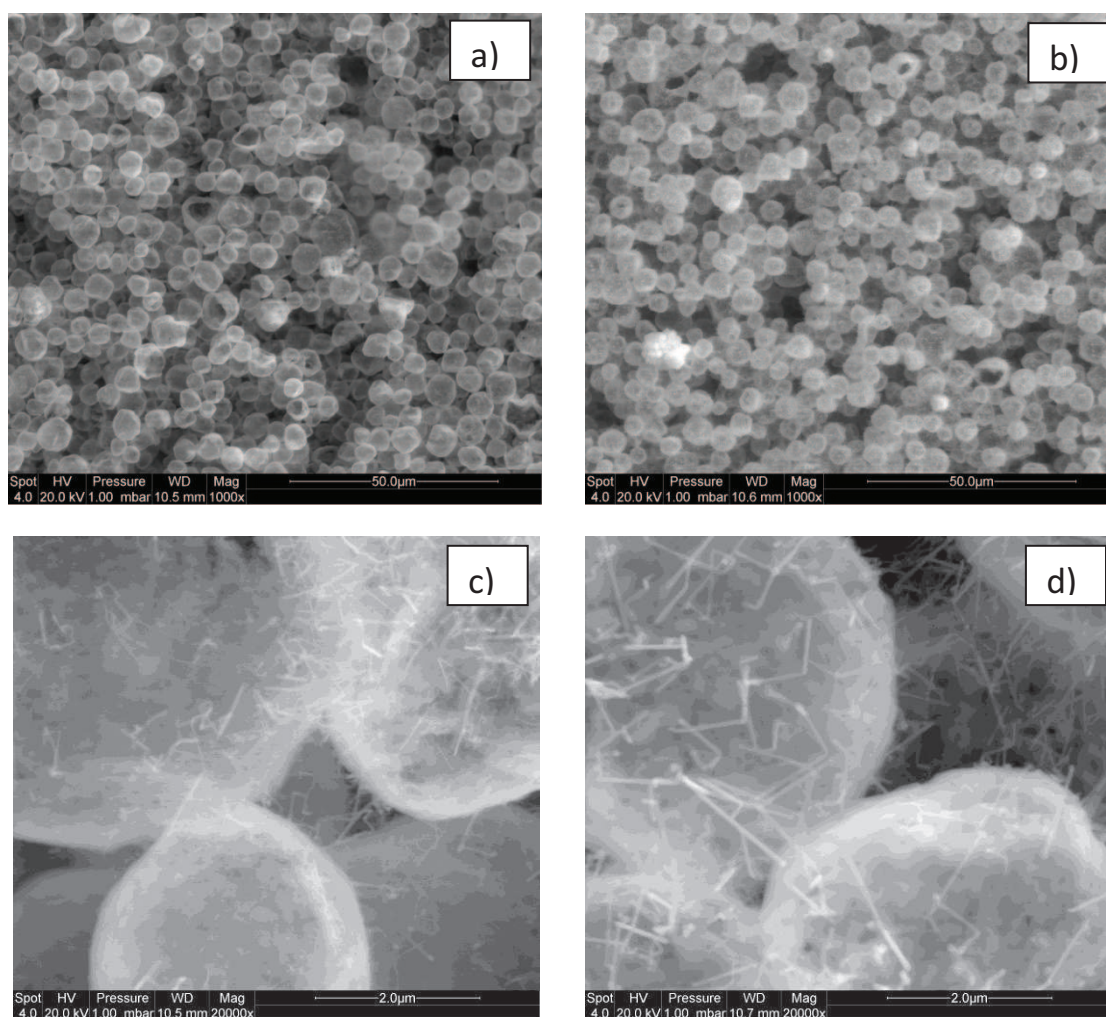


Figure V - 16 - Images MEB de la surface des échantillons revêtus par Particoat oxydés 100 cycles à :  
(a) et (b) 900°C ; (c) et (d) 1100°C.

Le tableau V - 4 regroupe les résultats des analyses DRX pour les échantillons revêtus par barbotine après 100 cycles d'une heure à 900°C, 1000°C et 1100°C (diffractogrammes non présentés). Comme pour l'oxydation isotherme, seule l'alumine  $\alpha$  est détectée. Ces analyses montrent aussi la présence de spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . L'origine de ce spinelle est très probablement la même que dans le cas de l'oxydation isotherme : elle résulte de la transformation du nickel présent dans la mousse avant oxydation suite au processus d'aluminisation.

Tableau V - 4 - Phases identifiées par DRX après 100 cycles d'oxydation sous air ambiant à différentes températures des échantillons revêtus par Particoat.

| Température | Phases présentes sur les échantillons revêtus par barbotine                                                |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 900°C       | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4, \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al} = \beta\text{-NiAl}$ |
| 1000°C      | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4, \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al} > \beta\text{-NiAl}$ |
| 1100°C      | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4, \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$                     |

La diffraction des rayons X permet aussi d'évaluer la consommation de l'aluminium présent dans la zone de diffusion, en raison de sa diffusion dans le substrat et de la formation d'oxyde d'aluminium en surface. La phase  $\beta$ -NiAl, qui constitue la couche de diffusion avant oxydation, semble s'être complètement transformée en l'intermétallique  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al après 100 cycles d'une heure à 1100°C.

La figure V - 17 montre les images MEB en section transverse d'échantillons soumis à 100 cycles d'une heure à 900°C et 1100°C. Comme en oxydation isotherme, les profils de diffusion et les morphologies des couches de diffusion des échantillons oxydés à 900°C et 1000°C sont très semblables. Seuls l'image et le profil de diffusion de l'échantillon cyclé à 900°C sont donc présentés ici.

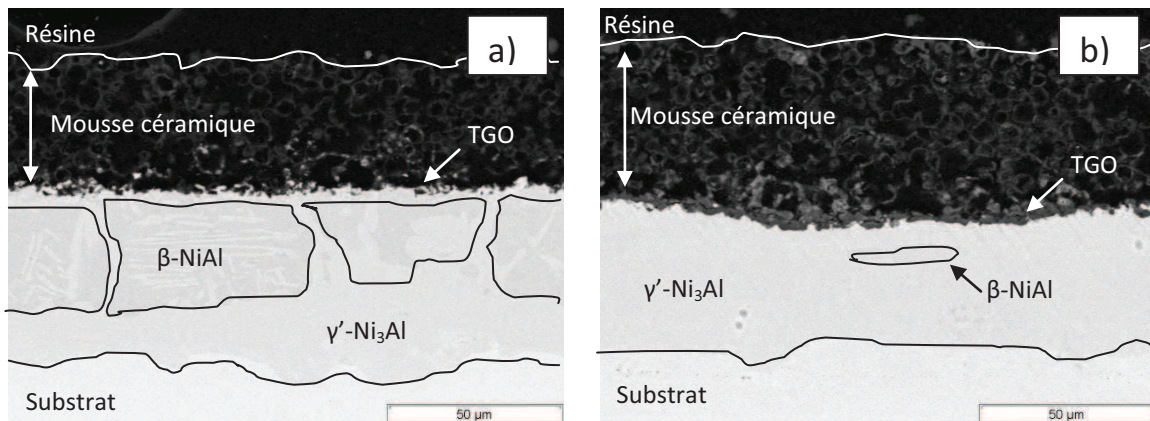


Figure V - 17 - Images MEB (mode BSE) des coupes transverses des échantillons revêtus par Particoat oxydés sous air ambiant 100 cycles d'une heure a) à 900°C et b) à 1100°C.

La consommation de l'aluminium par inter-diffusion avec le substrat et pour former la couche d'oxyde thermique est moins importante que pour les oxydations isothermes en raison d'un temps de maintien à haute température moins important de 25% (figure V - 18). Cependant, la dégradation par inter-diffusion et la transformation du revêtement de diffusion semblent se produire selon la même séquence que pour l'oxydation isotherme.

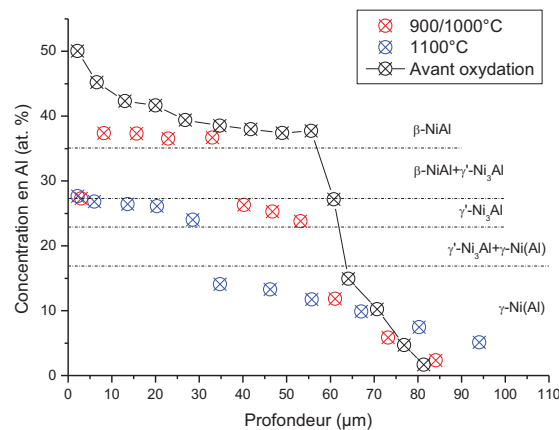


Figure V - 18 - Concentration en aluminium en fonction de la profondeur dans le substrat pour les échantillons oxydés 100 h à : 900°C/1000°C points rouges et 1100°C points bleus.

### V.3.3 Oxydation cyclique à 1100°C. Comparaison entre les revêtements obtenus par cémentation en caisse et par Particoat

La figure V - 19 montre les échantillons après 300 cycles d'oxydation à 1100°C. La majeure partie du coupon revêtu par barbotine ne montre aucun écaillage à l'exception des bords où quelques parties dépourvues de mousse céramique sont visibles. Ces zones présentaient déjà cet aspect avant oxydation, résultant d'un « effet de bord » au cours de la phase d'aluminisation.

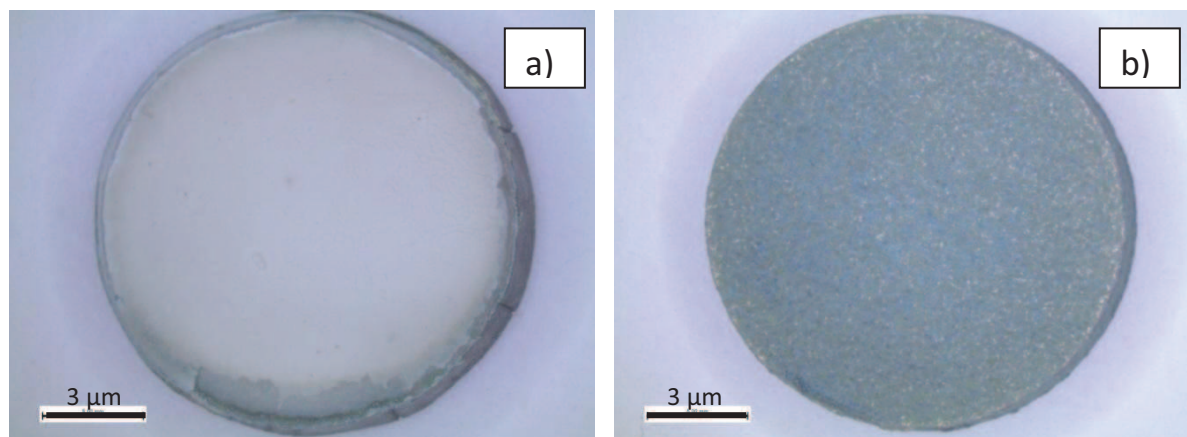


Figure V - 19 – Macrographies des échantillons oxydés 300 cycles sous air ambiant : a) revêtement Particoat ; b) revêtement obtenu par cémentation en caisse.

En revanche, l'échantillon revêtu par cémentation en caisse présente une couleur bleu verte typique d'oxydes peu ou non protecteurs comme le spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$ . La coloration beige clair correspond à l'alumine  $\alpha$ , celle-ci ne recouvre donc pas la totalité de la surface de l'échantillon revêtu par cémentation en caisse après oxydation. De plus, on trouve après oxydation un composé bleu vert dans le fond du creuset, ce qui confirme que ces échantillons ont subi un écaillage.

Les analyses par DRX confirment la présence des oxydes  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$  sur les échantillons revêtus par cémentation en caisse. Le tableau V - 5 présente les phases détectées pour les échantillons oxydés à 1100°C jusqu'à 300 cycles. L'oxyde de nickel n'est observé que sur les échantillons aluminisés par cémentation en caisse. En revanche, le spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  est présent sur tous les échantillons. Sur les échantillons revêtus par barbotine, les analyses réalisées suite aux oxydations isothermes indiquent que le spinelle se forme dans la mousse, du nickel s'y trouvant suite au traitement d'aluminisation. Toutefois, pour les échantillons revêtus par cémentation en caisse, le spinelle n'a pas été détecté après l'oxydation isotherme. La réalisation de coupes transverses doit permettre de confirmer la présence du spinelle au sein de la mousse céramique pour les échantillons revêtus par barbotine et d'indiquer où celui-ci s'est formé sur les échantillons aluminisés par cémentation en caisse.

Tableau V - 5 - Phases identifiées par DRX pour différent temps de cyclage à 1100°C.

| Nombre de cycles | Revêtement par barbotine                                                               | Revêtement par cémentation en caisse                                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 100 cycles       | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4, \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4 > \text{NiO}, \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ |
| 200 cycles       | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4, \gamma\text{-Ni(Al)}$         | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4 > \text{NiO}, \gamma\text{-Ni(Al)}$         |
| 300 cycles       | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiAl}_2\text{O}_4, \gamma\text{-Ni(Al)}$         | $\text{NiO} > \text{NiAl}_2\text{O}_4 = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Ni(Al)}$         |

Les analyses par DRX permettent également de préciser les phases intermétalliques ou métalliques présentes dans le revêtement. Comme dans le cas de l'oxydation isotherme, on observe une consommation importante de l'aluminium par inter-diffusion et par formation de la couche d'oxyde thermique. Cependant, comme le temps effectif passé dans le four n'est que de 75 heures pour 100 cycles d'une heure, la phase intermétallique  $\text{Ni}_3\text{Al}$  est toujours détectée contrairement à ce qui avait été observé après 100 heures d'oxydation isotherme à 1100°C. La séquence de transformation des phases de la couche de diffusion proposée pour l'oxydation isotherme:  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al} \rightarrow \gamma\text{-Ni(Al)}$ , reste vraie pour l'oxydation cyclique, seuls les temps nécessaires aux évolutions diffèrent. Pour confirmer les résultats ainsi obtenus, des analyses ont été réalisées en coupe transverse. Celles des échantillons oxydés à 1100°C pendant 100, 200 et 300 cycles sont présentées sur la figure V - 20. Après 100 cycles d'une heure (75 heures à température), la zone de diffusion n'est plus constituée que de  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  suite à la diffusion d'Al dans le substrat et à sa consommation pour former la couche d'oxyde thermique. La zone de diffusion initiale, composée d'intermétallique  $\beta\text{-NiAl}$  pour les deux systèmes, s'est complètement transformée en  $\gamma\text{-Ni(Al)}$  après 200 cycles. Les profils de diffusion n'évoluent alors pratiquement plus pour l'oxydation d'une durée de 300 cycles.

Les transformations indiquées par les analyses DRX sont confirmées par les profils de concentration en aluminium présentés en figure V - 21. Pour les échantillons oxydés 100 cycles (figure V - 21 a)), la concentration atomique d'aluminium correspond sur les trente premiers  $\mu\text{m}$  à la phase  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ . On trouve ensuite l'aluminium en solution solide dans la phase  $\gamma\text{-Ni}$  en accord avec le diagramme binaire Ni-Al. Les couches de diffusion obtenues selon l'une ou l'autre des deux méthodes d'aluminisation évoluent de manière très similaire au cours du cyclage thermique. Pour des temps d'oxydation supérieurs (200 et 300 cycles) tout le revêtement de diffusion est transformé et seule la phase  $\gamma\text{-NiAl}$  est observée. Les profils de diffusion pour 200 et 300 cycles sont très similaires. En effet, le gradient de potentiel chimique est moindre, puisque la concentration en aluminium est maintenant inférieure à 15 at.% pour la quasi-totalité du revêtement, ce qui diminue les phénomènes de diffusion. De plus, la profondeur à laquelle de l'aluminium est détecté est deux fois plus importante qu'avant oxydation. Enfin, de nombreuses cavités sont observées sur les échantillons cimentés en caisse pour toutes les durées d'oxydation.

Les couches d'oxyde thermique apparaissent différentes en fonction du type d'aluminisation. Celles formées sur les échantillons revêtus par Particoat après respectivement 100, 200 et 300 cycles d'une heure sont visibles sur les figures V - 20 a), c) et e). Elles semblent homogènes et continues et sont

parfaitement adhérentes. Ces caractéristiques sont indispensables pour qu'une couche soit en mesure de protéger le substrat de l'oxydation.

Sur les échantillons revêtus par cémentation en caisse, on observe (figure V - 20 b), d) et f)) une couche duplexe formée d'oxyde d'aluminium surmonté du spinelle nickel-aluminium et, après 300 cycles, de l'oxyde de nickel. Le détail de cette couche duplexe est présenté sur la figure V - 20 a). La formation de ces oxydes peu ou pas protecteurs a été observée par Kuenzly et Douglass sur un intermétallique  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [36]. L'appauvrissement en aluminium de la couche de diffusion pourrait être à l'origine de la formation de ces oxydes. L'apparition de fissures dans la couche d'oxyde, provoquée par les contraintes thermiques, pourrait aussi et plus probablement être à l'origine de la formation d'oxydes peu ou pas protecteurs comme  $\text{NiO}$  ou encore  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Cette dernière hypothèse est plus probable puisque sur les échantillons revêtus par barbotine la couche d'oxydes duplexe n'est pas présente même pour des teneurs en aluminium faibles. Il semble donc que la couche supérieure de sphères creuses absorberait les efforts d'expansion et de contraction liés au cyclage thermique limitant ainsi la fissuration de l'oxyde thermique qui se développe sur le revêtement de diffusion.

Les coupes transverses des échantillons cimentés en caisse présentent de nombreux pores. La formation de type de cavités a également été observée par Choux [8] et attribuée à un effet Kirkendall. En effet, le nickel diffuserait vers l'extérieur sans être compensé par la diffusion de l'aluminium qui a déjà été consommé soit par diffusion soit par oxydation. Une fois la porosité Kirkendall développée, un phénomène d'oxydation interne se développe augmentant ainsi les contraintes au sein du matériau au cours du cyclage thermique. Cependant, ces phénomènes n'ont pas été observés lors de l'oxydation isotherme du même matériau. La complexité des mécanismes mis en jeu nécessite des études complémentaires afin de mieux comprendre, à travers une modélisation, si l'effet Kirkendall est seul responsable de ces phénomènes.

Si ces hypothèses étaient confirmées, elles pourraient expliquer l'absence de cavités dans le cas du système Particoat. En effet, les échantillons n'étant revêtus que sur une seule face, un oxyde de nickel très épais se développe (environ 50  $\mu\text{m}$  pour 200 cycles) sur la face non revêtue. Les mécanismes de formation des cavités pourraient être modifiés en raison d'une déformation macroscopique (et visible à l'œil nu) des échantillons après cyclage. Des tests complémentaires sur des échantillons revêtus sur les deux faces sont en cours pour confirmer ou non cette hypothèse.

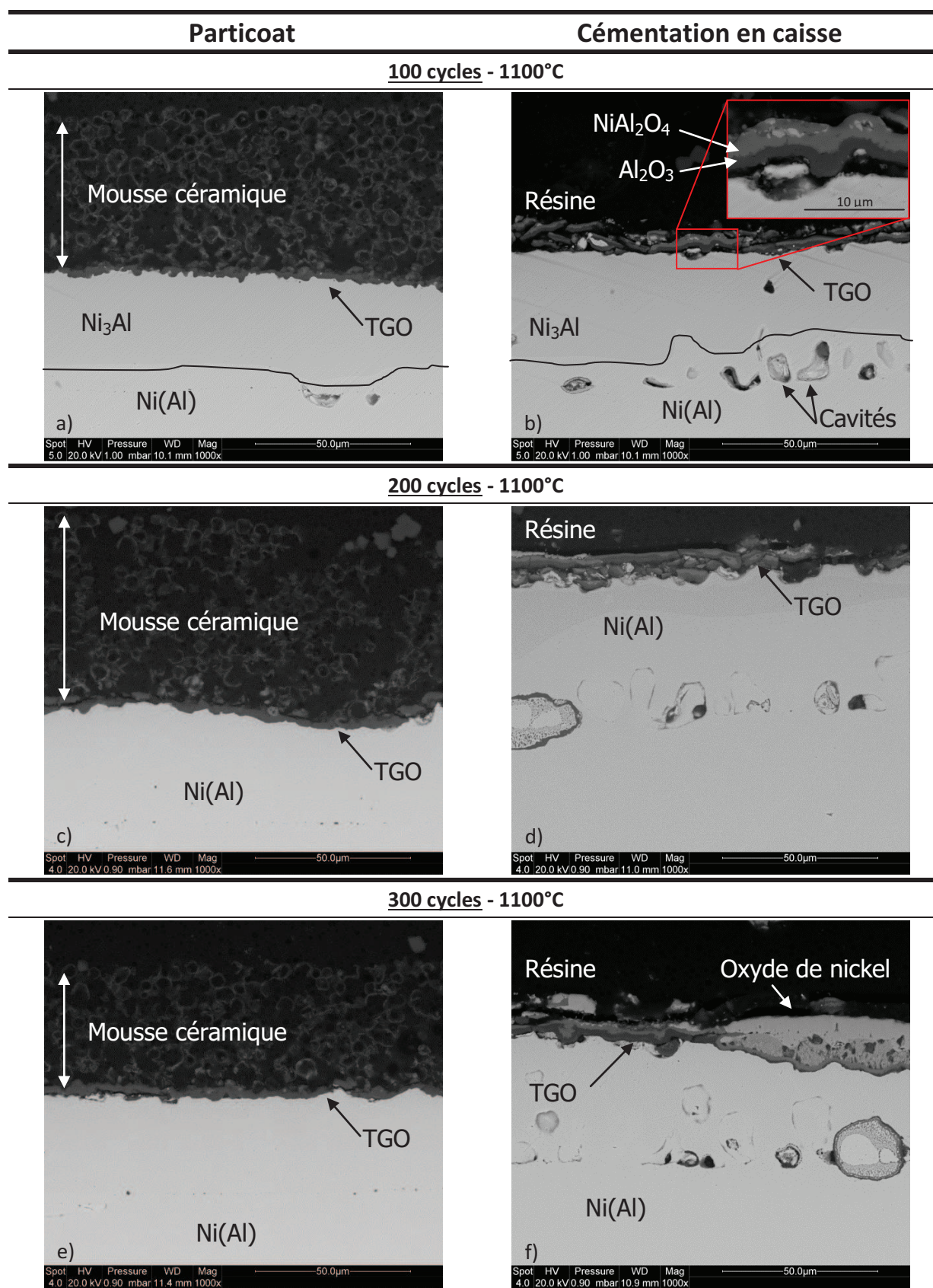


Figure V - 20 - Images MEB des coupes transverses des échantillons revêtus par Particoat (colonne de gauche) et par cémentation en caisse (colonne de droite) oxydés à 1100°C sous air ambiant pendant : (a) et (b) 100 cycles ; (c) et (d) 200 cycles ; (e) et (f) 300 cycles.

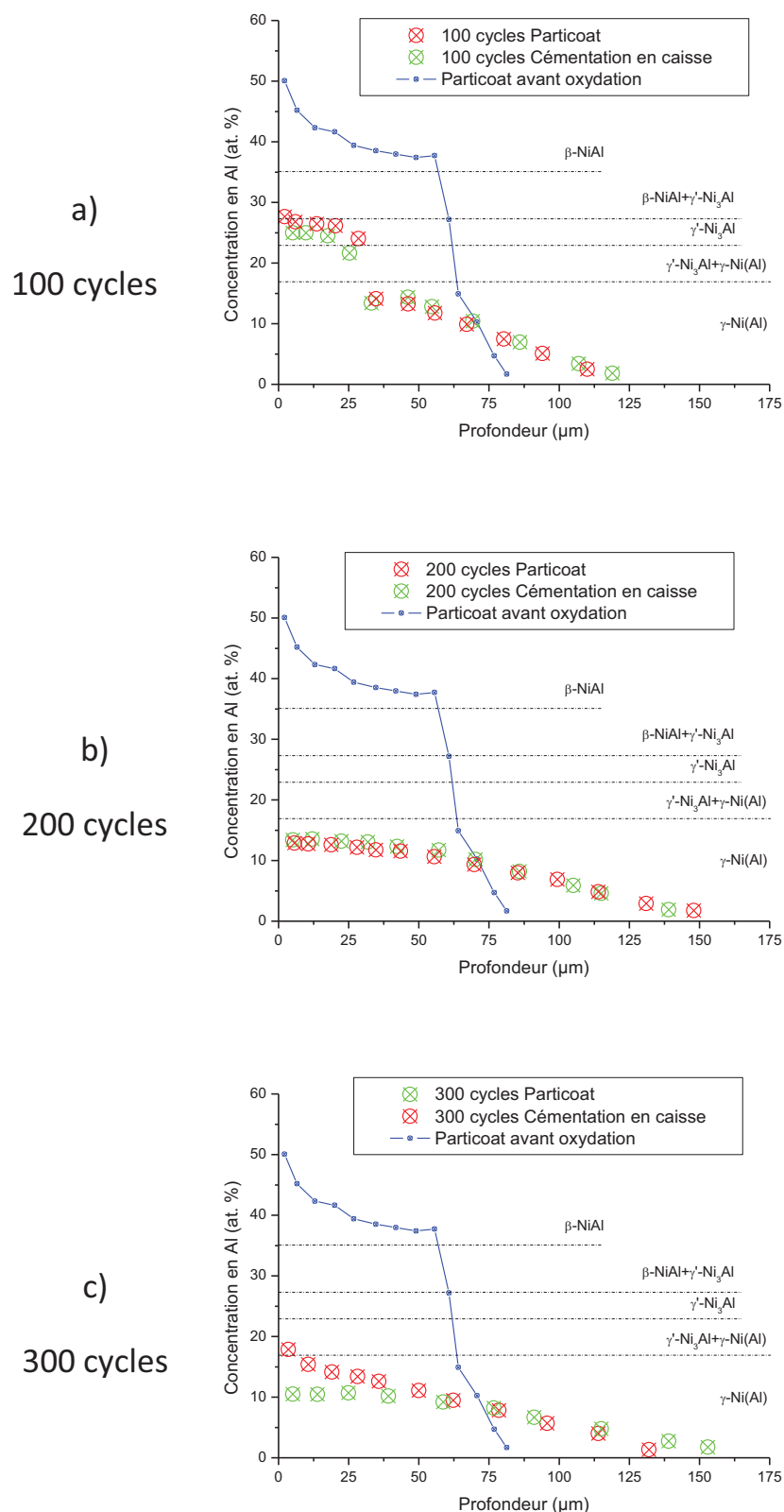


Figure V - 21 - Concentration en aluminium en fonction de la profondeur dans le substrat pour les échantillons oxydés à 1100°C sous air ambiant pendant : (a) 100 cycles ; (b) 200 cycles; (c) 300 cycles. Revêtement Particoat (rouge), cémentation en caisse (vert), Particoat avant oxydation (bleu).

## V.4 Conclusion

L'oxydation des revêtements élaborés suivant la procédure définie au chapitre 3 a été réalisée entre 900°C et 1100°C, aussi bien en régime isotherme que cyclique. Le comportement des échantillons revêtus selon Particoat a été systématiquement comparé à celui d'échantillons aluminisés par cémentation en caisse.

L'oxydation isotherme a permis de mettre en évidence des différences et des similitudes au niveau du comportement des échantillons revêtus selon Particoat ou par cémentation en caisse :

- La prise de masse par unité de surface des échantillons « Particoat » s'avère plus importante, ce qui a été attribué à la présence d'aluminium métallique résiduel dans la mousse après traitement thermique. Toutefois, la surface « S » plane utilisée ne tient pas compte de la surface des sphères.
- Un défaut d'aluminisation, lié aux « effets de bord », est susceptible d'expliquer la prise de masse toujours légèrement supérieure pour les échantillons « Particoat » sans mousse céramique (éliminée par sablage) en raison de la formation possible d'oxyde de nickel en bord d'échantillon.
- La dégradation de la couche d'aluminure de nickel durant l'oxydation se produit par inter-diffusion de la même manière quel que soit le procédé d'aluminisation, selon la séquence  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al} \rightarrow \gamma\text{-Ni(Al)}$
- Le traitement thermique effectué sur les échantillons lors de l'aluminisation « Particoat » provoque également une pré-oxydation donnant  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ce qui évite la formation d'alumine de transition même pour les tests d'oxydation réalisés aux températures les plus basses, comme observé sur les échantillons aluminisés par cémentation en caisse.
- La couche d'oxyde thermique (TGO) qui se développe sur les échantillons revêtus par Particoat est plus épaisse (particulièrement pour les températures supérieures à 950°C). La mousse céramique obtenue avec le procédé Particoat reste parfaitement adhérente à cette TGO.

Les tests réalisés en conditions d'oxydation cyclique ont permis de mettre en évidence la capacité de la mousse céramique à accommoder les contraintes thermiques dues aux changements brutaux de température. La couche de sphères creuses (mousse céramique) reste en effet présente en surface même après 300 cycles à 1100°C (pas d'écaillage), alors même que la totalité de la couche de diffusion évolue par inter-diffusion de  $\beta\text{-NiAl}$  à  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  puis à  $\gamma\text{-Ni(Al)}$ .

Les tests d'oxydation effectués sur les revêtements élaborés sur substrat modèle selon Particoat se sont avérés très concluants. Ils ont démontré la capacité de ces revêtements à fournir au substrat une protection contre l'oxydation aussi bien en conditions isotherme que cyclique. La mousse céramique offre une bonne résistance aux contraintes thermiques et est restée adhérente tout au long des essais. Le cyclage thermique des revêtements élaborés sur des superalliages base nickel permettra de confirmer ces résultats et de déterminer si les mécanismes de dégradations observés sur substrat modèle sont également valables pour les systèmes plus complexes.

## Bibliographie

- [1] M. Mollard, B. Rannou, B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, Corrosion Science (2012) in press.
- [2] I. Beszedá, D.L. Beke, Y. Kaganovskii, Surface Science, 569 (2004) 5-11.
- [3] G.C. Rybicki, J.L. Smialek, Oxidation of Metal 31, n°3/4 (1989) 275-302.
- [4] B.A. Pint, A. Jain, L.W. Hobbs, Solid State Ionics, 38 (1995) 99-107.
- [5] C. Choux, A.J. Kulinska, S. Chevalier, Intermetallics 16 (2008) 1-9.
- [6] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker. Journal of Inorganic Materials., 1 (1999) 325.
- [7] M.W. Brumm and H.J. Grabke. Corrosion Science, 33 (1992), p. 1677.
- [8] C. Choux, Elaboration et réactivité à haute température de revêtements d'intermétalliques, application aux atmosphères complexes, thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2008).
- [9] H.J. Grabke, Intermetallics 7,1153 (1999).
- [10] B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs, Solid states Ionics 78 (1995) 99.
- [11] K. Messaoudi, A.M. Huntz, B. Lesage, Materials Science and Engineering A 247 (1998) 248-262.
- [12] A.M. Huntz, B. Lefevre, F. Cassino, Materials Science and Engineering A290 (2000) 190-197.
- [13] C. Piehl, Zs. Toekei, H.J. Grabke, Materials at High Temperatures 17, 2 (2000) 243-246.
- [14] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, Materials at High Temperatures, 17 (2000) 59.
- [15] F.J. Pérez, F. Pedraza, M.P. Hierro, J. Balmain, G. Bonnet, Oxidation of metals 58 (2002) 563-588.
- [16] N. Eisenreich, H. Fietzek, M. del Mar Juez Lorenzo, V. Kolarik, A. Koleczko and V. Weiser. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 29 (2004), p. 137.
- [17] V. Kolarik, M. Juez-Lorenzo, M. Anchústegui, H. Fietzek Materials Science Forum 595-598 (2008) 769.
- [18] S. Chevalier, C. Nivot, J.P. Larpin, Oxidation of metals 61(2004) 195.
- [19] R. Peraldi, D Monceau, B. Pieraggi, Oxidation of Metals 58(2002) 249.
- [20] R. Haugsrud. Corrosion Science, 45 (2003), p. 211.
- [21] J. Balmain, C. Savall, Régine Molins, C. Séverac, C. Haut, A.-M. Huntz, Materials Science Forum, 369-372 (I) (2001) 125-132.
- [22] T.F. An, H.R. Guan, X.F. Sun, Z.Q. Hu, Oxidation of Metals 54(2000) 301.
- [23] F. Pedraza, C. Tuohy, L. Whelan, A.D. Kennedy, Materials Science Forum 461-464 (2004) 305-312.
- [24] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 25 (2004) 394.
- [25] J. H. Chen, J. A. Little, Surface and Coatings Technology, 92 (1997) 69.
- [26] B. Bouchaud, J. Balmain et F. Pedraza, Oxidation of Metals. 69 (2008) 193.
- [27] R. Molins, P. Y. Hou, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3841.
- [28] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, Materials Science Forum, 595–598 (2008) 11–16.
- [29] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, Defect and Diffusion Forum, 289–292 (2009) 227–233.
- [30] Sébastien Chevalier, Traitement de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température, Editions Universitaires de Dijon collection Sciences, Dijon (2007).
- [31] Ho CY. Properties of selected ferrous alloying elements. New York, Washington, Philadelphia, London: Hemisphere Publishing Corporation; 1989.
- [32] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai. Thermophysical properties of matter thermal expansion. New York: Plenum Press; 1975.

- [33] J.A. Haynes, B.A. Pint, W.D. Porter and I.G. Wright Materials at High Temperature, 21 (2004), p. 87.
- [34] Y.S. Touloukian, R.K. Ki; R.E. Taylor and T.Y.R. Lee. In: Thermophysical Properties of Matter, Volume 13, Thermal Expansion Nonmetallic Solids. Plenum, New York, NY, P. 176 (1977).
- [35] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, Corrosion Science, 39, N°2 (1997) 231-242.
- [36] J.D. Kuenzly, D.L. Douglass, Oxidation of Metals 8, N°3 (1974) 139-178.

# Chapitre VI – Comportement en oxydation cyclique des revêtements obtenus sur superalliages

Après avoir étudié la formation des revêtements sur les superalliages et déterminé un traitement thermique adapté, leur résistance à haute température a été évaluée. Ce dernier chapitre sera donc consacré à l'étude du comportement en oxydation cyclique des revêtements « Particoat », en particulier en fonction de la composition des substrats sur lesquels ils ont été élaborés. De plus, afin de situer leurs performances par rapport à celles des revêtements élaborés selon les techniques actuellement employées dans l'industrie, une comparaison systématique sera établie avec ces revêtements « état de l'art » (cémentation en caisse et aluminisation phase vapeur APVS). Il sera alors possible de préciser leur capacité potentielle à remplacer les revêtements actuels.

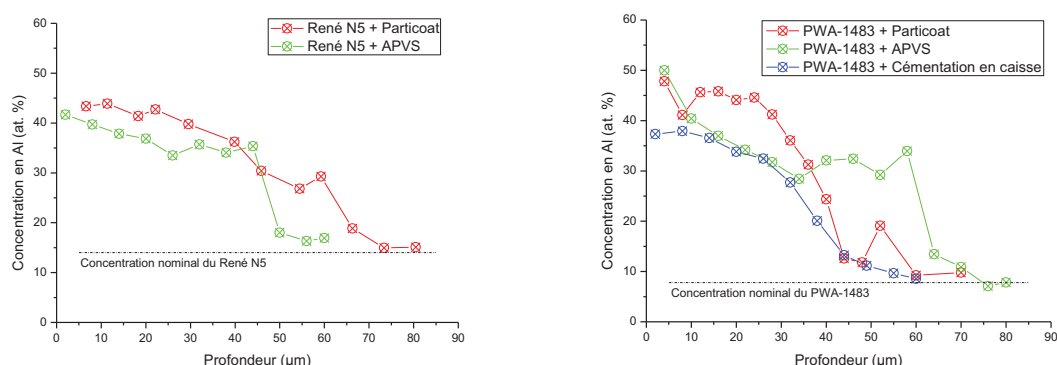
|          |                                                                         |     |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| VI.1     | Oxydation cyclique à 1100°C .....                                       | 126 |
| VI.1.1   | Cinétique d'oxydation .....                                             | 126 |
| VI.1.2   | Evolution des revêtements.....                                          | 128 |
| VI.1.3   | Influence du substrat sur la tenue en oxydation cyclique à 1100°C ..... | 135 |
| VI.1.3.1 | Observation visuelle et cinétique d'oxydation.....                      | 136 |
| VI.1.3.2 | Analyse par diffraction des rayons X.....                               | 137 |
| VI.2     | Oxydation cyclique à 1000°C .....                                       | 138 |
| VI.2.1   | Cinétique d'oxydation .....                                             | 138 |
| VI.2.2   | Caractérisation des revêtements oxydés à 1000°C.....                    | 140 |
| VI.3     | Conclusion .....                                                        | 152 |
|          | Bibliographie .....                                                     | 153 |

Dans la continuité des tests précédemment menés, l'évaluation des revêtements élaborés sur les superalliages base nickel sera effectuée par exposition à l'air à haute température. Dans le cadre de la présente étude, on considérera seulement le comportement en oxydation sous régime cyclique. L'étude du comportement en oxydation isotherme a, quant à elle, été réalisée dans le cadre de la thèse de M. Benoit Rannou [1].

Les tests de cyclage thermique ont pour vocation de simuler, de manière accélérée, les conditions en service, principalement pour les pièces aéronautiques. Dans ces conditions, les contraintes thermiques dues à la succession de montées en température et de trempes à l'air viennent s'ajouter aux contraintes découlant de la croissance des couches d'oxydes [2]. Les cycles appliqués sont identiques à ceux ayant permis l'évaluation de la résistance des revêtements élaborés sur substrat modèle « nickel pur » (cf. chapitre V précédent) : ils sont donc composés d'une période de 45 minutes en température, à 1000°C ou 1100°C, et d'une période de 15 minutes de refroidissement forcé par air, la température finale atteinte étant inférieure à 80°C.

Deux superalliages ont été utilisés avec pour objectif d'évaluer l'influence de leur composition : le René N5, non revêtu ou revêtu par APVS et par Particoat, et le PWA-1483, non revêtu ou revêtu par cémentation en caisse, par APVS et par Particoat. Le choix de ces traitements standard correspond pour chaque matériau à l'usage courant en industrie. En effet, le René N5 n'est employé que pour les sections haute pression et haute température (HPT) des turbines aéronautiques et est donc d'abord platiné puis aluminisé par APVS [3-5]. Ce processus permet d'éviter tout contact du Pt superficiel avec d'autres solides, afin de minimiser les frottements pouvant conduire à un endommagement de la couche de platine diffusée. Le superalliage PWA-1483 est, pour sa part, utilisé en turbine terrestre HPT sans platine. Les revêtements utilisés sont obtenus par projection de MCrAlY parfois suivie d'un traitement d'aluminisation (« overaluminizing ») [6]. Ce traitement est couramment effectué par cémentation en caisse haute activité suivie d'un traitement thermique destiné à assurer l'ancrage entre le MCrAlY et l'aluminure formé. Une aluminisation de type APVS est également envisageable sur le PWA 1483, ce qui permet des comparaisons avec le René N5, c'est-à-dire d'étudier l'effet de la composition du substrat (et donc du revêtement de diffusion) sur la résistance à l'oxydation cyclique.

La teneur en aluminium des revêtements dépend des substrats et des méthodes d'aluminisation, comme le montre la figure VI - 1 (les revêtements « état de l'art » sont présentés de façon plus détaillée dans le chapitre II et les revêtements Particoat dans le chapitre.



**Figure VI - 1 – Profils de concentration en aluminium en fonction des méthodes d'aluminisation pour les superalliages : a) René N5 b) PWA-1483.**

Dans un premier temps, les échantillons ont été oxydés à la température de 1100°C sous air ambiant, température classique d'évaluation des aluminures de nickel avec ou sans barrière thermique [7]. Le comportement du substrat PWA-1483 a également été évalué à la température plus faible de 1000°C, cet alliage étant plutôt destiné à la fabrication de pièces pour turbines terrestres de production d'énergie, fonctionnant à des températures inférieures aux turbines aéronautiques [8].

## VI.1 Oxydation cyclique à 1100°C

Le comportement en oxydation cyclique du superalliage René N5 sera présenté, tout d'abord sans, puis avec différents revêtements. Une comparaison entre les deux superalliages René N5 et PWA-1483, tous deux revêtus selon le procédé Particoat, sera ensuite établie afin de mettre en évidence l'influence de leur composition sur le comportement en oxydation.

### VI.1.1 Cinétique d'oxydation

La première information collectée durant les essais d'oxydation cyclique à haute température est la variation de masse (qui sera en général rapportée à une unité de surface) en fonction du nombre de cycles. Pour les échantillons de René N5 soumis à 1500 cycles à 1100°C, ces données sont présentées sur la figure VI - 2 qui comporte trois courbes. La première (en noir) représente la variation de masse des échantillons sans revêtement. Pour les premiers cycles, on observe une prise de masse élevée (beaucoup plus importante que celles des autres échantillons), suivie d'une forte perte de masse. Différents auteurs ont déjà décrit ce phénomène et l'ont attribué à la formation puis à l'écaillage d'une couche d'oxyde épaisse constituée d'oxyde(s) peu ou pas protecteur(s), comme par exemple  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou encore  $\text{NiO}$  [9-11]. La formation préférentielle de tels oxydes est due à une teneur en aluminium insuffisante dans le substrat pour développer une couche continue d'alumine. Ces résultats montrent tout l'intérêt d'apporter une protection au substrat lorsqu'il est susceptible d'être exposé à des conditions de cyclage à haute température.

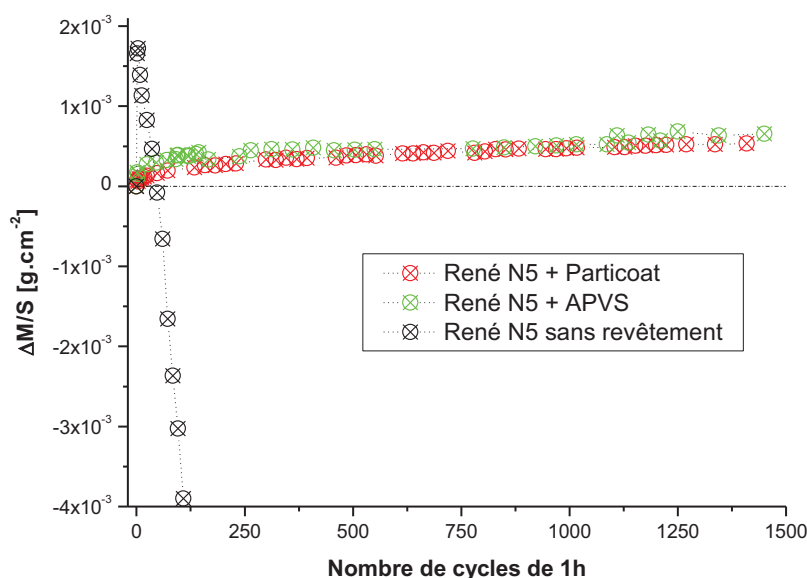


Figure VI - 2 – Evolution de la masse par unité de surface en fonction du nombre de cycles de 1h (45 min à 1100°C et 15 min à température ambiante) sous air ambiant du substrat N5 : non revêtu, aluminisé selon Particoat, ou par APVS.

Lorsque le substrat a été aluminisé selon le procédé Particoat ou par APVS, les courbes de prise de masse obtenues présentent un aspect différent (courbes rouge et verte, respectivement). Au cours des premiers cycles, la masse des échantillons augmente de manière relativement rapide. Cette forte prise de masse peut provenir de deux phénomènes : l'oxydation de l'aluminium non encore oxydé et toujours présent dans la mousse à l'issue du traitement thermique (voir chapitre V) et l'établissement d'une couche d'oxyde en surface de l'échantillon aluminisé. La vitesse de croissance diminue ensuite très rapidement en raison du caractère protecteur de la couche formée, de façon similaire à ce qui avait été observé lors de l'oxydation isotherme du nickel pur revêtu (cf. chapitre V précédent). De plus, contrairement au cas du substrat non revêtu, aucune perte de masse n'est observée au cours des 1500 cycles imposés.

Pour vérifier si l'oxydation se produit par croissance constante d'un oxyde protecteur et sans écaillage, les transformées des courbes de variation de masse ont été tracées et sont présentées en figure VI - 3. Le nombre de cycles a été converti en temps effectif d'exposition à haute température. En effet, une exposition de 1500 cycles représente 1125 heures dans le four. Dans le cas du René N5 revêtu par Particoat (courbe rouge), un régime parabolique (typique de la formation d'une alumine  $\alpha$ ) semble s'installer après les 200 premières heures en température. Même après 1100 heures soit environ 1500 cycles il n'y a pas de déviation marquée au comportement parabolique ce qui pourrait aller dans le sens maintien de la couche d'oxyde protecteur sans écaillage. La constante parabolique calculée à partir de cette courbe donne une valeur de  $6 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  qui est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Bouchaud et al. ( $4,4 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) après 240 h d'oxydation isotherme à 1100°C d'un revêtement APVS (NiAl) sur un substrat DSR-142 [12] ou par Vialas et al. pour l'oxydation cyclique (cycles de 1h) d'un système NiPtAl/CMSX-4 à 1050°C ( $7,6 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [13]. Remarquons toutefois que, par rapport à la présente étude, Bouchaud et al. ont étudié un temps d'oxydation plus court et que Vialas et al. ont étudié une température plus basse et une durée de cycle plus longue. Ces différences expérimentales pourraient justifier les faibles écarts constatés sur les constantes d'oxydation. Notons de plus que la diffusion des espèces doit être réactivée à chaque entrée des échantillons dans le four lors du régime cyclique.

Dans le cas du René N5 revêtu par APVS, le comportement est différent de celui présenté précédemment. En effet, dans un premier temps, la cinétique d'oxydation est plus rapide puis elle se stabilise avant un nouveau changement de pente. La première partie peut être attribuée au fait que, les échantillons n'ayant pas subi de pré-oxydation comme dans le cas du traitement Particoat, on ne peut exclure la formation d'alumines de transition à croissance plus rapide au cours des premiers cycles [14]. Ensuite, la stabilisation pourrait être liée à la croissance d'alumine  $\alpha$  et finalement la troisième partie à une fissuration de la couche ou à un écaillage entraînant la formation d'oxyde(s) moins protecteur(s). Cette fissuration de la couche s'initie aux joints de grains de l'aluminium APVS, puis progresse à l'intérieur des grains de NiAl. Bouchaud et al. ont montré, sur le DSR142 aluminisé APVS puis soumis à 240 cycles de 24 h à 1100°C, que ce comportement était la conséquence de phénomènes de « rumpling » [12]. Ces hypothèses doivent toutefois être vérifiées à l'aide d'analyses complémentaires.

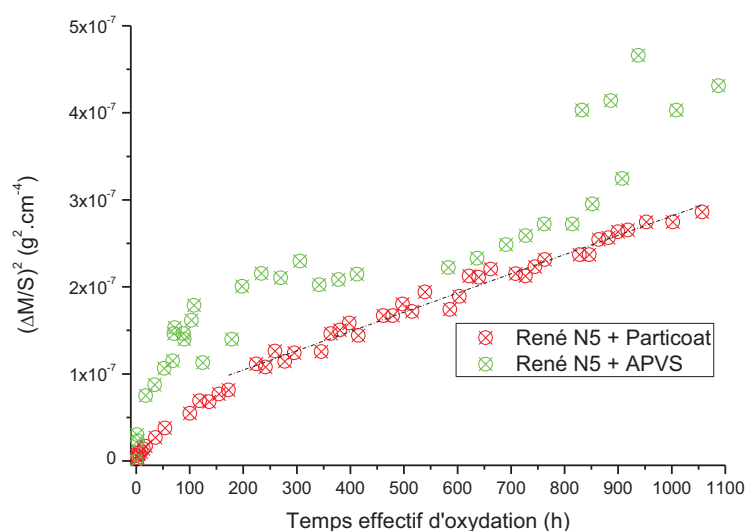


Figure VI - 3 - Courbes  $(\Delta m/S)^2 = f(t)$  pour les échantillons René N5 aluminisés selon : Particoat (courbe rouge) et APVS (courbe verte).

A la différence de ce qui avait été observé précédemment (Chapitre V), les prises de masse sont très proches quelle que soit la méthode d'aluminisation (procédé Particoat ou APVS). Deux hypothèses peuvent être formulées pour rendre compte de ce résultat :

- les éventuelles zones plus faiblement aluminisées contiennent des éléments d'alliage susceptibles de former des oxydes assurant leur protection (pendant un certain laps de temps),
- la quantité d'aluminium résiduelle au sein de la mousse d'alumine est moindre.

La prise de masse après 1000 cycles est de  $0,47 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour René N5 + Particoat et de  $0,51 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour René N5 + APVS, valeurs proches de celles reportées dans d'autres études, par exemple  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour l'oxydation cyclique de NiAl massif (contenant 40 à 50 at.% d'Al) reportée dans l'étude de Pint et al. [15].

### VI.1.2 Evolution des revêtements

La couche d'oxyde formée et la couche de diffusion vont évoluer au cours du temps. Des analyses par DRX ont donc été réalisées afin de déterminer les différentes transformations susceptibles de se produire. La figure VI - 4 regroupe les diffractogrammes des échantillons revêtus selon Particoat après différentes durées d'oxydation à  $1100^\circ\text{C}$  : 0, 500, 1000, et 1500 cycles.

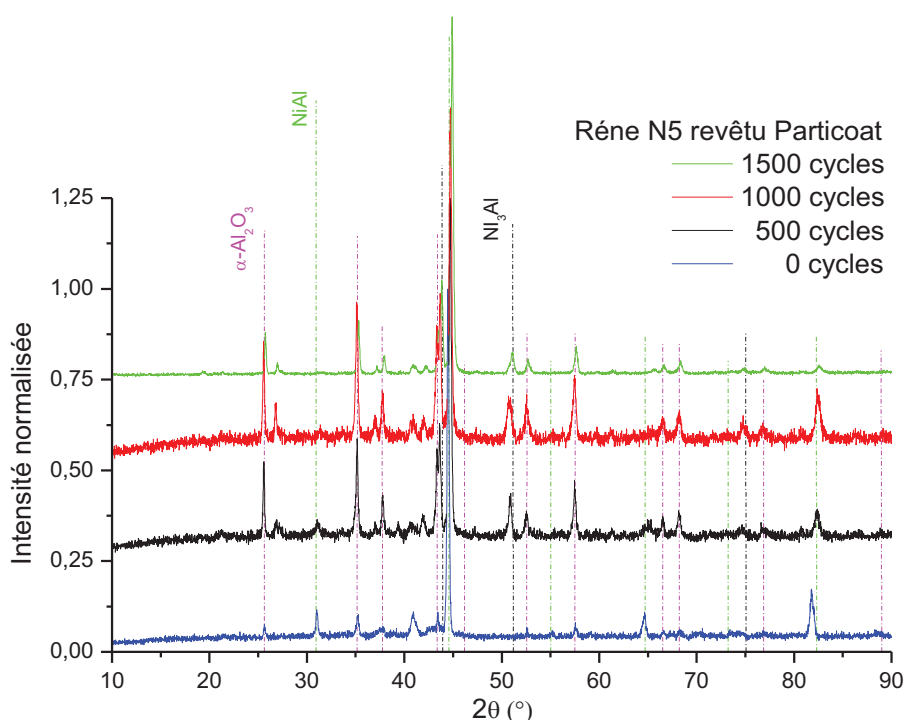


Figure VI - 4 - Diffractogrammes obtenus après oxydations cycliques à 1100°C (0, 500, 1000, 1500 cycles) d'échantillons René N5 aluminisés selon Particoat.

L'analyse des différents diffractogrammes permet de mettre en évidence trois phases principales :

- deux phases déjà présentes avant oxydation :  $\beta$ -NiAl et  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- une troisième phase qui apparaît après les 500 premiers cycles : phase intermétallique  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al (L1<sub>2</sub>, cubique), découlant d'un appauvrissement de la phase NiAl en aluminium qui est consommé pour former la couche d'oxyde et/ou par interdiffusion avec le substrat [16]. Notons ici que lors des cycles de plus longue durée à la même température, la phase formée correspond plutôt à une L<sub>10</sub> (martensitique) issue des déformations de la phase cubique [17].

Les diffractogrammes comportent, là encore, un certain nombre de pics non identifiés. Ces derniers pourraient correspondre à des phases telles que Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, AlTaO<sub>4</sub> ou encore WO<sub>2</sub>. Des analyses par MEB et microsonde de Castaing devraient permettre de déterminer les éléments ayant ségrégué dans la couche d'oxyde et de préciser les phases présentes.

Dans le cas de l'oxydation cyclique du revêtement obtenu par APVS sur René N5, l'évolution des phases apparaît assez similaire (diffractogrammes non présentés) : on retrouve  $\beta$ -NiAl comme phase majoritaire,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et, enfin,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al qui résulte de l'appauvrissement en aluminium de la phase  $\beta$ -NiAl. La phase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> semble également présente en petite quantité (pics de faible intensité). En revanche, il n'y a aucun pic relatif aux oxydes d'autres éléments d'alliage (Ta, W...).

L'examen par MEB de la surface des échantillons permet de déterminer si un écaillage s'est ou non produit. En effet, le seul examen de la courbe de variation de masse ne le permet pas toujours car les pertes de masse peuvent être trop faibles ou compensées par l'oxydation du substrat ainsi mis à nu. La figure VI - 5 présente la surface d'un pion de René N5 revêtu par barbotine après 1500 cycles à 1100°C. Les morphologies observées pour un moindre nombre de cycles sont très similaires.

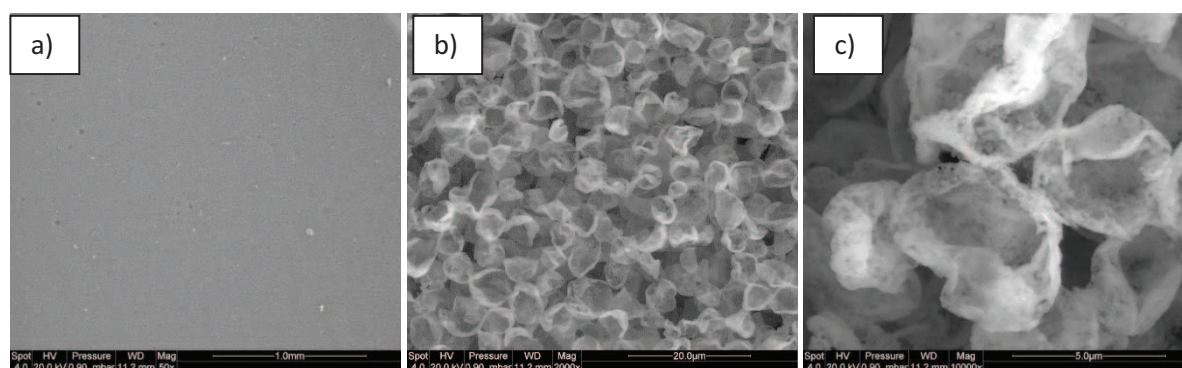


Figure VI - 5 - Morphologie de surface de la mousse céramique présente dans les systèmes Particoat sur René N5 après 1500 cycles de 1h (45 min à 1100°C et 15 min à température ambiante) à 1100°C sous air ambiant. Images MEB (SEI) à différents grossissements :a) faible (x500), b) moyen (x2000), c) fort (x10000).

Pour cette température et cette durée d'oxydation, aucun réseau de fissures n'est observé à plus faible grossissement (figure VI - 5 a)), contrairement au cas des échantillons de nickel pur revêtus selon Particoat (Chapitre V figure VI - V-15 b). Les figures VI - 5 b) et c) présentent les sphères observées à moyen et fort grossissement. Celles-ci apparaissent très déformées et leurs parois présentent de nombreuses « porosités ». Des points de contact bien visibles montrent la réalité de leur frittage.

L'absence d'un réseau de fissures peut s'expliquer par le plus faible coefficient d'expansion thermique du superalliage par rapport au nickel pur. En effet, la différence entre les coefficients d'expansion thermique est de  $8,8.10^{-6}.K^{-1}$  entre  $\alpha-Al_2O_3$  et le nickel et seulement de  $6,6.10^{-6}.K^{-1}$  entre  $\alpha-Al_2O_3$  et le René N5 à 1100°C. Le tableau VI - 1 regroupe les valeurs des coefficients des différents composants du système.

Tableau VI - 1 - Coefficients d'expansion thermique des principales phases présentes.

| Coefficients d'expansion thermique ( $.10^{-6}.K^{-1}$ ) |         |            |             |             |           |              |
|----------------------------------------------------------|---------|------------|-------------|-------------|-----------|--------------|
|                                                          | Ni [18] | Ni3Al [19] | Ni40Al [20] | Ni50Al [20] | Al2O3 [4] | René N5 [20] |
| 1000°C                                                   | 18,2    | 15,6       | 15,4        | 15,3        | 9,7       | 15,7         |
| 1100°C                                                   | 18,8    | 15,9       | 15,5        | 15,6        | 10        | 16,6         |

Pour mieux évaluer le degré de dégradation du revêtement Particoat sur le superalliage René N5, des observations en coupe transverse ont été effectuées ainsi d'ailleurs que pour des échantillons revêtus par APVS. Les images MEB sont présentées figure VI - 6 (échantillons oxydés pendant 500, 1000 et 1500 cycles à 1100°C).

Les transformations de phase apparaissent plus importantes au sein du revêtement type Particoat que dans le revêtement APVS et les morphologies diffèrent. En effet, la transformation de la phase  $\beta-NiAl$  en  $\gamma'-Ni_3Al$  se produit à partir des joints de grains du revêtement APVS (figure VI - 6) [21,22]. Pour le revêtement type Particoat, elle se manifeste plutôt sous forme de petites « poches » au sein même du revêtement. Cette différence est principalement due aux tailles de grains respectives des

deux revêtements avant oxydation (gros grains colonnaires de 44  $\mu\text{m}$  de largeur pour l'APVS et grains de très petites tailles pour le revêtement Particoat, cf. chapitre IV).

Une autre différence entre les revêtements est la présence de nombreux précipités clairs dans la zone additive des revêtements obtenus par barbotine. Ceux-ci sont déjà présents après l'élaboration des revêtements et sont dus au procédé d'aluminisation. Cependant, comme vu dans le chapitre IV, ces précipités sont très dispersés et de petite dimension après le traitement thermique d'élaboration des revêtements. L'oxydation cyclique conduit à une diminution du nombre de ces précipités dont la taille augmente avec la durée d'oxydation.

Enfin, à partir des images en coupe transverse des échantillons les épaisseurs des zones de réaction secondaire (ZRS) et d'interdiffusion (ZID) sont résumés dans le Tableau VI - 2. Lors des 500 premiers cycles, les deux types de revêtement développent une large ZRS. Sa croissance semble plus importante pour les revêtements APVS. Pour les durées de cyclage plus importantes, l'évolution de cette ZRS se poursuit de manière plus lente que pendant les 500 premiers cycles. La taille des précipités présents dans la ZID évolue peu dans les deux cas.

**Tableau VI - 2 - Epaisseur moyenne de la zone d'interdiffusion et de la zone de réaction secondaire en fonction du nombre de cycles de 1h pour les revêtements Particoat et APVS élaborés sur un substrat René N5 après leur oxydation cyclique à 1100°C sous air ambiant.**

|                  |     | 500 cycles       | 1000 cycles      | 1500 cycles       |
|------------------|-----|------------------|------------------|-------------------|
| <b>Particoat</b> | ZID | 15 $\mu\text{m}$ | 15 $\mu\text{m}$ | 25 $\mu\text{m}$  |
|                  | ZRS | 39 $\mu\text{m}$ | 44 $\mu\text{m}$ | 60 $\mu\text{m}$  |
| <b>APVS</b>      | ZID | 46 $\mu\text{m}$ | 40 $\mu\text{m}$ | 46 $\mu\text{m}$  |
|                  | ZRS | 44 $\mu\text{m}$ | 39 $\mu\text{m}$ | 101 $\mu\text{m}$ |

La ZRS se développe suite à la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le substrat [23]. L'extension au cours du temps de cette zone correspond à un appauvrissement en Al de la zone de diffusion. Lorsque cette concentration ne sera plus suffisante dans le revêtement, des oxydes peu ou pas protecteurs pourront alors se former. Cette zone sera alors composée de différents précipités comme de phases riches en éléments d'alliage [23], ou encore d'AlN [24-25], induisant une fragilisation des pièces par réduction de la zone de superalliage « saine » [26].

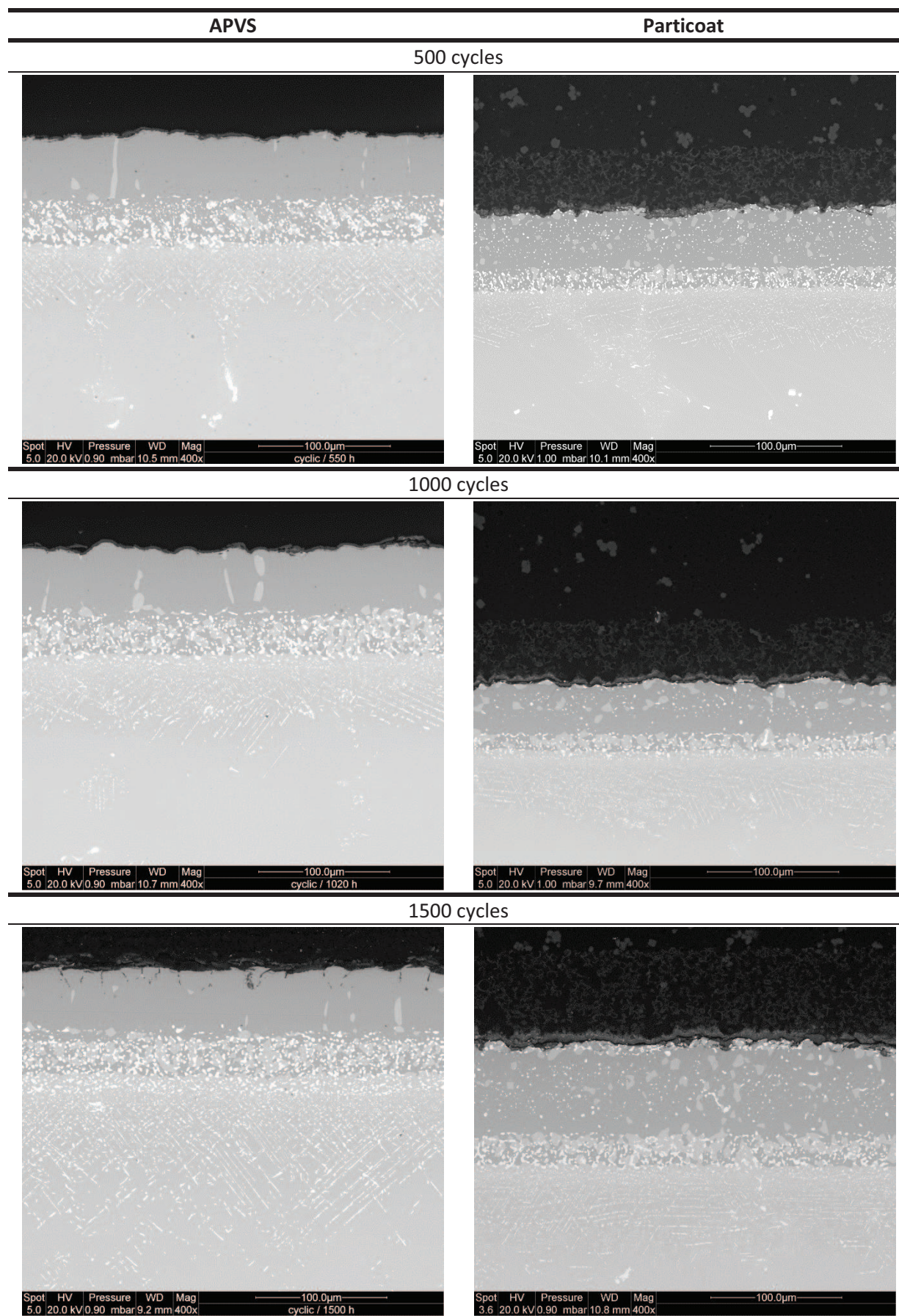


Figure VI - 6 - Evolution morphologique et microstructurale des échantillons oxydés à 1100°C sous air ambiant en fonction du nombre de cycles de 1h (45 min à 1100°C et 15 min à température ambiante).

Tandis que la phase  $\beta$ -NiAl présente avant oxydation se transforme progressivement en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al par inter-diffusion de Al avec le substrat, la ZID des revêtements APVS se développe de manière plus importante que pour les échantillons revêtus par Particoat, cette dimension restant toutefois assez faible.

La couche d'oxyde formée sur les échantillons revêtus selon Particoat à l'interface revêtement de diffusion/mousse céramique apparaît plus épaisse que celle observée à l'interface revêtement/gaz oxydant dans le cas des aluminures formés par APVS, comme avec le substrat modèle nickel. De plus, la différence de contraste visible au sein de la couche d'oxyde laisse penser qu'elle est composée de plusieurs oxydes et non exclusivement de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces observations confirment les résultats obtenus par DRX. Des analyses par microsonde de Castaing permettront de déterminer les éléments constituant l'oxyde thermique formé sur les revêtements type Particoat. La surface des revêtements de diffusion présente des ondulations attribuées au phénomène de « Rumpling » [12,27,28], en particulier sur les revêtements formés par APVS. Ce phénomène peut être induit par plusieurs facteurs combinés tels que :

- La différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche d'oxyde et le revêtement de diffusion [29]
- La différence de coefficient de dilatation thermique entre le revêtement de diffusion et le substrat [20]
- Le changement de volume lors des transformations de phase  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$   $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al [30]
- La croissance latérale de la couche d'oxyde [31]

Pour certains auteurs, l'état de surface des échantillons joue un rôle primordial dans le phénomène de « rumpling » [21,32]. Cependant, dans le cas des échantillons revêtus selon Particoat, l'interface présentait déjà avant oxydation une interface marquée, celle-ci semblant ne pas évoluer au cours du temps.

Par ailleurs, pour les durées de cyclage les plus élevées (1500 cycles), les échantillons aluminisés par APVS révèlent une oxydation interne qui semble se produire aux joints de grains du revêtement. Cette oxydation interne n'est pas observée pour les échantillons aluminisés selon Particoat.

Des analyses réalisées par microsonde de Castaing ont permis d'obtenir une cartographie X de l'oxyde thermique et des 20 premiers  $\mu$ m sous-jacents d'un échantillon de René N5 revêtu par Particoat oxydé pendant 1000 cycles à 1100°C. Ces résultats sont présentés dans la figure VI - 7.

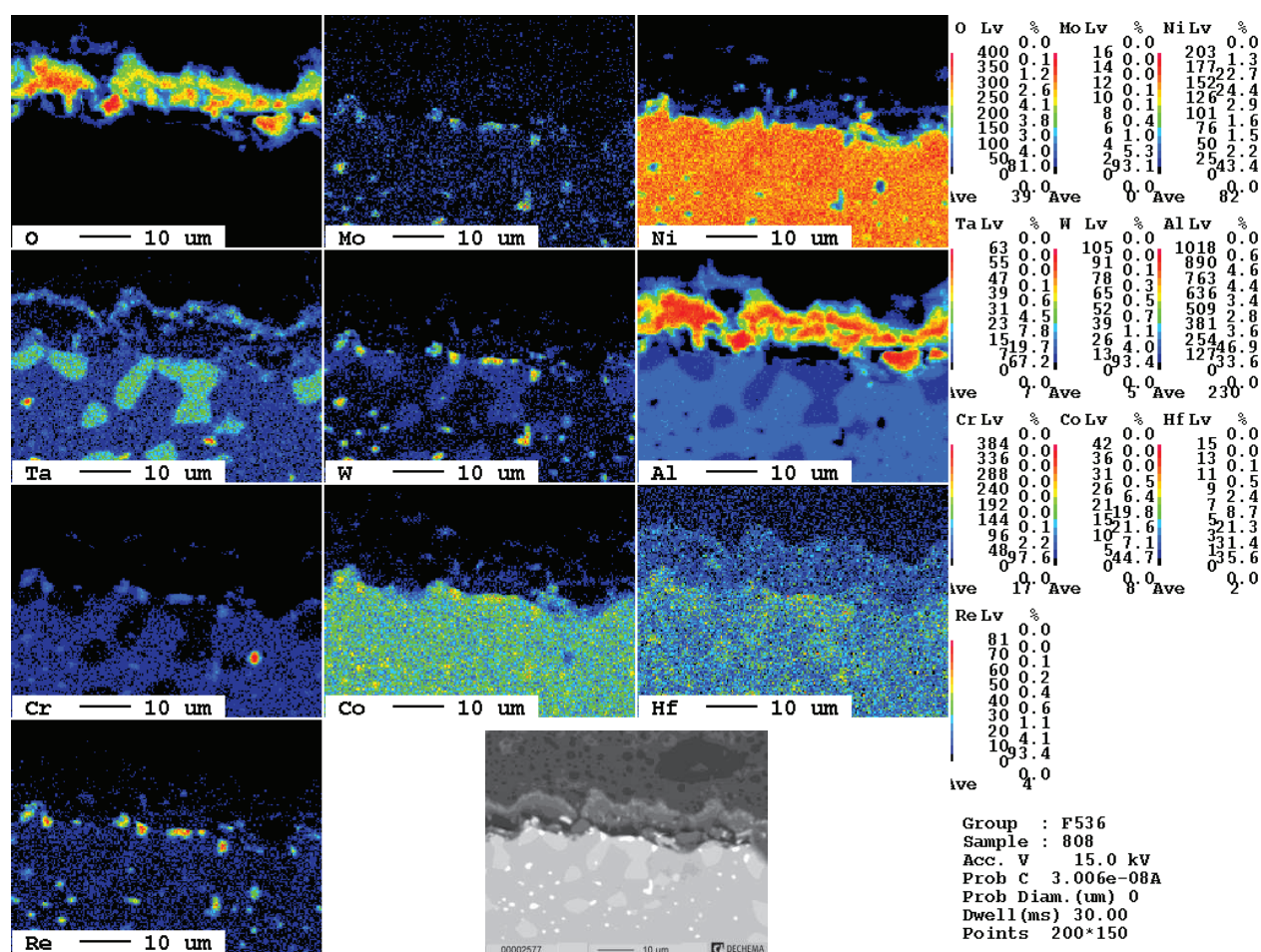


Figure VI - 7 - Cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon René N5 revêtu selon Particoat puis oxydé 1000 cycles à 1100°C

L'épaisseur de la couche d'oxyde thermique est proche de 7 µm. Elle apparaît détachée du substrat mais aucun écaillage n'est observé en surface. Ce détachement peut très probablement être attribué à la préparation métallographique. La cartographie de l'élément oxygène ne montre pas d'oxydation interne. La couche semble peu homogène puisqu'elle contient, en plus d'une majorité d'aluminium, du tantale plutôt localisé en surface. La présence des trois éléments O, Al et Ta et les résultats de DRX militent en faveur de l'existence, en plus d'alumine  $\alpha$ , de composés à base de tantale tels que  $Ta_xO_y$  ou encore  $AlTaO_4$ . Du nickel est également détecté dans la couche d'oxyde, en accord avec la mise en évidence par spectrométrie Raman du spinelle  $NiAl_2O_4$  (figure VI - 8) dès 500 cycles. L'incorporation dans la couche d'éléments autres que Al n'est certainement pas un facteur très favorable vis-à-vis de sa résistance à l'oxydation puisqu'ils présentent des vitesses d'oxydation plus élevées que l'aluminium et donnent des oxydes moins protecteurs dans la majorité des cas [33-35]. On peut cependant noter que, en dépit de la présence de ces éléments, la couche n'a subi aucun écaillage après 1500 cycles d'oxydation.

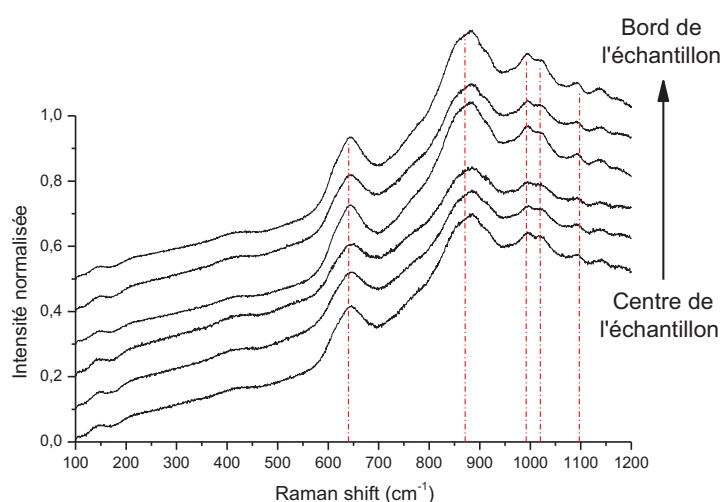


Figure VI - 8 – Spectres Raman de l'échantillon René N5 revêtu par Particoat. En Rouge les bande de vibration du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [36].

Pour la partie sous-jacente à la couche d'oxyde, la formation de « poches » de  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  est mise en évidence. L'apparition de cette phase correspond effectivement à un appauvrissement en aluminium, clairement visible sur la cartographie de cet élément. Un enrichissement de ces zones en tantale et en tungstène est également observé. Ces éléments sont en effet plus solubles dans cette phase que dans la phase  $\beta$ - $\text{NiAl}$  [37]. En revanche, la solubilité du chrome dans la phase  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  apparaît très faible. La composition des précipités et les éléments ayant ségrégué à l'interface (revêtement/oxyde thermique) sont également mis en évidence. Des précipités riches en Mo, W, Cr et Re sont présents au niveau de l'interface ainsi que dans la zone du revêtement de diffusion. Ils pourraient correspondre à la phase  $\mu$  qu'observe Angenete sur un revêtement d'aluminure haute activité modifié platine après 100 heures d'oxydation à 1050°C [38,39]. De plus, il ne semble pas y avoir d'aluminure de chrome comme observé sur les échantillons pendant la phase d'élaboration.

Les résultats de l'oxydation à haute température du superalliage René N5 aluminisé selon les deux méthodes APVS (traitement de référence) et Particoat montrent que le revêtement proposé présente un bon niveau de performance. On observe toutefois quelques différences dans la mesure où, dans le cas du revêtement APVS, il n'y a pas de précipités dans la zone additive ce qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde principalement composée d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La couche d'oxyde obtenue sur les revêtements type Particoat s'avère bien adhérente ce qui permet une bonne stabilité du « topcoat » composé de mousse céramique. De plus, aucune oxydation interne n'est observée sur les revêtements élaborés par barbotine. Une autre observation à prendre en compte est que la ZRS est moins étendue sur les revêtements Particoat.

### VI.1.3 Influence du substrat sur la tenue en oxydation cyclique à 1100°C

L'influence de la composition du substrat sur la résistance à l'oxydation des revêtements industriels a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études [40-44]. Celles-ci ont effectivement mis en évidence l'importance de ce paramètre et il s'est donc avéré nécessaire de le prendre en compte. Après revêtement par barbotine, une ségrégation de Ti s'est produite à l'interface oxyde thermique / couche additive (Chapitre IV, figure IV - 13)

### VI.1.3.1 Observation visuelle et cinétique d'oxydation.

L'influence de la composition du substrat sur la tenue des revêtements « Particoat » a été étudiée via des tests d'oxydation cyclique à 1100°C, effectués cette fois avec le substrat PWA-1483. Ce superalliage est également monocristallin mais sa teneur en chrome est plus importante et il contient environ 4 at.% de titane, élément absent du René N5 (Voir Tableau V - 1 chapitre II pour composition complète).

Les premières observations à l'œil nu de substrats PWA-1483 revêtus par barbotine (quatre spécimens) montrent, après 250 cycles, la présence de zones écaillées résultant d'une décohésion entre la mousse céramique et le substrat (figure VI - 9), tout particulièrement sur l'échantillon de droite. La couleur jaunâtre de la zone écaillée laisse supposer la présence d'oxyde de titane [45].



Figure VI - 9 - Macrographie des substrats PWA-1483 revêtus selon Particoat après 250 cycles de 1h à 1100°C.

La courbe de variation de masse associée (figure VI - 10) met en évidence le phénomène d'écaillage qui se traduit par une chute brutale de la masse des échantillons après seulement 100 cycles. Dans le cas du René N5, la prise de masse ne montre rien de tel même après 1500 cycles, comme discuté dans les paragraphes précédents.

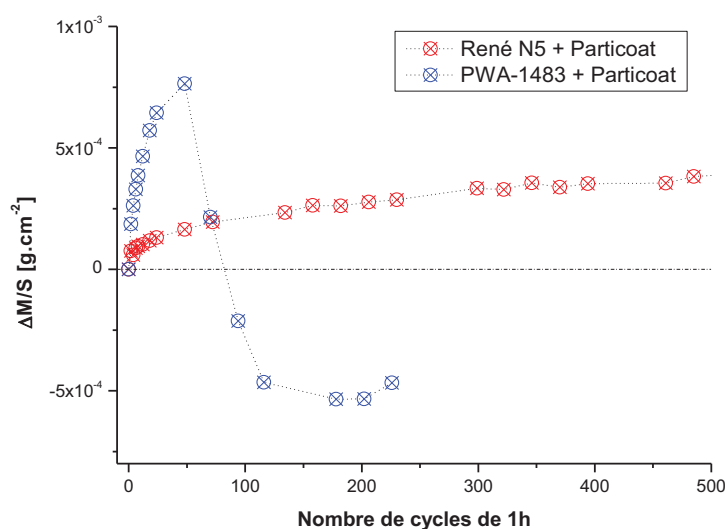


Figure VI - 10 - Evolution de la masse par unité de surface en fonction du nombre de cycles de 1h (45 min à 1100°C et 15 min à température ambiante) des substrats René N5 et PWA-1483 revêtus selon Particoat.

Pour mettre en évidence les différences de composition et préciser les causes de l'écaillage des analyses par DRX ont été réalisées.

### VI.1.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

Les principales différences entre les deux superalliages sont une teneur en chrome plus élevée et la présence de titane dans le PWA-1483. Ces éléments jouent donc probablement un rôle important sur les résultats obtenus. La figure VI - 11 présente les diffractogrammes des échantillons PWA-1483 revêtus, oxydés pendant 250 cycles ou non, et René N5 revêtu et oxydé 500 cycles. L'oxyde  $\text{TiO}_2$  rutile est clairement mis en évidence sur l'échantillon de PWA-1483 après oxydation (position théorique des pics de diffraction de  $\text{TiO}_2$  rutile indiquée en bleu sur la figure VI - 11), le pic le plus intense de  $\text{TiO}_2$  étant plus important que celui de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le titane diffuse rapidement depuis le superalliage vers la surface du revêtement de diffusion permettant ainsi la formation de son oxyde [42,46]. L'oxyde  $\text{TiO}_2$  étant connu pour son effet néfaste sur la résistance à l'oxydation haute température [42,47], sa formation sur le substrat PWA-1483 peut être considérée comme étant à l'origine de l'écaillage observé de la couche de mousse céramique.

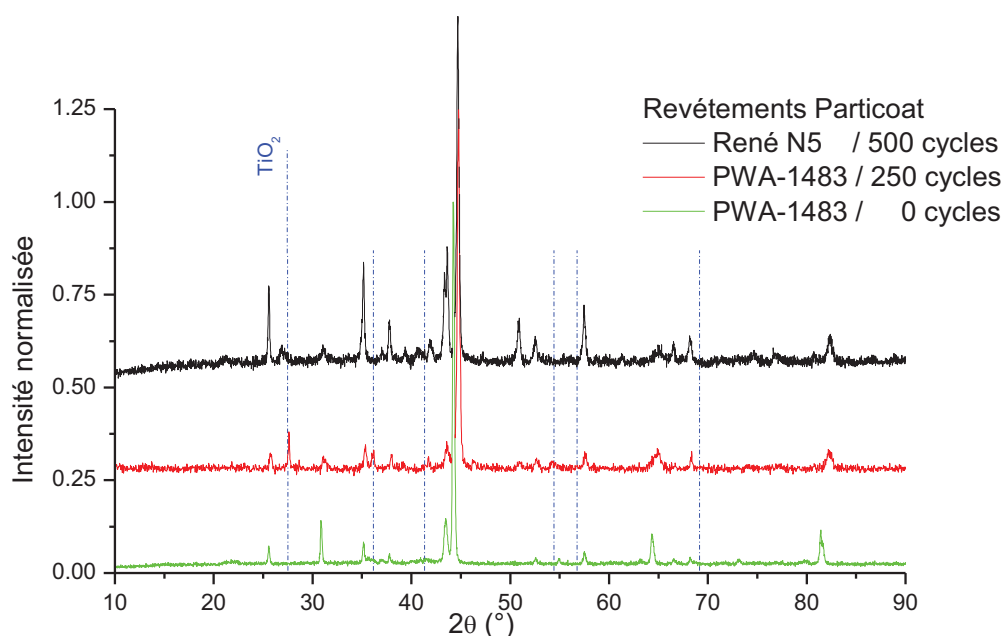


Figure VI - 11 - Diffractogrammes obtenus après élaboration et/ou après oxydation cyclique à 1100°C pour les substrats PWA-1483 et René N5 revêtus selon Particoat.

Il faut toutefois garder à l'esprit que le superalliage PWA-1483 a été développé pour des applications dans des turbines terrestres pour lesquelles les températures de fonctionnement sont plus faibles que celles des turbines aéronautiques [8,48]. Des tests d'oxydation cyclique ont donc été réalisés pour cet alliage à la température inférieure de 1000°C. Cet abaissement de température peut jouer un rôle important sur le comportement des systèmes revêtements/ superalliages.

## **VI.2 Oxydation cyclique à 1000°C**

L'oxydation du PWA-1483 a donc aussi été effectuée à 1000°C pour évaluer sa résistance au cyclage thermique dans des conditions plus proches de celles dans lesquelles il est couramment utilisé. Comme pour l'oxydation à 1100°C, des revêtements dits « standard » ont également été oxydés à titre de référence. Ceux-ci ont été élaborés par une aluminisation APVS « basse activité » et par cémentation en caisse « haute activité » (cf. chapitre II).

### **VI.2.1 Cinétique d'oxydation**

De même que pour l'étude de l'oxydation cyclique à 1100°C, la première information donnée par les tests est la variation de masse des échantillons. Les courbes obtenues sont regroupées dans la figure VI - 12 pour tous les systèmes testés à la température de 1000°C.

Après 1500 cycles d'oxydation, contrairement au cas du cyclage du René N5 à 1100°C, aucun des systèmes (revêtus ou non) ne subit d'écaillage majeur. La prise de masse des échantillons non revêtus est toujours beaucoup plus importante que celles des substrats revêtus, quelle que soit la méthode (Particoat, APVS, cémentation en caisse). Une étude de Pfennig et al. [49], portant sur l'oxydation isotherme à 950°C du PWA-1483 brut, fait état de la formation d'une couche complexe composée d'alumine et d'autres oxydes peu ou non protecteurs tels que NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou TiO<sub>2</sub>. La présence de ces oxydes peut expliquer la différence avec les échantillons aluminisés qui ne doivent développer que la seule alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plus protectrice. La prise de masse après 1000h d'oxydation isotherme à 950°C est de 1,75 mg.cm<sup>-2</sup> [49]. Après 1300 cycles (environ 1000h effectives d'oxydation), la masse enregistrée dans notre cas est plus importante (2,2 mg.cm<sup>-2</sup>). La différence peut provenir de la température plus élevée ou des conditions plus sévères (cyclage) avec la formation possible de fissures.

La prise de masse élevée du superalliage correspond à la formation d'une couche d'oxyde épaisse qui pourra donc subir rapidement un écaillage. Il est donc intéressant de protéger ce superalliage contre l'oxydation à haute température par un revêtement d'aluminure. Un tel revêtement permet effectivement de réduire fortement les prises de masse (figure VI - 12). C'est particulièrement le cas pour l'échantillon aluminisé par APVS pour lequel la variation de masse est rapidement stabilisée, conduisant à une évolution quasi nulle après les 250 premiers cycles. Les revêtements obtenus par cémentation en caisse et application de barbotine montrent un comportement presque identique avec une prise de masse un peu plus importante.

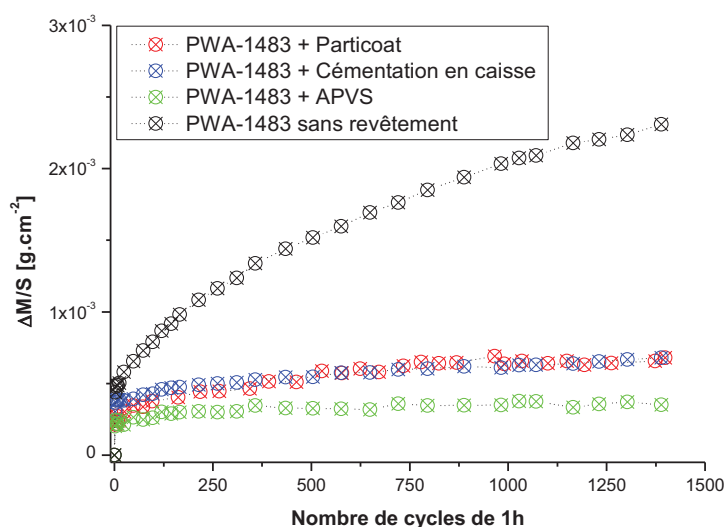


Figure VI - 12 - Evolution de la masse par unité de surface en fonction du nombre de cycles de 1h (45 min à 1000°C et 15 min à température ambiante) sous air ambiant du substrat PWA-1483 non revêtu ou aluminisé selon Particoat, par cimentation en caisse et par APVS.

Comme pour l'oxydation à 1100°C, les courbes transformées des variations de masse ont été tracées en fonction du temps effectif d'oxydation et sont présentées en figure VI - 13. Ces courbes permettent de mettre en évidence des comportements sans changement brusque de pente après l'établissement d'un régime de vitesse d'oxydation relativement parabolique, ce qui suppose qu'il n'y a pas eu d'écaillage au cours de l'exposition à haute température.

Il ressort cependant que, suivant le type d'aluminisation appliqué aux substrats, deux cinétiques de croissance sont observées. Dans le cas de l'aluminisation par APVS, la constante parabolique d'oxydation est plus faible que pour les échantillons revêtus selon Particoat et par cimentation en caisse. Les valeurs calculées correspondent à :

- $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'aluminisation APVS,
- $6,9 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la cimentation en caisse,
- $8,4 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les revêtements Particoat.

Pour rappel, la valeur calculée pour l'échantillon de René N5 revêtu par Particoat oxydé à 1100°C était de  $6 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , très proche des valeurs obtenues pour l'aluminure réalisé par cimentation en caisse. On ne peut donc exclure une contribution de la formation d'un autre oxyde en plus de la formation de l'alumine  $\alpha$ . Cet oxyde pourrait être  $\text{TiO}_2$  comme dans le cas de l'oxydation à 1100°C du substrat PWA-1483 revêtu selon Particoat.

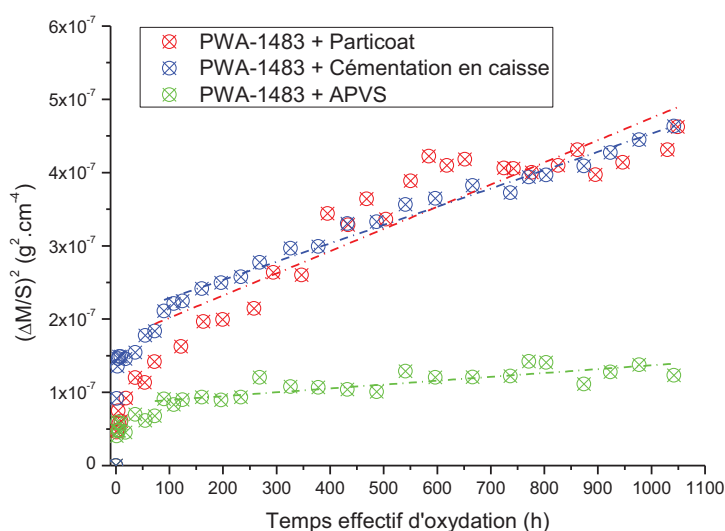


Figure VI - 13 - Courbes  $(\Delta M/S)^2 = f(t)$  pour les échantillons aluminisés selon Particoat (courbe rouge), APVS (courbe verte) et par cémentation en caisse (courbe bleu).

L'étude de la cinétique d'oxydation des échantillons revêtus a démontré que l'aluminisation permet d'améliorer fortement la résistance à l'oxydation cyclique. Aucune dégradation des échantillons n'a en effet été observée. Des analyses par DRX ont ensuite été effectuées pour déterminer l'évolution des revêtements.

### VI.2.2 Caractérisation des revêtements oxydés à 1000°C

Des échantillons ont été prélevés tous les 500 cycles (jusqu'à 1500 cycles) pour être analysés par DRX puis par microscopie électronique. La figure VI - 14 présente les diffractogrammes des échantillons revêtus selon Particoat en fonction du nombre de cycles et la figure VI - 15 regroupe les diffractogrammes des substrats PWA-1483 aluminisés par les différentes méthodes, après 1500 cycles.

Sur la figure VI - 14, le diffractogramme « 0 cycles » donne de fait les phases présentes juste après formation du revêtement, i.e.  $\beta\text{-NiAl}$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ces phases sont observées tout au long de l'oxydation mais les intensités des pics évoluent. Pour l'alumine, les pics augmentent en raison de la croissance de ce composé pendant l'oxydation. L'intensité des pics de la phase  $\beta\text{-NiAl}$  reste dans le même ordre de grandeur que sur l'échantillon non oxydé. Le décalage observé des pics vers les grands angles, particulièrement visible sur le pic situé vers  $82^\circ$ , pourrait indiquer un appauvrissement de la phase en aluminium [JCPDS : 00-0044-1188 ; 00-0044-1267], ce que l'apparition progressive de la phase  $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$  semble confirmer. Une autre phase apparaît nettement au cours du cyclage. Le dioxyde de titane, composé déjà identifié lors de l'oxydation à  $1100^\circ\text{C}$ . Certains pics de faible intensité pourraient correspondre à un oxyde mixte présent en faible quantité :  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , dont la signature Raman [50] est retrouvée pour toutes les durées d'oxydation comme dans le cas de l'oxydation cyclique à  $1100^\circ\text{C}$ .

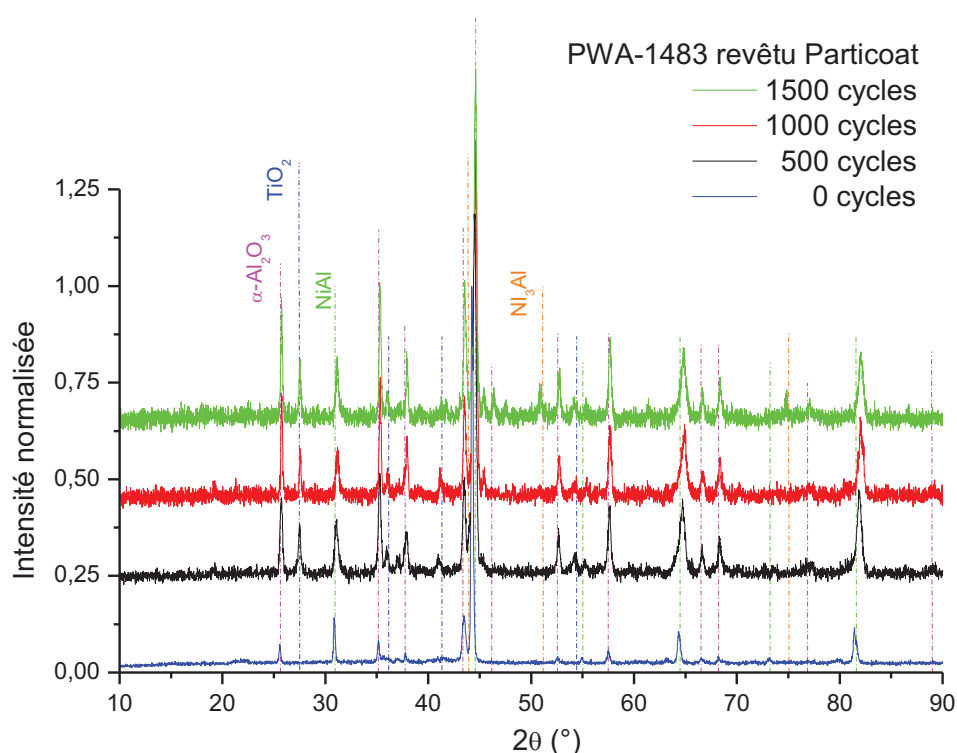


Figure VI - 14 - Diffractogrammes obtenus après élaboration (0 cycle) et après oxydation cyclique (500, 1000, 1500 cycles) à 1000°C sous air ambiant du substrat PWA-1483 revêtu selon Particoat.

Sur la figure VI - 15, les diffractogrammes des échantillons revêtus par APVS et aluminisés par cémentation en caisse montrent également un décalage des pics pour la phase  $\beta\text{-NiAl}$ . Les pics de l'alumine ne sont visibles sur les diffractogrammes qu'à partir de 500 cycles. Ces procédés d'aluminisation classiques n'incluent en effet pas d'étape de pré-oxydation comme dans le cas du traitement Particoat (cf. Chapitre IV). Le diffractogramme de l'échantillon revêtu par APVS est bruité car il a été obtenu en incidence rasante afin d'exalter les signaux des oxydes formés en surface, très peu visibles en configuration symétrique. Des pics de très faible intensité, correspondant à la phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , semblent présents sur tous les diffractogrammes. Les analyses par micro-spectroscopie Raman confirment l'existence de cette phase. Les phases détectées par DRX sont présentées dans le tableau VI - 3 pour tous les couples temps/échantillons

Les revêtements « haute activité » (Particoat, cémentation en caisse) se distinguent du revêtement « basse activité » (APVS) en particulier par le fait que le diffractogramme de ce dernier ne présente aucun pic relatif au dioxyde de titane. Ce résultat est à relier à la composition du revêtement avant oxydation, qui contient très peu d'éléments d'alliage comparé aux revêtements « haute activité », en particulier, selon les résultats des analyses à la microsonde de Castaing le Ti est absent de la zone additive du revêtement APVS (annexe 1). De plus, la transformation de la phase  $\beta\text{-NiAl}$  en  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  semble moins importante sur le revêtement obtenu par APVS, point qui pourra être vérifié par les analyses des échantillons en coupe transverse.

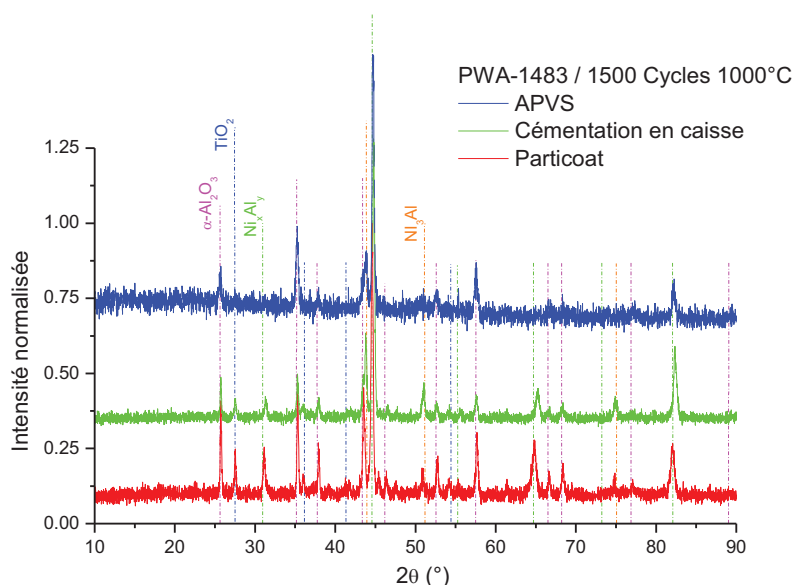


Figure VI - 15 – Diffractogrammes obtenus après 1500 cycles d'oxydation à 1000°C sous air ambiant du substrat PWA-1483 revêtu selon Particoat, par cémentation en caisse et par APVS.

Tableau VI - 3 - Récapitulatif des phases détectées par DRX pour les échantillons PWA-1483 revêtus après oxydation cyclique à 1000°C sous air ambiant.

|                       | 500 cycles                                                                                    | 1000 cycles                                                                                                                                       | 1500 cycles                                                                                                                                      |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Particoat             | $\beta$ -NiAl<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > TiO <sub>2</sub>                  | $\beta$ -NiAl >> $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > TiO <sub>2</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | $\beta$ -NiAl > $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > TiO <sub>2</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| Cémentation en caisse | $\beta$ -NiAl<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > TiO <sub>2</sub>                  | $\beta$ -NiAl >> $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > TiO <sub>2</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | $\beta$ -NiAl > $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > TiO <sub>2</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| APVS                  | $\beta$ -NiAl<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | $\beta$ -NiAl<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                     | $\beta$ -NiAl >> $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al<br>$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                   |

Des observations en microscopie permettront de mettre en évidence les transformations de phases ainsi que la morphologie et la composition de l'oxyde thermique (notamment par microsonde de castaing).

La figure VI - 16 présente les observations par microscopie électronique des surfaces d'échantillons de PWA-1483 revêtus suivant les trois procédés d'aluminisation, pour différents nombres de cycles : 500, 1000 et 1500. Pour 1500 cycles, les images sont présentées avec deux grossissements différents.

La colonne de gauche montre les échantillons revêtus selon le procédé Particoat. La mousse céramique présente en surface offre un aspect très homogène et ne comporte aucune fissure, comme dans le cas du cyclage à 1100°C sur le René N5 (figure VI - 5). A plus fort grossissement, on vérifie que les sphères sont bien en contact les unes avec les autres avec un bon frittage. A nouveau, la présence de cette mousse empêche l'observation de l'oxyde formé par oxydation du revêtement sous-jacent.

Pour les revêtements obtenus par APVS et cémentation en caisse, on observe l'oxyde thermique directement développé à la surface du substrat aluminisé.

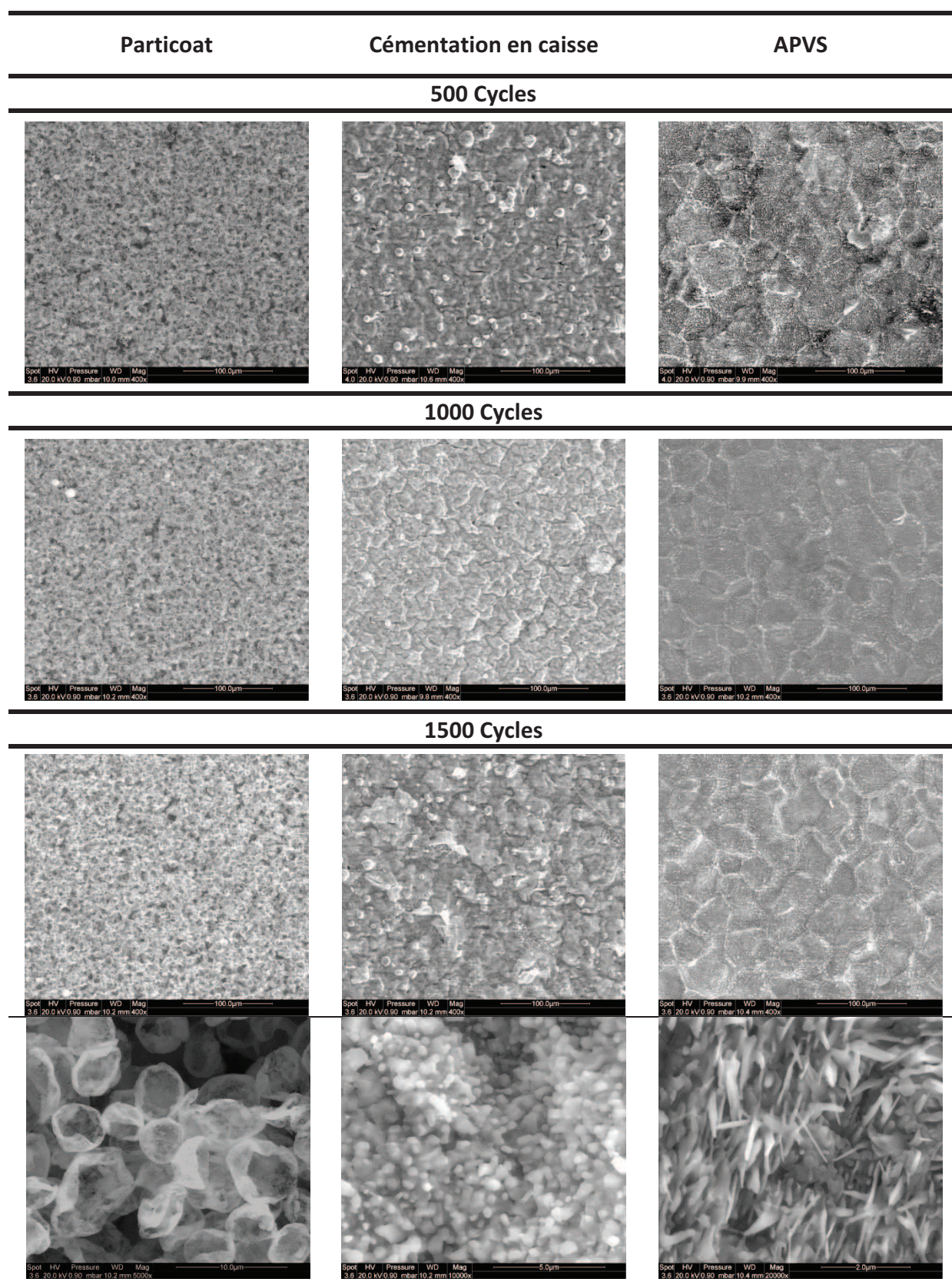
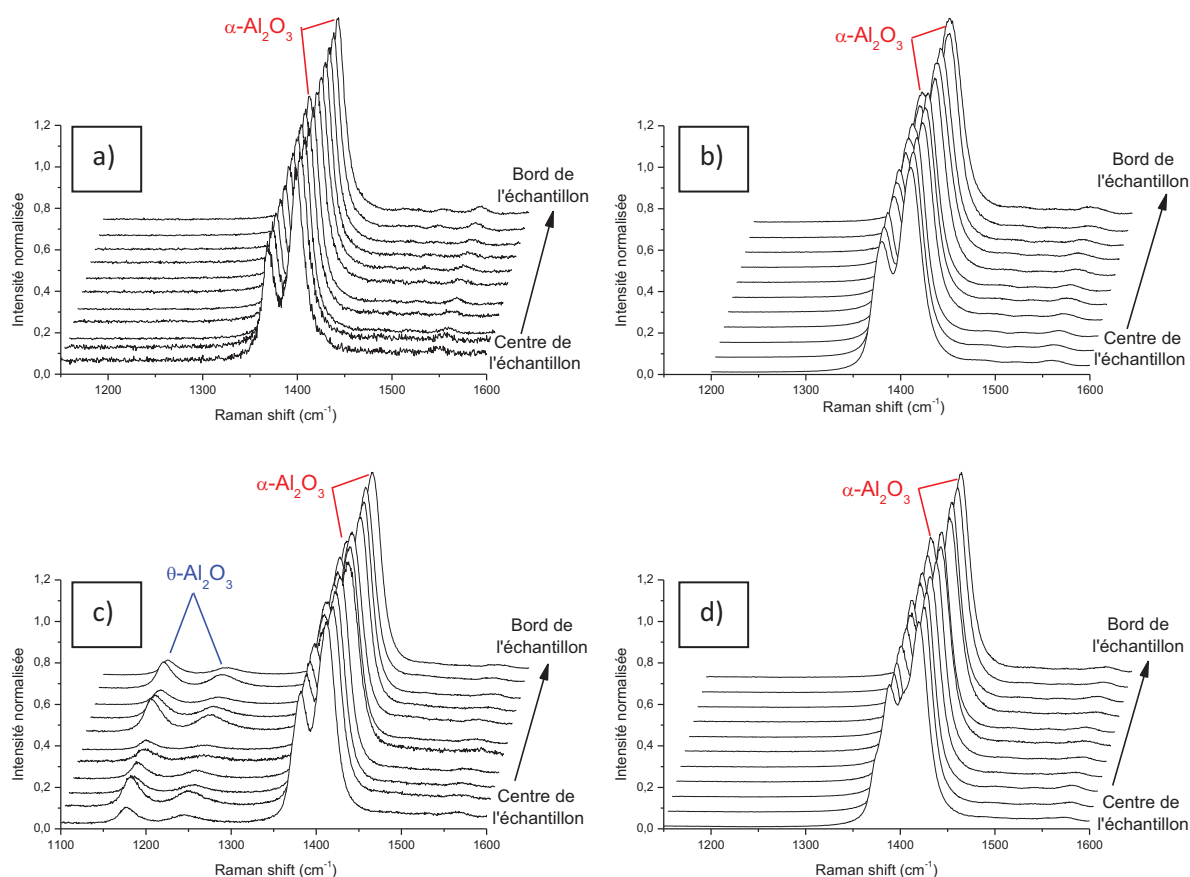


Figure VI - 16 – Evolution de la morphologie de surface des échantillons de PWA-1483 revêtus puis oxydés sous air ambiant à 1000°C en fonction du nombre de cycles de 1h (45 min à 1100°C et 15 min à température ambiante).

Les images obtenues aux faibles grossissements montrent le développement de la couche d'oxyde et mettent en évidence les joints de grains des revêtements. Les grains des aluminures obtenus par

APVS sont plus gros (grains colonnaires de largeur moyenne 39  $\mu\text{m}$ ) que ceux des revêtements élaborés par cémentation en caisse (grains équiaxe de 16  $\mu\text{m}$  en moyenne). Les couches développées présentent également des morphologies différentes. Pour la cémentation en caisse, des protubérances sont apparues après les 500 premiers cycles. Il ne s'agit pas d'alumine mais d'une combinaison d'éléments d'alliage (Ni, Ta, Ti) et d'oxygène d'après les analyses EDS (pointés). Des fissures sont visibles après 1000 cycles. Les revêtements APVS présentent, quant à eux, une morphologie constante tout au long de l'oxydation avec un recouvrement d'oxyde qui tend à se densifier avec le nombre de cycles. Quelques fissures commencent cependant à apparaître au bout de 1500 cycles.

A fort grossissement, les morphologies des échantillons diffèrent fortement après 1500 cycles. Les revêtements obtenus par cémentation en caisse présentent des « grains » d'aspect typique de l'alumine thermodynamiquement stable à cette température :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [51], en accord avec les résultats obtenus par DRX. Les grains formés sur les échantillons aluminisés par APVS sont en forme d'aiguilles, morphologie proche de celle des alumines de transition type  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [52]. Cependant, après une telle durée d'oxydation à température aussi élevée, seule l'alumine  $\alpha$  devrait être présente [53], ce que confirment les analyses par DRX. Cette morphologie aciculaire pourrait résulter de la transformation en alumine stable  $\alpha$  d'une alumine de transition formée en début de cyclage [54]. Des analyses par micro-spectroscopie Raman ont confirmé qu'aucune alumine de transition n'est présente après 500 cycles pour les échantillons revêtus par Particoat et cémentation en caisse et après 1000 cycles pour l'aluminisation par APVS (figure VI - 17) [55]. En revanche sur ces revêtements APVS, après 500 cycles, l'alumine  $\theta$  est observée en plus de l'alumine  $\alpha$  ; la phase métastable doit être présente en faible quantité puisqu'elle n'est pas détectée par analyse DRX.



**Figure VI - 17 - Spectres Raman des échantillons oxydés cycliquement à 1000°C sous air ambiant :**  
 a) PWA-1483 + Particoat oxydé 500 cycles, b) PWA-1483 + cémentation en caisse oxydé 500 cycles,  
 c) PWA-1483 + APVS oxydé 500 cycles et d) PWA-1483 + APVS oxydé 1000 cycles

Les différences observées entre les échantillons revêtus par les procédés classiques peuvent être liées à des teneurs en aluminium différentes (52 at.% pour l'APVS et 38 at.% pour la cémentation en caisse), ainsi qu'à la présence éventuelle d'éléments d'alliage à proximité de l'interface où se forme l'oxyde thermique, susceptibles de modifier les mécanismes de croissance des aluminures. De plus, le nombre de joints de grains étant plus petit pour les aluminures élaborées par APVS, les chemins de transport sont moins importants et on retrouve moins de ridules en surface des échantillons. Pour les échantillons revêtus selon Particoat, la pré-oxydation intervenant pendant le traitement thermique conduit à la formation d'alumine stable  $\alpha$  [56], ce qui amène à supposer que seule cette phase d'alumine peut se développer.

Afin de suivre l'évolution des revêtements, des coupes transverses des échantillons ont été préparées et observées au MEB (figure VI - 18). Les clichés sont présentés de haut en bas en fonction du nombre de cycles, et de gauche à droite en commençant par les revêtements Particoat, puis ceux formés par cémentation en caisse et enfin par APVS. Des cartographies établies par microsonde de Castaing après 1500 cycles pour les trois type de revêtement sont présentées en figure VI - 19 pour Particoat, en figure VI - 20 pour la cémentation en caisse et en figure VI - 21 pour l'aluminisation APVS.

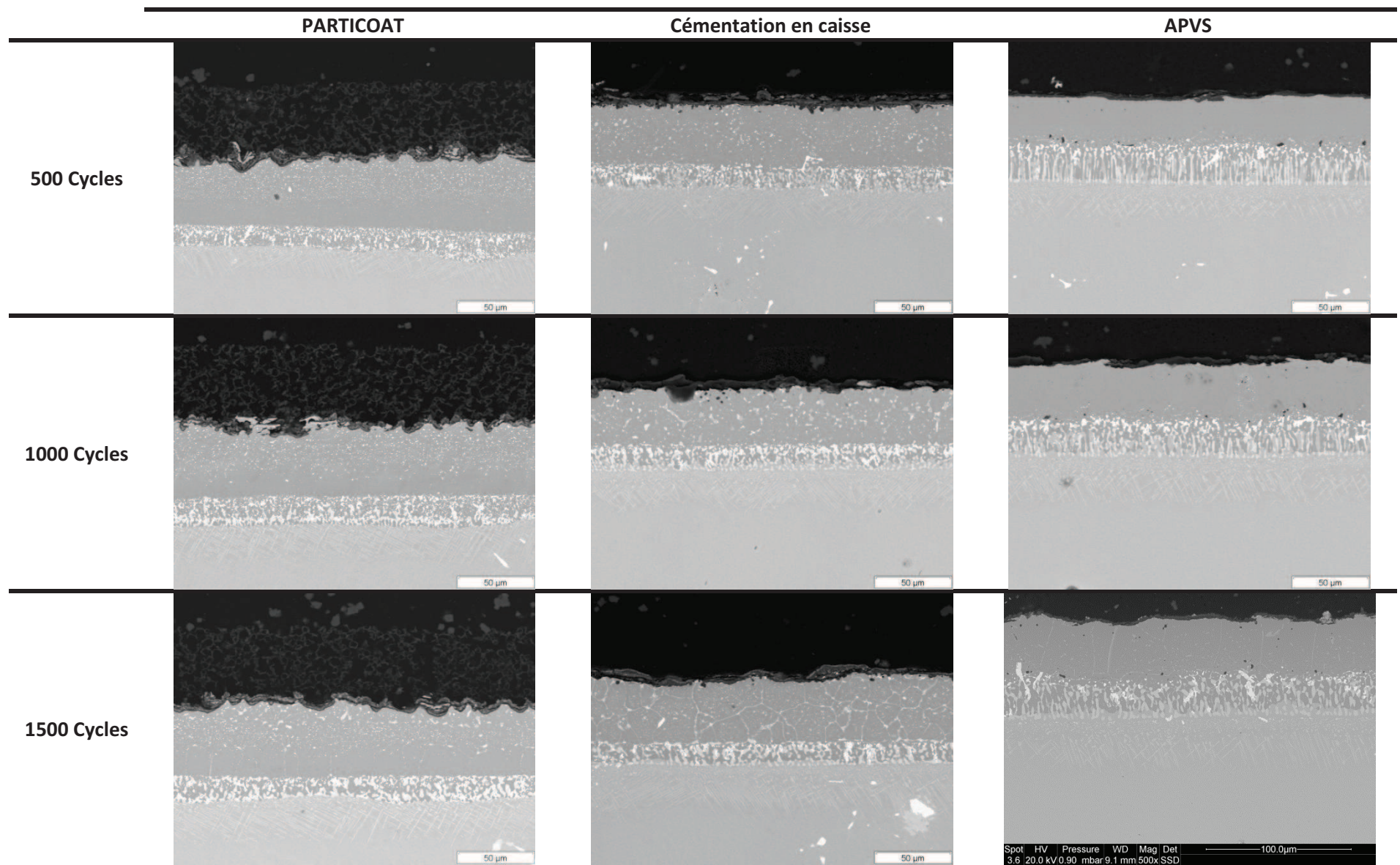


Figure VI - 18 - Evolution morphologique et microstructurale des échantillons oxydés à 1000°C en fonction du nombre de cycles de 1h (45 min à 1100°C et 15 min à température ambiante)

A nouveau, pour les revêtements obtenus par barbotine, on retrouve à la surface la mousse céramique habituelle. On n'observe aucune décohésion ce qui montre que celle-ci adhère bien à l'oxyde thermique. Les contours des sphères creuses constituant la mousse sont bien visibles. Elles ne semblent pas évoluer au cours du cyclage, en accord avec les observations réalisées en surface. Cette morphologie particulière de la mousse permet très certainement une bonne accommodation des contraintes thermiques. Cette propriété peut s'avérer essentielle dans la mesure où la mousse est supposée constituer l'isolant du système barrière thermique correspondant au concept Particoat.

L'oxyde thermique développé à l'interface entre le revêtement et le gaz oxydant (ou la mousse pour les échantillons Particoat) est clairement visible sur toutes les images. Pour les échantillons Particoat, cette interface est marquée par de nombreux « pics », déjà observés (cf. chapitre II) après élaboration (pas d'évolution apparente au cours du temps). Les autres revêtements présentent une interface beaucoup plus plane. Sur les échantillons aluminisés par cémentation en caisse, le phénomène de « rumpling » semble s'être manifesté après 1500 cycles. Comme dans le cas de l'oxydation à 1100°C du René N5, l'épaisseur de l'oxyde thermique formé sur les substrats revêtus selon Particoat semble plus importante. Cette couche contient différents oxydes, notamment  $\text{TiO}_2$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  comme les analyses DRX l'ont révélé. Les cartographies (figures VI - 19 et VI - 20) des échantillons aluminisés par cémentation en caisse et revêtu par Particoat permettent de voir qu'une partie de l'oxyde thermique semble bien contenir du titane.

Le diffractogramme du revêtement élaboré par cémentation en caisse est très similaire au précédent et la couche d'oxyde thermique contient donc les mêmes phases, ce que confirment a priori les différences de contraste observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés. En revanche, l'oxyde thermique développé sur les échantillons aluminisés par APVS est plus fin et ne présente aucun contraste : il est probablement constitué du seul oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'analyse élémentaire réalisée par microsonde de Castaing (figure VI - 21) confirme cette hypothèse et ne montre pas d'enrichissement en élément d'alliage autre que l'aluminium du TGO, hormis quelques traces de Ni qui pourraient expliquer la présence du signal du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

En ce qui concerne la zone de diffusion, les revêtements peuvent à nouveau être classés selon deux catégories : revêtements « haute activité » (Particoat et cémentation en caisse) et « basse activité » (APVS). La présence de précipités dans cette zone est inhérente au mode d'élaboration.

Des transformations de phase sont généralement observées sur tous les substrats, notamment après 1500 cycles. Ces transformations se produisent principalement aux joints de grains des revêtements. Pour les échantillons « Particoat », la transformation  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  n'est observée par DRX qu'après 1000 cycles. Cette observation est confirmée par l'apparition au sein du revêtement de zones plus claires correspondant à un appauvrissement en aluminium, en particulier à partir de 1500 cycles. Pour les autres revêtements, cette transformation est aussi détectée, après 1000 cycles seulement pour les échantillons cimentés en caisse et après 1500 cycles également pour ceux aluminisés par APVS. Un enrichissement en éléments d'alliage des joints de grains ainsi qu'un appauvrissement en aluminium sont visibles sur les trois cartographies (figure VI - 19, 20 et 21).

La transformation de phases plus importante dans le cas des revêtements Particoat et obtenus par cémentation en caisse par rapport aux échantillons revêtus par APVS peut s'expliquer en partie par une zone de diffusion plus riche en aluminium de l'APVS avant l'oxydation. De plus, la taille de grains

plus importante pour l'aluminisation APVS réduit les chemins de diffusion à travers lesquels le Ni (notamment) pourra migrer vers la surface [5]. Cet effet bénéfique d'une plus grande taille des grains a été également mise en évidence lors de l'oxydation cyclique à 1150°C sous air ambiant d'aluminiures modifié platine sur un substrat PWA-1484 (monocristal) [57].

Dans la zone additive des revêtements « haute activité », la taille des précipités augmente au cours du cyclage. Dans le cas du revêtement « Particoat », la partie inférieure de cette zone ne contient jamais de précipités. Pour la partie supérieure, les précipités se concentrent aux joints de grains. Pour les revêtements élaborés par cémentation en caisse, les éléments constituant les précipités ségrègent visiblement aux joints de grains. De petits précipités sont toujours observables à l'intérieur des grains. Dans le cas du revêtement APVS, des précipités semblent se former dans les grains.

Dans tous les cas, la morphologie de la ZID évolue avec un grossissement des précipités ainsi qu'une transformation de la matrice  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Les précipités des revêtements élaborés par cémentation en caisse ou réalisés selon Particoat présentent des morphologies similaires (formes plutôt circulaires). Pour le revêtement élaboré par APVS, la ZID comporte dans sa partie supérieure des précipités à base de tantale et de titane de forme plutôt circulaire, qui pourraient correspondre à la phase  $\sigma$ . Dans la partie inférieure, d'autres précipités beaucoup plus allongés et perpendiculaires à la surface, contenant notamment du molybdène, du chrome et du tungstène, semblent correspondre à des phases  $\mu$  [23,38,39].

L'inter-diffusion avec le substrat déstabilise sa structure  $\gamma$ - $\gamma'$  et conduit à la formation d'une zone de réaction secondaire composée de précipités d'éléments d'alliage. La perte de la structure initiale du superalliage altère sa résistance mécanique. [23]. L'extension de cette zone (ZRS) est présentée dans le tableau VI - 4 pour tous les revêtements. L'évolution de celle-ci semble relativement similaire pour tous les types d'aluminisations, même si son développement semble plus rapide dans le cas des revêtements APVS. Cela pourrait s'expliquer par la teneur plus importante en aluminium de la zone de diffusion avant l'oxydation (figure VI - 1).

**Tableau VI - 4- Epaisseur de la zone de réaction secondaire en fonction du nombre de cycles de 1h pour les revêtements élaborés sur PWA-1483 selon Particoat, par cémentation en caisse et par APVS.**

| Epaisseur de la ZRS en fonction du nombre de cycle (µm) |         |            |             |             |
|---------------------------------------------------------|---------|------------|-------------|-------------|
|                                                         | 0 cycle | 500 cycles | 1000 cycles | 1500 cycles |
| <b>Particoat</b>                                        | 0       | 21         | 24          | 29          |
| <b>Cémentation en caisse</b>                            | 2       | 23         | 23          | 33          |
| <b>APVS</b>                                             | 0       | 24         | 33          | 35          |

L'évolution des revêtements Particoat au cours du cyclage thermique semble être relativement similaire aux aluminisations « état de l'art » avec une ressemblance plus marquée avec les

revêtements réalisés par cémentation en caisse. Ce rapprochement était déjà vrai après l'étape d'aluminisation. En revanche la formation d'oxyde de titane ne semble pas provoquer d'écaillage à la température de 1000°C. Deux hypothèses peuvent expliquer cette constatation : soit son épaisseur est trop faible pour que les contraintes générées conduisent à de l'écaillage, soit la couche « mousse » limite son effet néfaste, peut-être en raison d'une réaction à l'état solide entre différents oxydes. En effet, plusieurs auteurs ont montré que la réaction  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{AlTiO}_3 + \text{Al}$  serait thermodynamiquement favorisée ( $\Delta H_r = -59 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [58].

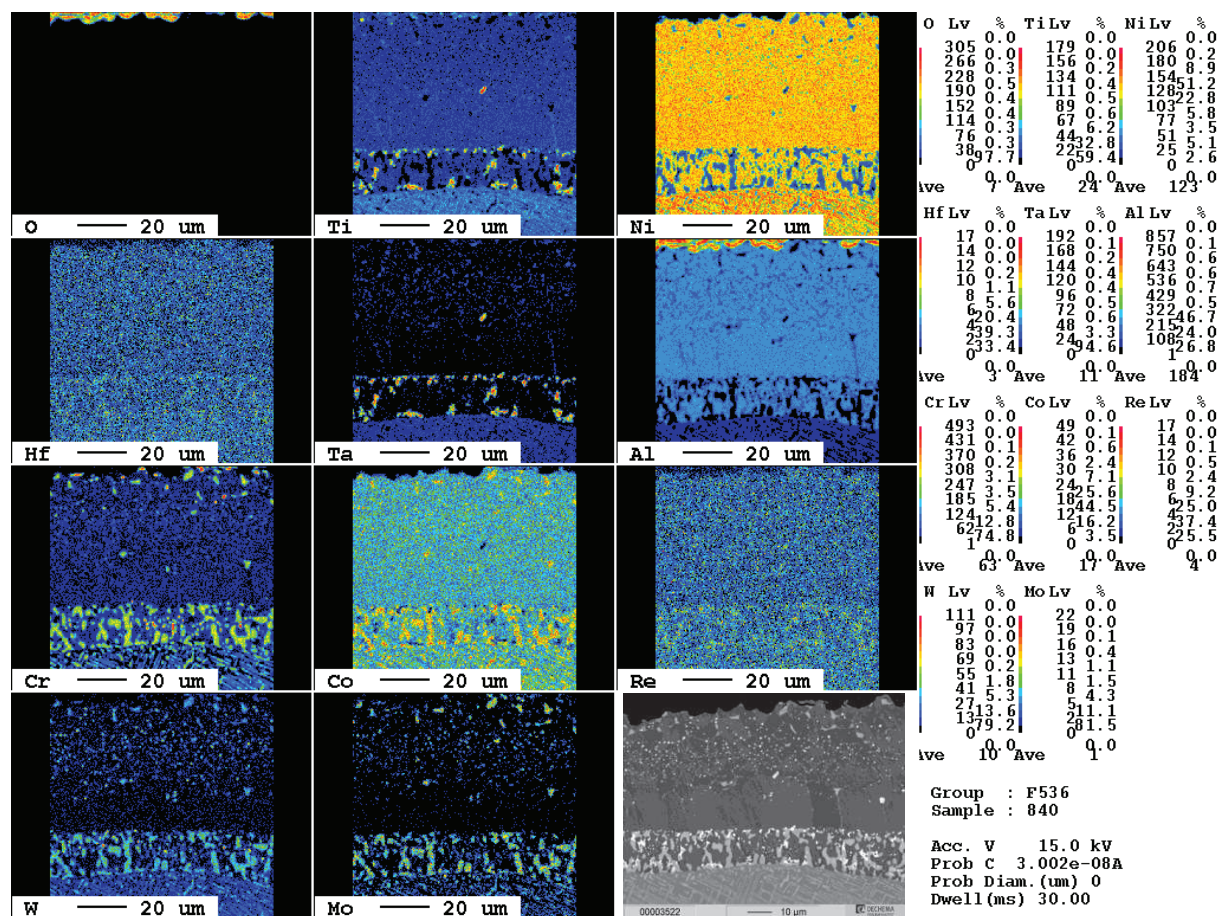
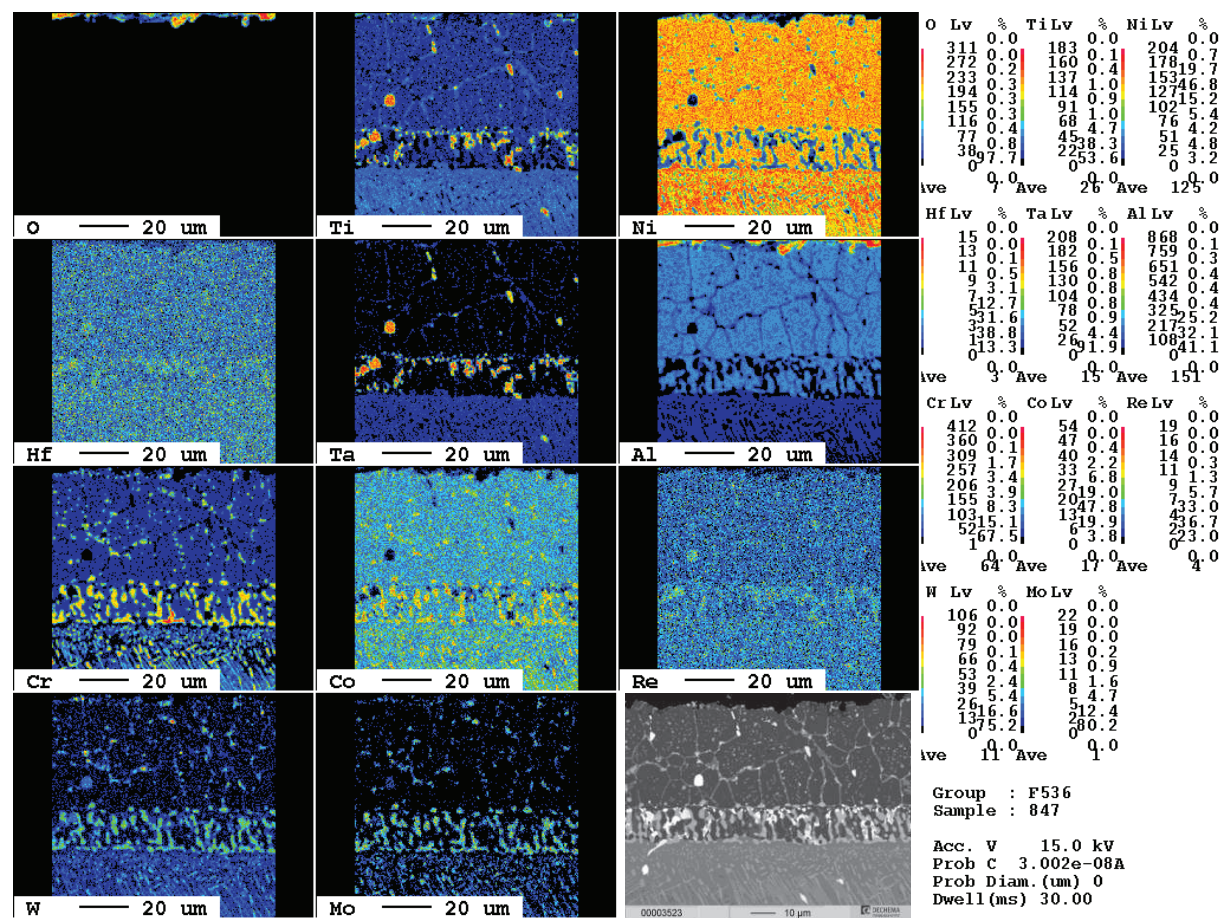


Figure VI - 19 - Cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon PWA-1483 revêtu selon Particoat puis oxydé 1500 cycles à 1000°C sous air ambiant.



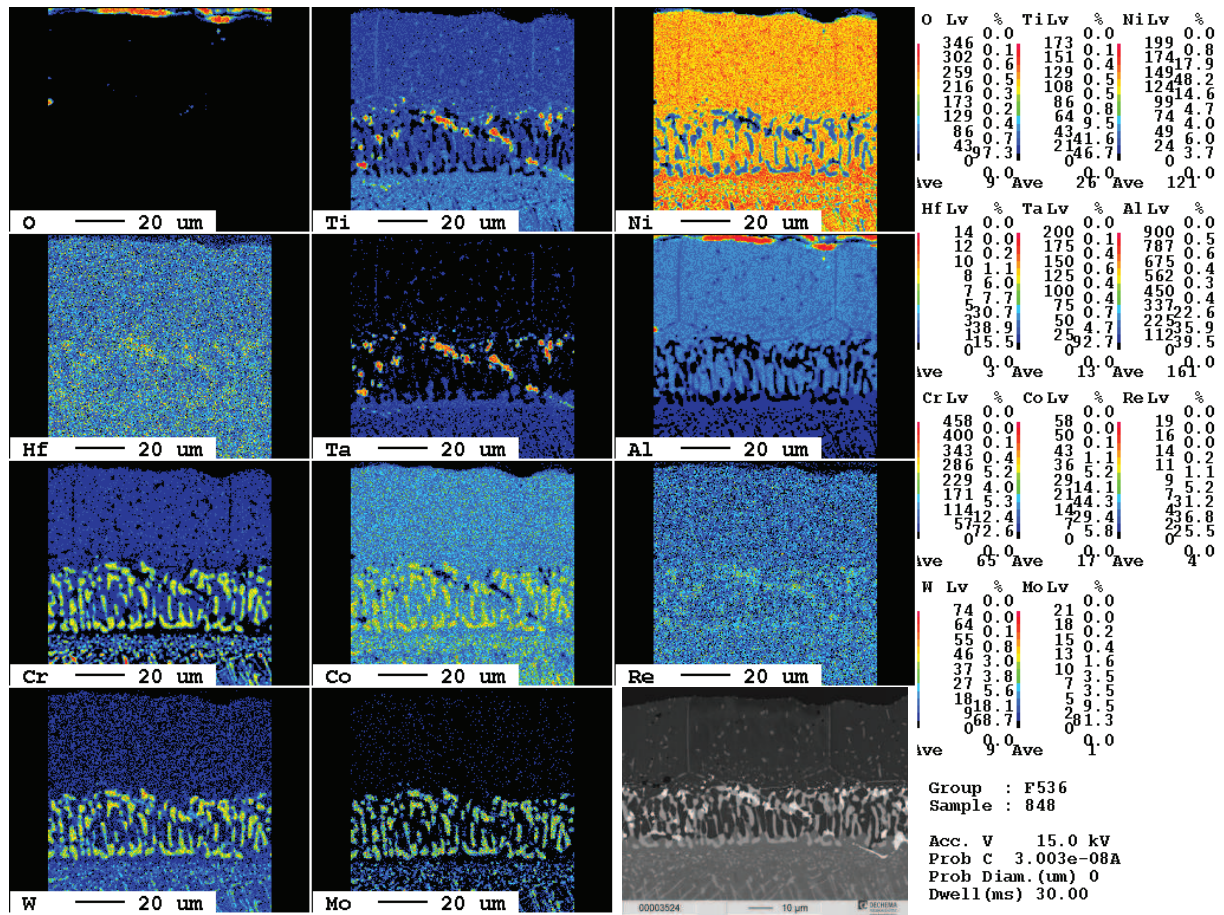


Figure VI - 21 - Cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon PWA-1483 revêtu par APVS puis oxydé 1500 cycles à 1000°C sous air ambiant.

### **VI.3 Conclusion**

L'évaluation de la résistance en condition d'oxydation cyclique des échantillons revêtus selon Particoat a été menée à des températures de 1100°C pour le substrat René N5 et de 1000°C pour le substrat PWA-1483. Dans les deux cas, cette résistance à l'oxydation a été comparée à celle d'aluminures « état de l'art ».

Dans le cas du superalliage René N5 revêtu selon Particoat, le revêtement montre un bon comportement lors du cyclage thermique à la température de 1100°C. En effet, aucun écaillage n'est constaté et la couche de mousse qui se trouve en surface des revêtements reste adhérente tout au long de l'oxydation. Il semble que sa structure particulière lui confère une bonne capacité d'accommodation des contraintes thermiques. On peut espérer que celle-ci sera en mesure de fournir, tout au long de l'utilisation des revêtements, l'isolation thermique attendue.

Lors de l'oxydation à 1100°C, les revêtements développés au cours de cette étude montrent un comportement relativement similaire à celui obtenu avec les aluminisations réalisées par APVS. Quelques différences sont cependant à noter comme par exemple la taille de grains, conduisant à une transformation  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  plus importante sur les revêtements Particoat. Par ailleurs, la cinétique s'avère plus stable pour les échantillons revêtus par barbotine, ce qui a été attribué à la pré-oxydation intervenant lors de l'élaboration.. Enfin, la présence de précipités et d'éléments d'alliage dans le revêtement de diffusion des échantillons aluminisés par Particoat influe sur la formation de la TGO et provoque la formation et l'inclusion d'oxydes de ces éléments.

L'influence du substrat sur la résistance à l'oxydation a pu être établie par comparaison des comportements au cours de l'oxydation des revêtements élaborés par Particoat sur René N5 et sur PWA-1483. En effet, la présence de titane dans PWA-1483 provoque une formation importante de  $\text{TiO}_2$  considérée comme responsable de la rupture du système et de la perte de la mousse céramique. Le superalliage PWA-1483 étant plutôt destiné aux turbines terrestres de production d'énergie, fonctionnant à des températures moins élevées, l'oxydation a donc été effectuée à 1000°C. En plus de revêtements élaborés selon Particoat, deux revêtements « état de l'art » ont été utilisés, l'un obtenu par cémentation en caisse (haute activité), l'autre par APVS (basse activité). A 1000°C, la mousse céramique reste adhérente tout au long de l'oxydation, contrairement à ce qui se produit à 1100°C, qu'il y ait ou non formation de dioxyde de titane. Le comportement du revêtement réalisé par barbotine est plus proche de celui d'une aluminisation haute activité.

Il apparaît finalement que, dans des conditions d'oxydation correspondant aux domaines d'application de chaque superalliage, la résistance à l'oxydation cyclique des échantillons revêtus selon Particoat est comparable à celle des échantillons aluminisés selon les procédés industriels.

## Bibliographie

- [1] B. Rannou, Slurry coatings from aluminium microparticles on Ni-based superalloys for high temperature oxidation protection, thèse de doctorat, Université de La Rochelle (2012).
- [2] H. Echsler, V. Shemet, M. Schütze, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Journal of Materials Science* 41 (2006) 1047-1058.
- [3] F. Pedraza, A.D. Kennedy, J. Kopecek, P. Moretto, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4032– 4039.
- [4] Y.Q. Wang, G. Sayre, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 1264–1272.
- [5] F. Pedraza, *Defect and Diffusion Forum*, 289-292 (2009) 277-284.
- [6] J. R. Nicholls, N. J. Simms, W. Y. Chan, and H. E. Evans, *Surface and Coatings Technology* 149 (2002) 236–244.
- [7] Programme de recherche européen G6RD-CT-2001- 00639: COTEST (2005) Development of a code of practice for the characterisation of high temperature materials performance.
- [8] Nageswara Rao Muktinutalapati (2011). *Materials for Gas Turbines – An Overview*, Advances in Gas Turbine Technology, Ernesto Benini (Ed.), ISBN: 978-953-307-611-9, InTech.
- [9] L. Huang, X. F. Sun, H. R. Guan, Z. Q. Hu, *Oxidation of Metals*, 64 (2005) 303-318.
- [10] A.. Akhtar, S. Hegde, and R.C. Reed, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58-1 (2006) 37-42.
- [11] C.T. Liu, J. Ma, X.F. Sun, *Journal of Alloys and Compounds* 491 (2010) 522–526.
- [12] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, *Oxidation of Metals* 69 (2008) 193-210.
- [13] N. Vialas, D. Monceau, B. Pieraggi, *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 747-754.
- [14] B.A. Pint, A. Jain, L.W. Hobbs, *Solid State Ionics*, 38 (1995) 99-107.
- [15] B.A. Pint, S.A. Speakman, C.J. Rawn, Y. Zhang, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58 (2006) 47-52.
- [16] J. H. Chen, J. A. Little, *Surface and Coatings Technology*, 92 (1997) 69.
- [17] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, *Materials Science Forum* 595-598 (2008) 11-16.
- [18] Ho CY. *Properties of selected ferrous alloying elements*. New York, Washington, Philadelphia, London: Hemisphere Publishing Corporation; 1989.
- [19] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai. *Thermophysical properties of matter thermal expansion*. New York: Plenum Press; 1975.
- [20] J.A. Haynes, B.A. Pint, W.D. Porter and I.G. Wright. *Materials at High Temperature*, 21 (2004) 87.
- [20] Y.S. Touloukian, R.K. Ki; R.E. Taylor and T.Y.R. Lee. In: *Thermophysical Properties of Matter, Volume 13, Thermal Expansion Nonmetallic Solids*. Plenum, New York, NY, P. 176 (1977).
- [21] D. R. Mumm, A. G. Evans, I. T. Spitsberg, *Acta Materialia*, 49 (2001) 2329.
- [22] R. Molins, P. Y. Hou, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3841.
- [23] C.M.F. Rae, M.S. Hook, R.C. Reed, *Materials Science and Engineering A*, 369 (2005) 231-239.
- [24] A. Agüero, K. Spiradek, S. Höfner, M. Gutiérrez, R. Muelas, *Materials Science Forum*, 595-598 (2008) 251-259.
- [25] A. Agüero, V. González, M. Gutiérrez, *Defect and diffusion Forum*, 289-292 (2009) 243-251.
- [26] W.S. Walston, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy, *Superalloys 1996*, édité par: R. D. Kissinger et al., TMS, Warrendale, PA, USA, 1996, 9-18.
- [27] R.C. Pennefather, D.H. Boone, *Surface & Coatings technology* 76-77 (1995) 47.
- [28] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke: *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 1276.
- [29] J. Shi, S. Darzens, A. M. Karlsson, *Materials Science and Engineering A*, 392 (2005) 301.
- [30] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, *Acta Materialia Vol.48* (2000) 3283.
- [31] M. W. Chen, K. J. T. Livi, P. K. Wright, K. J. Hemker, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34A (2003) 2289.
- [32] M. Gell, E. Jordan, K. Vaidyanathan, K. McCarron, B. Barber, Y.-H. Sohn, V. Tolpygo, *Surface and Coatings Technology*, 120-121 (1999) 53-60.
- [33] Kofstad P. *High temperature corrosion*. Elsevier Applied Science Publishing London; 1988.

- [34] X. Wang, L.-F. Wang, M.-L. Zhu, J.-S. Zhang, M.-K. LEI, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 16 S2 (2006) 676–680.
- [35] A.M. Huntz, M. Andrieux, R. Molins, Materials Science and Engineering A 415 (2006) 21–32.
- [36] A. Amizadeh, H. Sarikhani-fard, Spectrochimica Acta Part A, 55 (1999) 1421-1225.
- [37] C.C. Jia, K. Ishida, T. Nishizawa, Metallurgical and Materials Transactions A, 25 (1994) 473-485.
- [38] J. Angenete, K. Stiller, Material Science Engineering A 316 (2001) 182.
- [39] J. Angenete, K. Stiller, Surface and Coatings Technology, 150 (2002) 107-118.
- [40] U. Schulz, M. Menzebach, C. Leyens, Y.Q. Yang, Surface and Coatings Technology 146-147 (2001) 117-123.
- [41] N. Vialas, D. Monceau, Oxidation of Metals, 66 (2006) 155-189.
- [42] N. Vialas, D. Monceau, Oxidation of Metals, 68 (2007) 223-242.
- [43] J.A. Haynes, B.A. Pint, Y. Zhang, I.G. Wright, Surface and Coatings Technology 202 (2007) 730–734.
- [44] R. T. Wu, K. Kawagishi, H. Harada, R. C. Reed, Acta Materialia 56 (2008) 3622–3629.
- [45] S.M. Koohpayeh, D. Fort, J.S. Abell, Journal of Crystal Growth 282 (2005) 190–198.
- [46] H. M. Tawancy, N. Sridhar, N. M. Abbas: Journal of Materials Science Vol.35 (2000), p. 3615.
- [47] H. M. Tawancy, A. I. Mohamed, N. M. Abbas, R. E. Jones, D. S. Rickerby, Journal of Materials Science, 38 (2003) 3797.
- [48] R.C. Reed, The Superalloys: fundamentals and applications, Cambridge University Press (2006).
- [49] A. Pfennig, B. Fedelich, Corrosion Science 50 (2008) 2484-2492.
- [50] A. Amizadeh, H. Sarikhani-fard, Spectrochimica Acta Part A, 55 (1999) 1421-1225.
- [51] S. Chevalier, C. Nivot, J.P. Larpin, Oxidation of metals 61 (2004) 195.
- [52] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Materials at High Temperature, 17 (2000) 59–70.
- [53] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker, Journal of Inorganic Materials, 1 (1999) 325.
- [54] F.J. Pérez, F. Pedraza, M.P. Hierro, J. Balmain, G. Bonnet, Oxidation of metals 58 (2002) 563-588.
- [55] A. B. Kulinkin, S. P. Feofilov, R. I. Zakharchenya, Physics of the Solid State, 42 (2000) 857.
- [56] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, Materials Chemistry and Physics 134 (2012) 700-705.
- [57] A. Littner, F. Pedraza, A.D. Kennedy, P. Moretto, L. Peichl, T. Weber and M. Schütze, Materials at High Temperatures, 22 (2005) 411-420.
- [58] N. Ooi, J.B. Adams, U. Singiretti, Physica Status Solidi. B239 (2003) 44-47.

## Conclusions générales et perspectives

Dans cette étude, les principaux objectifs étaient d'obtenir sur des superalliages à base nickel des revêtements complets de type barrière thermique, en se fondant sur un concept novateur (Particoat), et ensuite d'évaluer leur résistance en condition d'oxydation à haute température.

Ce nouveau procédé vise à élaborer, dans les conditions les moins nocives possibles pour l'environnement, un système barrière thermique en ne mettant en jeu qu'une seule étape. Pour cela, une barbotine obtenue par dispersion de micro-particules d'aluminium dans un liant à base aqueuse est projetée à la surface des échantillons à revêtir, l'ensemble étant ensuite soumis à un traitement thermique approprié.

La faisabilité de l'élaboration de revêtements selon le procédé proposé a d'abord été démontrée sur un substrat modèle des superalliages, le nickel pur, puis le processus a été appliqué aux superalliages industriels base nickel : René N5, PWA-1483 et enfin CM-247. Ceux-ci présentent des structures cristallines et des compositions chimiques différentes, ce qui a permis d'étudier l'influence de ces paramètres sur la formation des revêtements. Dans tous les cas, des revêtements type barrière thermique ont effectivement été obtenus, constitués d'une couche supérieure de sphères creuses d'alumine, d'un film d'oxyde thermique également en alumine, enfin d'une couche inférieure correspondant à un revêtement de diffusion d'aluminium..

Après optimisation, le traitement thermique mis en œuvre comporte deux paliers. Le premier, d'une durée de deux heures, est effectué à température intermédiaire (650 ou 700°C). On observe :

- 1) La formation d'une phase liquide d'aluminium qui entre en contact avec la surface des échantillons.
- 2) L'aluminium réagit avec le nickel contenu dans le substrat pour former un intermétallique riche en aluminium ( $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ ), par des phénomènes de dissolution/diffusion.
- 3) Le maintien en température permet d'homogénéiser la zone de diffusion (diffusion à l'état solide).
- 4) Simultanément, les surfaces des particules d'Al s'oxydent en donnant naissance à des coquilles d'oxyde d'aluminium (alumine de transition) qui, par frittage, forment en surface des échantillons une structure de type quasi-mousse.

Le deuxième palier, également de deux heures, est réalisé à 1100°C. Il permet :

- 1) De favoriser la diffusion du nickel et la transformation de la phase  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, fragile, en la phase souhaitée :  $\beta$ -NiAl.
- 2) De consolider la mousse céramique et d'obtenir la phase  $\alpha$  de l'alumine, thermodynamiquement la plus stable.
- 3) De développer à l'interface mousse/substrat une couche protectrice d'alumine  $\alpha$ .

Une fois l'élaboration des revêtements mise au point, le comportement des échantillons revêtus selon « Particoat » a pu être étudié en conditions d'oxydation isotherme et cyclique. Dans un premier temps, les tests ont été réalisés avec le substrat modèle. Des études similaires, destinées à fournir une référence, ont été menées en parallèle avec des échantillons de nickel pur aluminisé par cémentation en caisse. La même démarche a ensuite été suivie avec les revêtements élaborés sur les superalliages, qui ont été comparés à des aluminures produits par cémentation en caisse ou par aluminisation phase vapeur Snecma (APVS).

- En ce qui concerne l'oxydation isotherme du substrat modèle revêtu selon Particoat, les observations suivantes ont pu être effectuées :
- La prise de masse (par unité de surface) des échantillons revêtus selon Particoat est plus élevée que celle de ceux aluminisés par cémentation en caisse.
- Les phénomènes d'inter-diffusion se produisent de manière similaire quel que soit le mode d'aluminisation (même couche d'aluminure).
- La couche d'oxyde thermique développée sur les systèmes aluminisés selon Particoat est plus épaisse.
- De l'aluminium reste au sein de la mousse à l'issue du traitement thermique. Son oxydation contribue au gain de masse global. Lorsque cette mousse est éliminée avant oxydation, les prises de masse sont alors proches de celles des échantillons aluminisés selon les autres procédés (résultat confirmé par mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde à différents temps).

Pour l'oxydation cyclique des échantillons de nickel revêtus par le procédé Particoat, on peut noter :

- La mousse présente une bonne capacité d'accommodation des contraintes thermiques. Elle reste adhérente lors du cyclage, même après 300 cycles à 1100°C. Toutefois, un réseau de fissures finit par apparaître au sein de la mousse, ce qui lui permet probablement d'éviter de subir un écaillage.
- La composition de la zone de diffusion évolue au cours du temps vers une solution solide  $\gamma$ -Ni(Al).

Les échantillons de superalliages revêtus ont quant à eux été soumis uniquement à des tests de cyclage thermique. Les principaux résultats sont les suivants :

- Le substrat René N5 revêtu a été soumis à plus de 1500 cycles de 1 heure (45 min à température + 15 min à température ambiante) à 1100°C. Quelle que soit la méthode d'aluminisation (Particoat ou APVS), la résistance à l'oxydation est bonne grâce à la formation d'une couche protectrice d'alumine  $\alpha$ . En revanche, la différence de taille des grains de la couche de diffusion influe sur le lieu de la transformation de phase  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$   $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al : elle se produit à l'intérieur des grains pour les revêtements Particoat (petits grains) mais aux joints de grains dans le cas de l'aluminisation APVS (gros grains).
- L'alliage PWA-1483 revêtu selon Particoat montre un tout autre comportement : un écaillage se produit en effet au cours des 100 premiers cycles à 1100°C. Ce phénomène a été attribué à une formation importante de dioxyde de titane à l'interface mousse/substrat. Ce résultat confirme que 1100°C est une température trop élevée pour PWA-1483, plutôt utilisé à plus basse température dans les turbines de production d'énergie.
- En abaissant la température à 1000°C, aucun écaillage n'est observé, même après 1500 cycles, pour le substrat PWA-1483 revêtu, que ce soit par cémentation en caisse, APVS ou Particoat. Deux types de revêtements peuvent être distingués : les revêtements « haute activité » (Particoat et cémentation en caisse) et « basse activité » (APVS). Dans le premier cas, de l'oxyde de titane est rapidement détecté, dès 500 cycles, mais pas dans le second même après 1500 cycles. Cette différence a été attribuée au mode de formation des revêtements : pour les procédés « haute activité », ceux-ci englobent en effet un grand nombre de précipités et d'éléments d'alliage. Pour les transformations de phases, le constat est le même que pour l'oxydation du René N5 : Les revêtements haute activité contiennent avant oxydation plus de joints de grains et moins d'aluminium, et la transformation de phase  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$   $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al est un peu plus importante.

Cependant, à ce stade, un certain nombre de questions restent posées, que l'on peut considérer comme des perspectives à ce travail.

Tout d'abord, en ce qui concerne la phase d'élaboration des revêtements :

- Des observations en microscopie électronique en transmission (MET) pourraient permettre, d'une part, de déterminer la phase allotropique d'alumine constituant la mousse céramique aux températures intermédiaires et, d'autre part, de préciser sans ambiguïté la composition, la structure cristalline et l'épaisseur de l'oxyde thermique qui se développe à l'interface mousse/zone de diffusion.
- Afin de mieux comprendre la façon dont les particules de la barbotine se vident de leur aluminium, il serait extrêmement intéressant d'effectuer des observations par MEB en réalisant in situ le traitement thermique, éventuellement en jouant sur la pression et la composition du gaz présent dans la chambre. De telles observations pourraient également

permettre de confirmer le passage par une phase liquide et les phénomènes de dissolution intervenant lors de la formation de la couche intermétallique.

- Le traitement thermique défini pour le substrat modèle a ensuite été extrapolé aux superalliages industriels. Quelques différences ont cependant été observées dans les phases intermétalliques formées à température intermédiaire, notamment un intermétallique plus riche en Al dans le cas des alliages industriels après traitement thermique à 700°C sans maintien à cette température. Les éléments d'alliage semblent donc jouer un rôle non négligeable lors de la formation des revêtements. Certains d'entre eux (notamment Cr, Ti et Ta) ségrègent en effet aux interfaces créées lors de la formation des revêtements et sont donc susceptibles de modifier leur composition.
- La réactivité des éléments constitutifs des alliages avec l'aluminium issu des microsphères ou les réactions pouvant avoir lieu au sein de celles-ci restent mal connues. Des études par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) devraient permettre d'évaluer dans quelle gamme de températures les éventuelles réactions se produisent. Il devrait également être possible de quantifier l'énergie de formation des intermétalliques et de la comparer avec celle mise en jeu avec le nickel pur.
- Si le traitement thermique complet (deux paliers de 2h à 700°C puis 1100°C) a bien permis d'obtenir dans tous les cas des revêtements comprenant une mousse céramique, une fine couche d'oxyde thermique et un revêtement de diffusion. la microstructure de ce dernier semble dépendre de la teneur en chrome puisque des grains plus gros sont formés dans la partie inférieure des zones additives lorsqu'elle augmente, point qui reste à préciser.
- Un autre aspect qu'il semble utile d'approfondir concerne les paramètres du traitement thermique (température/durée/nature du gaz) afin de préciser comment ces paramètres peuvent jouer sur les mécanismes de formation des revêtements, en particulier sur le comportement des éléments mineurs (précipitation de phases riches en Cr, ségrégation du Ti, Ta ...).

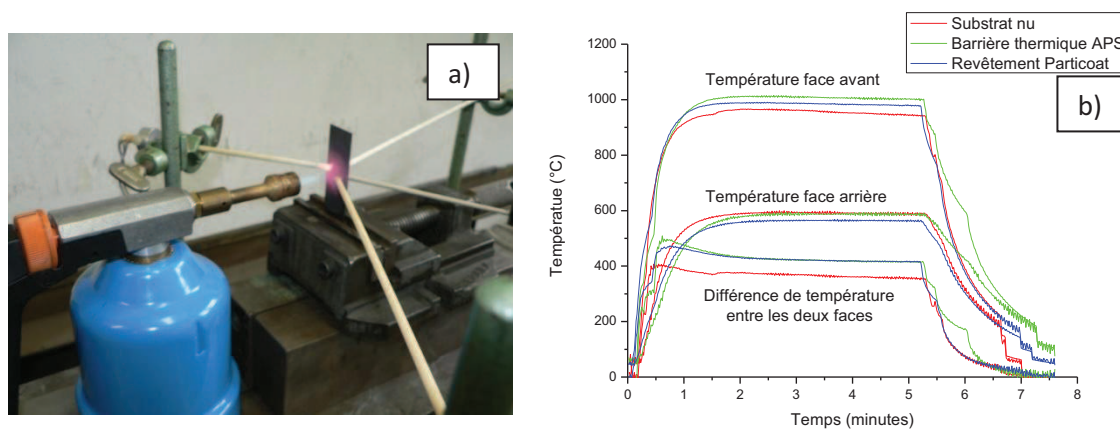
Ensuite, pour la partie résistance à l'oxydation :

- Il serait intéressant de prolonger le cyclage pour atteindre les limites du système, ce qui permettrait de déterminer le comportement de la mousse relativement à une croissance importante d'oxyde, par exemple NiO.
- Une réduction de l'activité en aluminium lors d'une aluminisation Particoat permettrait a priori d'obtenir une zone de diffusion moins riche en éléments d'alliage et ainsi de limiter la formation de leurs oxydes, souvent néfastes à la résistance à l'oxydation.

Enfin, d'autres perspectives peuvent être envisagées pour donner suite à cette étude :

Il sera indispensable d'évaluer l'effet barrière thermique de la mousse céramique si l'on veut valider le concept Particoat. Un montage original a d'ailleurs pu être réalisé au DECHEMA Institute

(Francfort, Allemagne), en collaboration avec le Dr. Xavier MONTERO, afin de mettre en évidence l'effet barrière thermique des revêtements Particoat. Des plaques en superalliage CM-247LC ont été revêtues selon Particoat. D'autres ont reçu un revêtement de zircone yttrée par projection plasma atmosphérique, pour servir de référence. Une plaque nue a aussi été utilisée comme référence. La manipulation consiste à mesurer la température en face avant et en face arrière des échantillons (deux thermocouples ont été utilisés pour obtenir des valeurs moyennes) lorsqu'une flamme est appliquée en face avant (figure 1a). La différence de température permet de comparer les systèmes. La figure 1 b) montre que la différence de températures entre les faces avant et arrière est plus importante lorsqu'une barrière thermique est présente, qu'elle ait été élaborée par voie classique ou par Particoat. Une différence de 70°C est observée pour les deux systèmes revêtus.



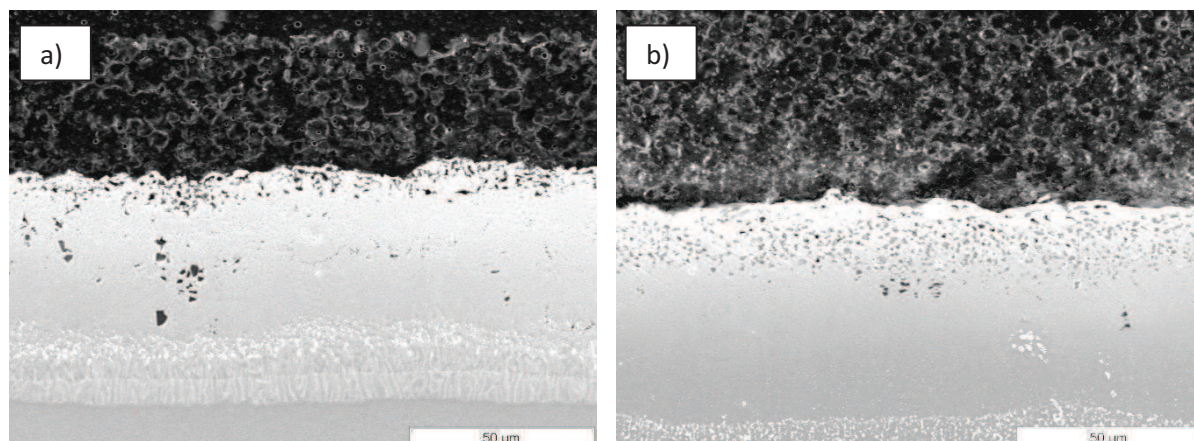
**Figure 1 – Expérimentation pour mesurer l'effet barrière thermique :a) valeurs des températures mesurées b) montage expérimental**

Ces premiers résultats devront être confirmés par des mesures conventionnelles de conductivité thermique (méthode à impulsion laser par exemple).

Par ailleurs, l'utilisation de différentes atmosphères lors des traitements thermiques pourrait permettre de modifier les caractéristiques de la mousse (épaisseur des parois des sphères creuses, taux de porosité) et d'influer sur ses propriétés thermiques.

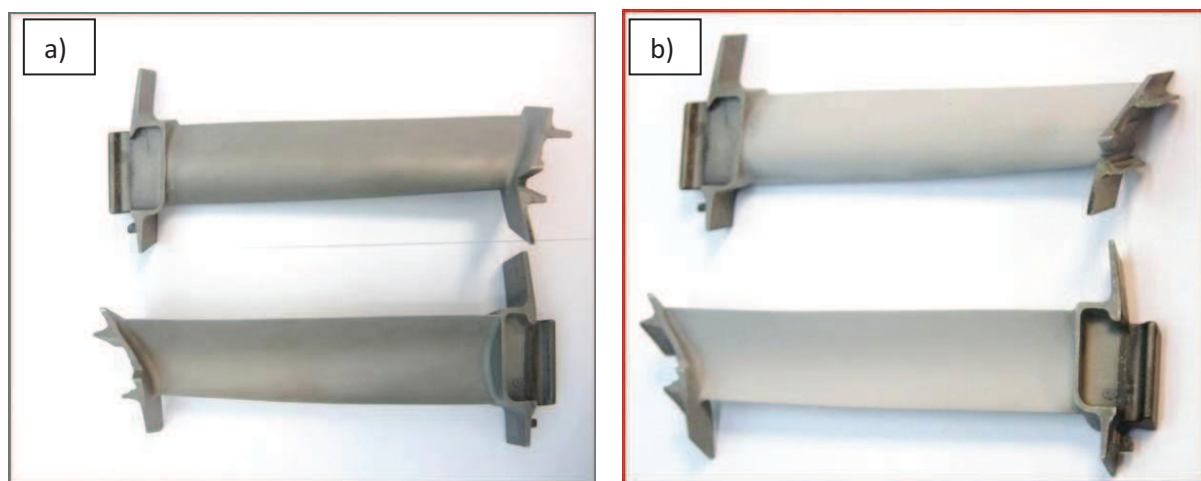
Ensuite, les barrières thermiques aéronautiques « classiques » sont composées d'une sous-couche Ni(Pt)Al, d'un oxyde thermique (alumine  $\alpha$ ) et d'une couche céramique en zircone yttrée. L'aluminure de nickel modifié au platine permet d'accroître la résistance à l'oxydation et à la corrosion à chaud par rapport aux aluminures simples. A partir de ce constat, une étude préliminaire a été réalisée visant à réaliser un revêtement Particoat comprenant une sous-couche d'aluminure de nickel modifié au platine. Les mécanismes de formation de tels revêtements ont été étudiés sur les substrats CM-247LC et PWA-1483, qui présentent des compositions et des structures cristallines différentes. Lors d'une aluminisation Particoat, le rôle joué par la structure cristalline apparaît négligeable par rapport à celui de la composition chimique. En effet, la plus grande concentration de Cr dans PWA-1483 freine la diffusion de Al vers l'intérieur par rapport au CM-247LC, comme le montrent les Figures 2 (a) et 2 (b). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication soumise à « Oxidation of Metals » (Annexe 4). Il sera bien entendu nécessaire d'effectuer des tests d'oxydation

pour déterminer l'influence de la composition et de la microstructure.



**Figure 2 - Morphologies des revêtements Particoat modifiés platine après traitement thermique complet (700°C/2h + 1100°C/2 h) sous Ar, sur substrats : (a) PWA-1483 : (b) CM-247.**

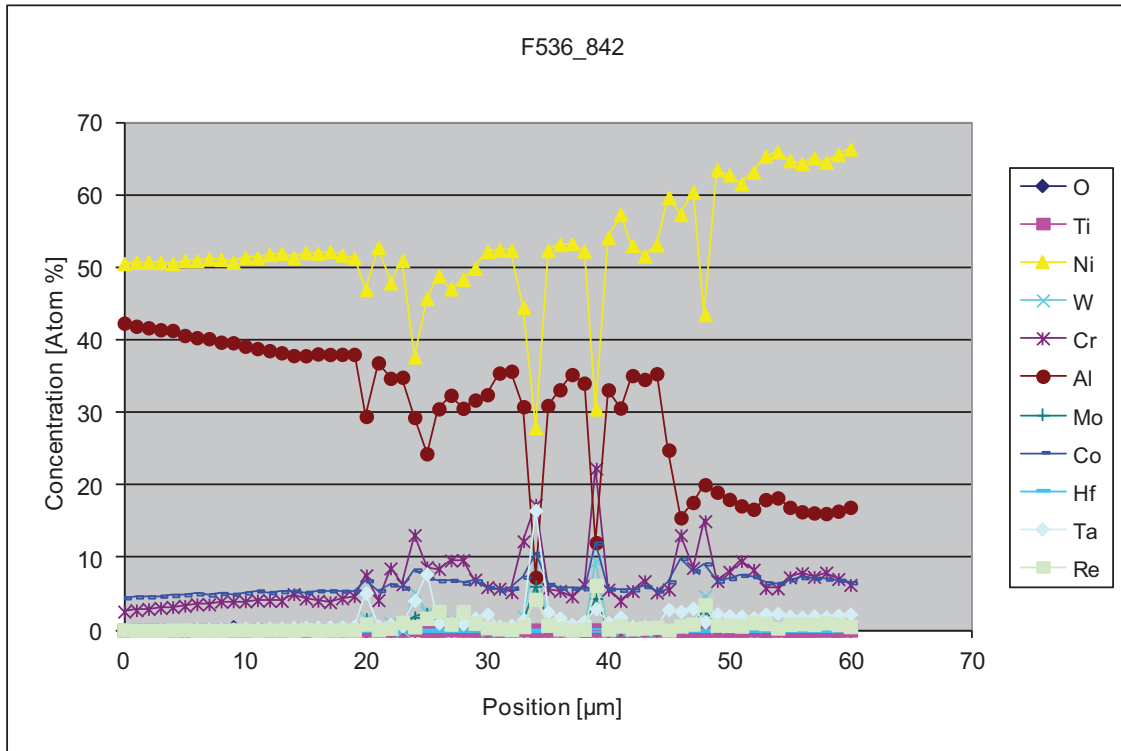
Finalement, les mécanismes de formation et de dégradation des nouveaux revêtements Particoat ont été déterminés uniquement sur des échantillons plans de petite dimension, alors que la barbotine utilisée, à base aqueuse, est très peu visqueuse. C'est pourquoi, comme initialement prévu dans le projet Européen « Particoat », des revêtements devront être élaborés sur des pièces réelles comme des aubes ou encore des distributeurs de turbine aéronautique. Les essais préliminaires réalisés montrent que la barbotine projetée sur des aubes aéronautiques adhère bien aux surfaces, indépendamment de leur courbure. Il n'a cependant pas été possible d'appliquer un traitement thermique aux pièces ainsi revêtues (Figure 3). L'intervention d'une phase liquide (Al) laisse supposer que des phénomènes de « coulure » pourraient se produire. De même, il est connu que les dégradations sont plus prononcées sur les bords des pièces. Il pourrait donc s'avérer nécessaire de vérifier différents aspects, en particulier la tenue de la mousse céramique lors d'un cyclage.



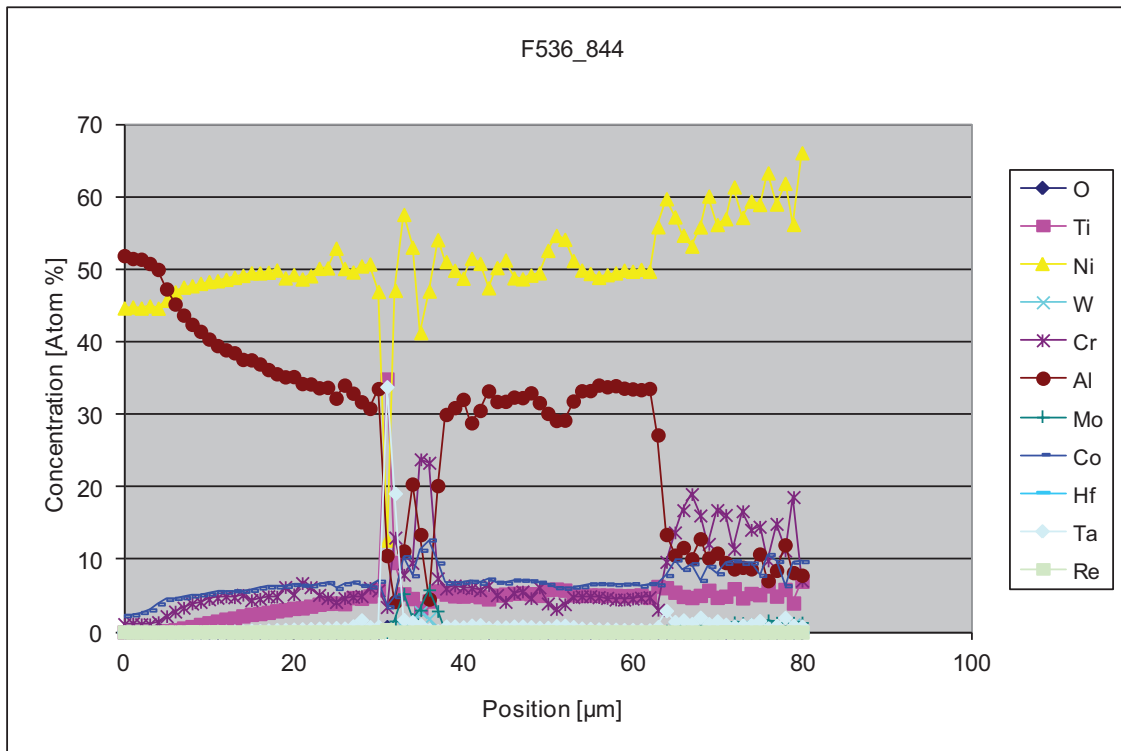
**Figure 3 .- Macrographies d'aubes aéronautiques avant (a) et après (b) projection de la barbotine Particoat, montrant l'adhérence de celle-ci sur les surfaces concaves et convexes**

## **Annexe 1**

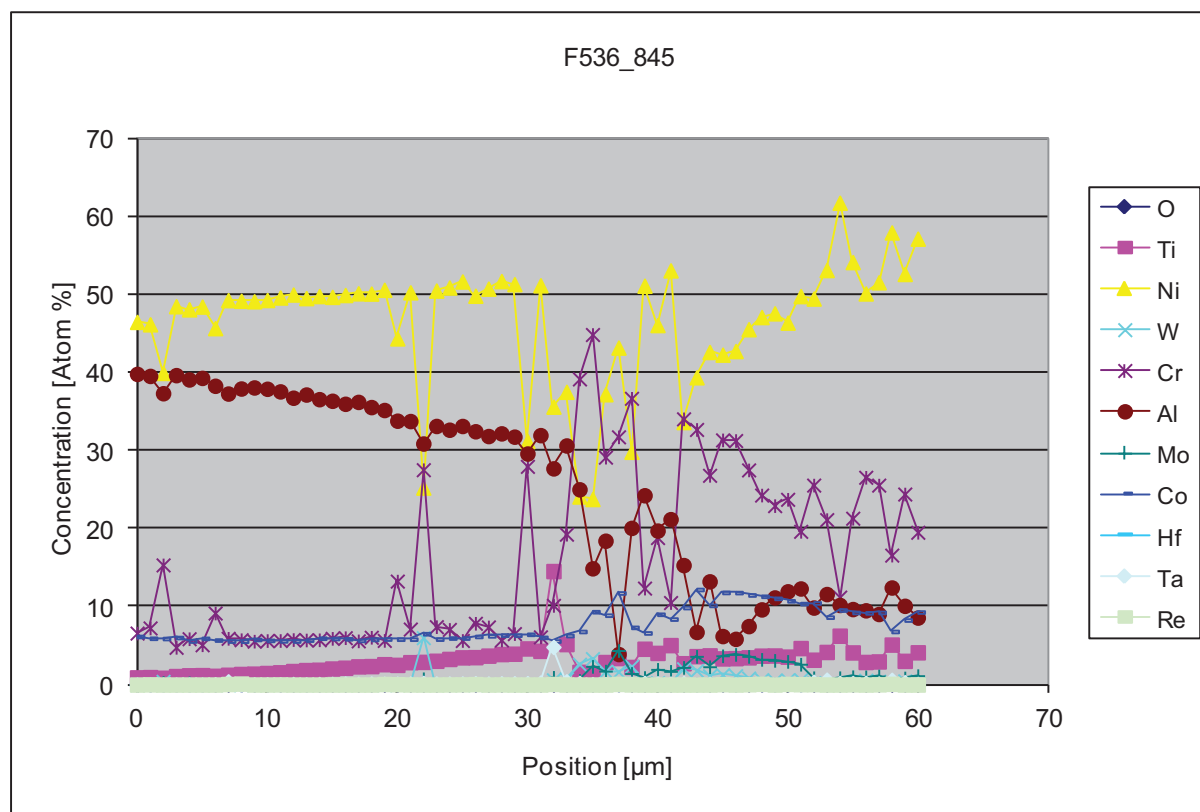
## Profils de concentration du substrat René N5 aluminisé par APVS



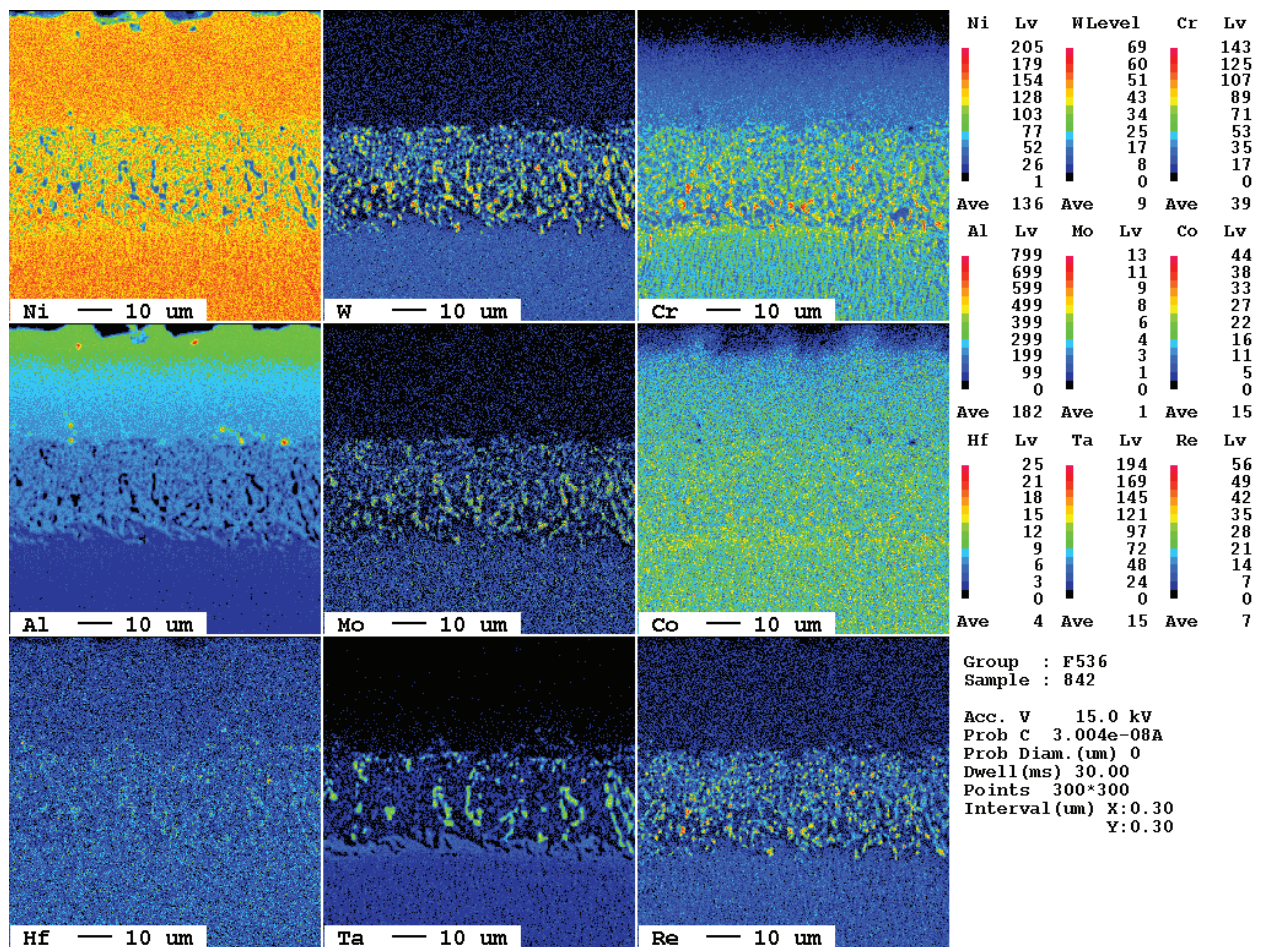
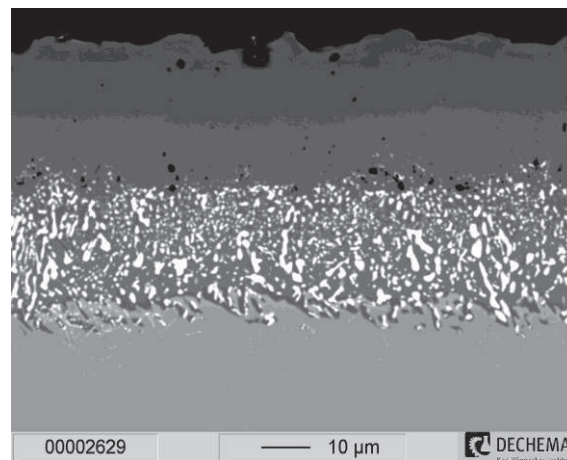
## Profils de concentration du substrat PWA-1483 aluminisé par APVS



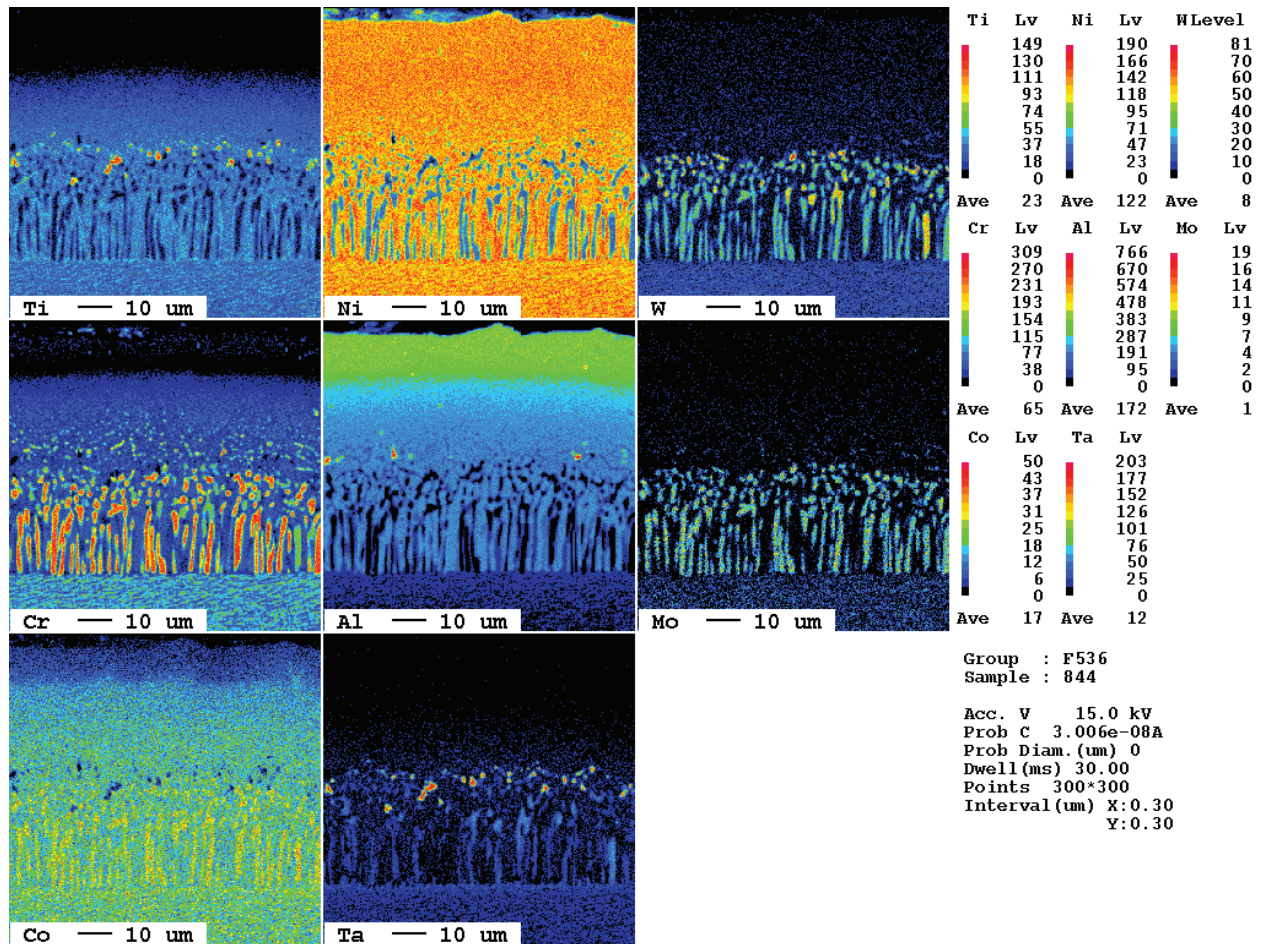
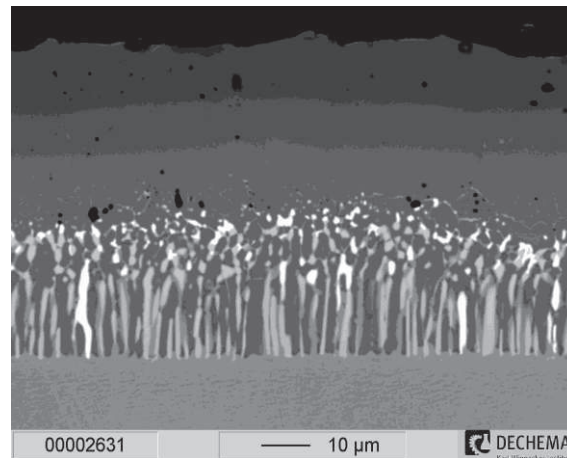
## Profils de concentration du substrat PWA-1483 aluminisé par cémentation en caisse



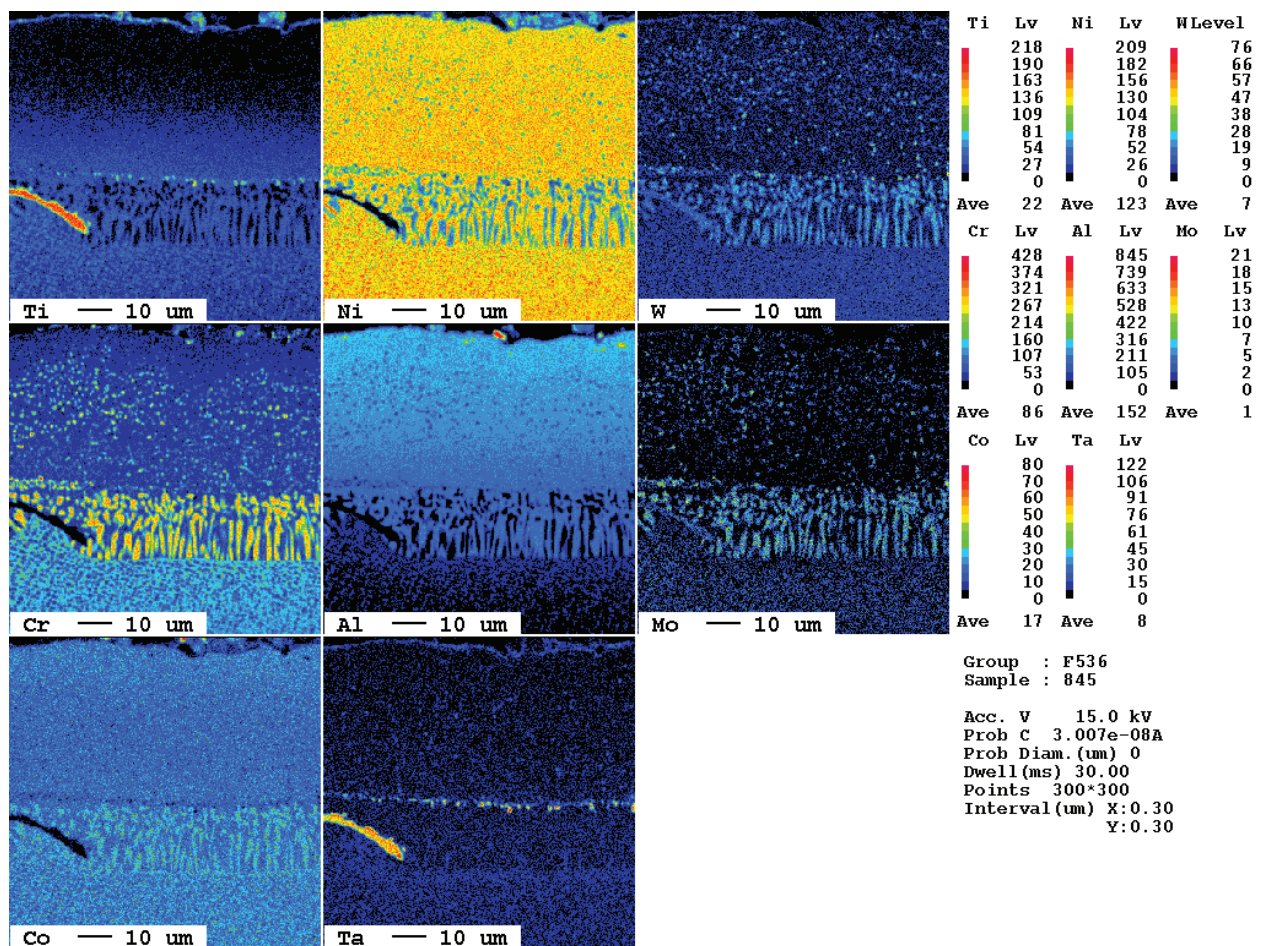
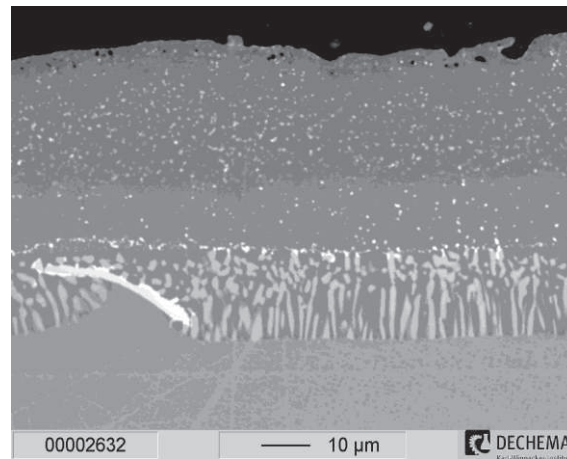
## Micrographie (mode BSE) et cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon René N5 aluminisé par APVS.



## Micrographie (mode BSE) et cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon PWA-1483 aluminisé par APVS.

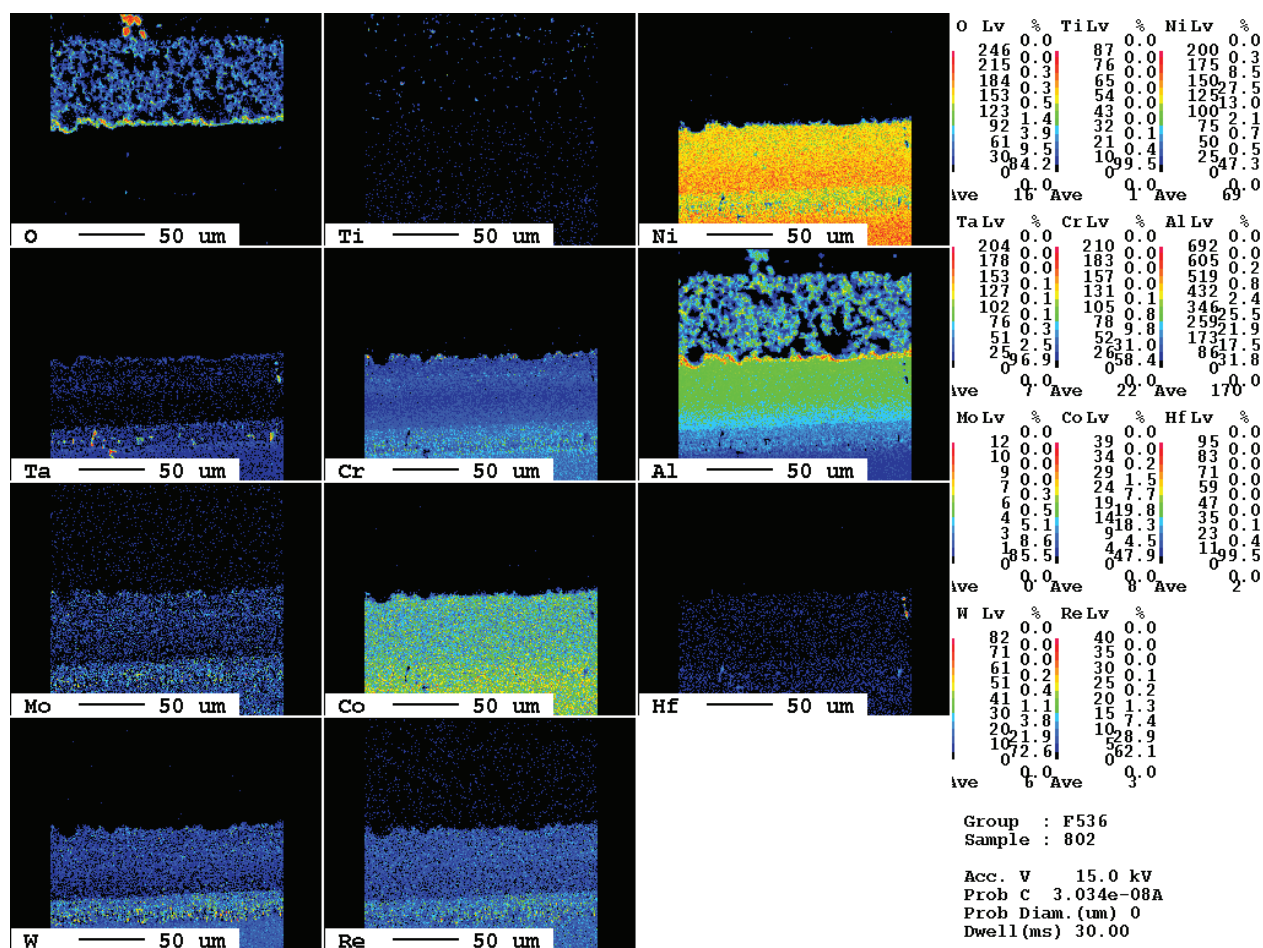
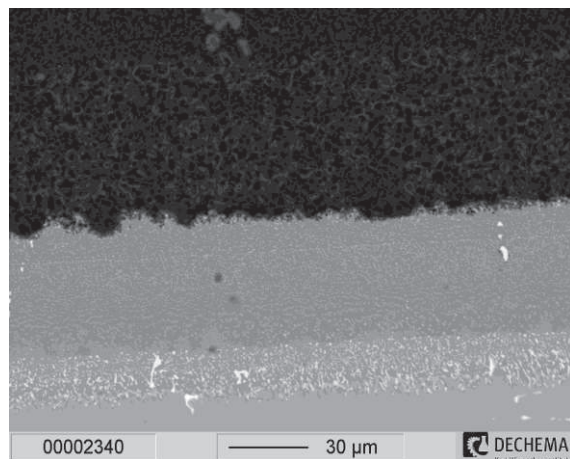


## Micrographie (mode BSE) et cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon PWA-1483 aluminisé par cémentation en caisse.

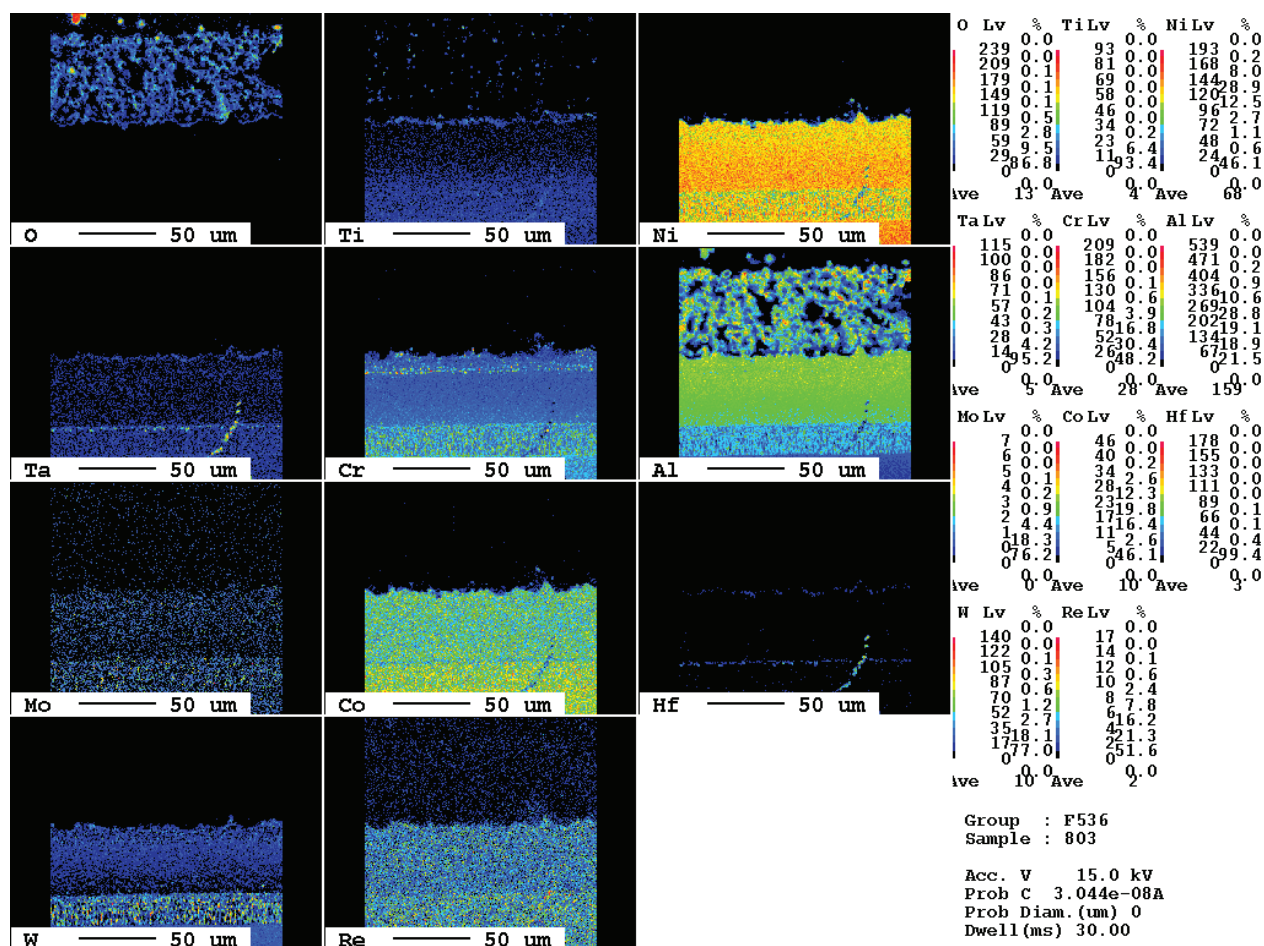
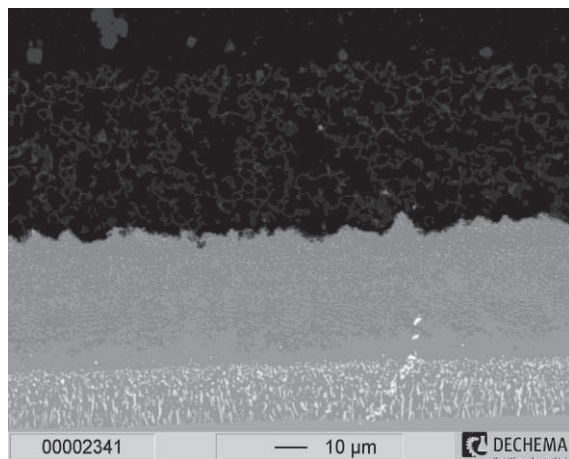


## **Annexe 2**

## Micrographie (mode BSE) et cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon René N5 traité 2h à 700°C puis 2h à 1100°C



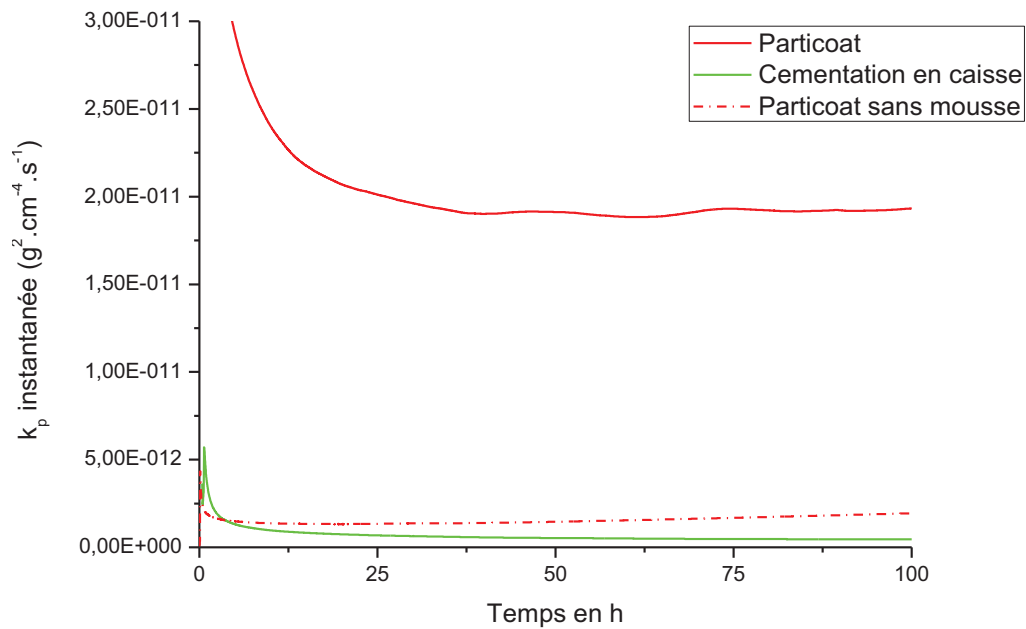
## Micrographie (mode BSE) et cartographies réalisées par microsonde de Castaing pour un échantillon CM-247 traité 2h à 700°C puis 2h à 1100°C



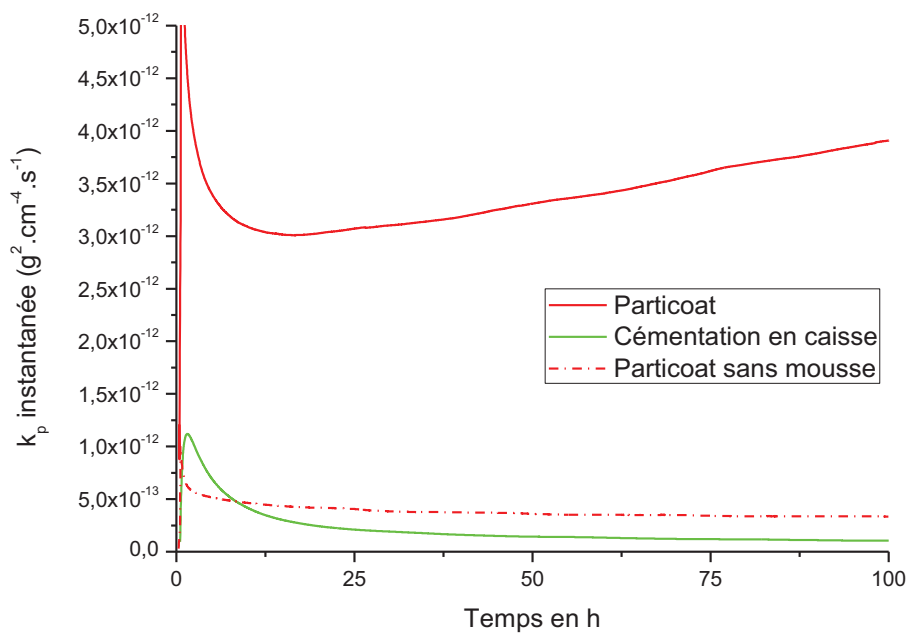


## **Annexe 3**

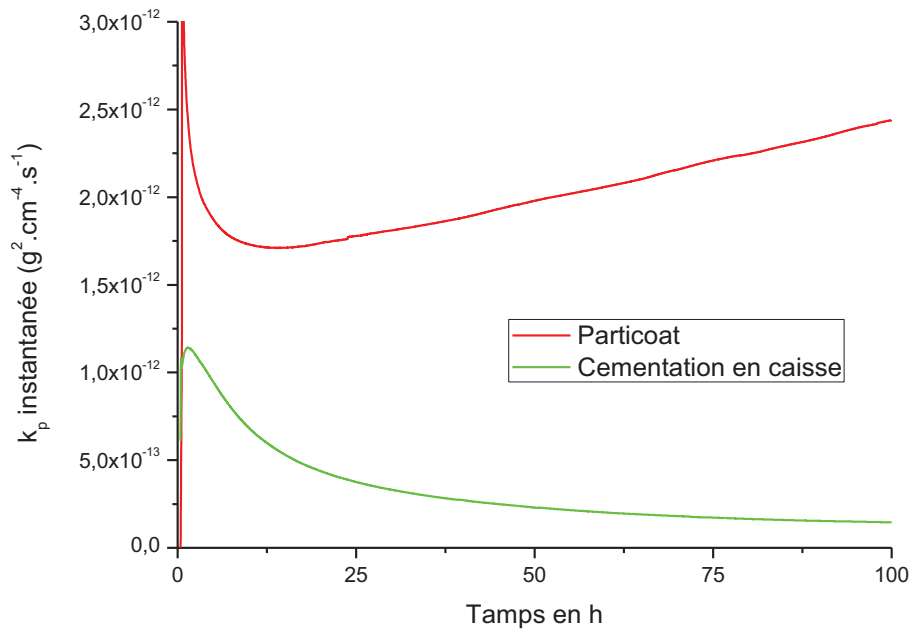
### $k_p$ instantanée en fonction du temps (température de 1100°C sous air synthétique)



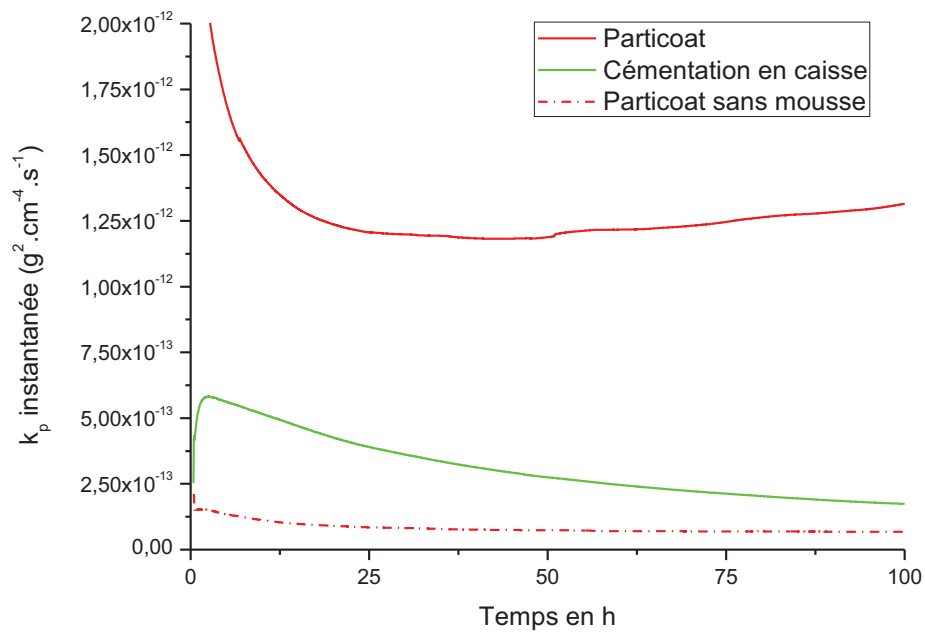
### $k_p$ instantanée en fonction du temps (température de 1050°C sous air synthétique)



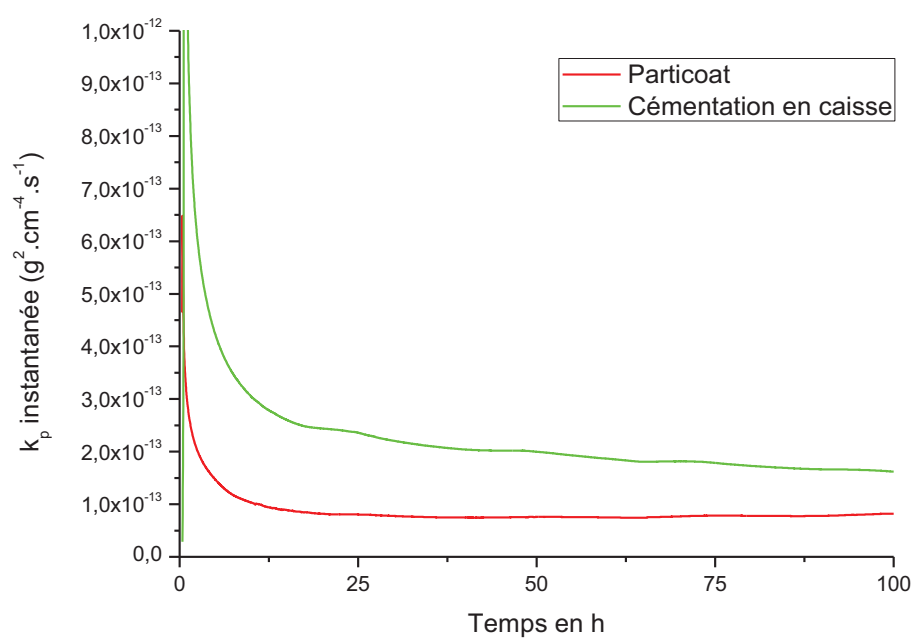
### $k_p$ instantanée en fonction du temps (température de 1000°C sous air synthétique)



### $k_p$ instantané en fonction du temps (température de 950°C sous air synthétique)



### $k_p$ instantané en fonction du temps (température de 900°C sous air synthétique)



## **Annexe 4**

## Synthesis Of TBC System With Platinum-Modified Aluminide Bond-Coat From Water Based Slurry Onto Nickel-Based Superalloys

M. Mollard<sup>a</sup>, X. Montero<sup>b</sup>, B. Bouchaud<sup>a</sup>, M. Galetz<sup>b</sup>, J. Balmain<sup>a</sup>, M. Schütze<sup>b</sup>, F. Pedraza<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> *Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE, FRE-CNRS 3474), Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau – 17042 La Rochelle Cedex 1, FRANCE.*

<sup>b</sup> *DECHEMA Forschungsinstitut (DFI), Theodor Heuss Allee 25, 60486 Frankfurt am Main, GERMANY.*

[mmollard@univ-lr.fr](mailto:mmollard@univ-lr.fr); [montero@dechema.de](mailto:montero@dechema.de); [bbouch01@univ-lr.fr](mailto:bbouch01@univ-lr.fr); [galetz@dechema.de](mailto:galetz@dechema.de); [jbalmmain@univ-lr.fr](mailto:jbalmmain@univ-lr.fr); [schuetze@dechema.de](mailto:schuetze@dechema.de); [fpedraza@univ-lr.fr](mailto:fpedraza@univ-lr.fr).

**Abstract:** This paper focuses on the formation of intermetallic compounds during the synthesis of an unconventional thermal barrier coating (TBC) system from slurry containing Al microparticles (Particoat concept). An electrodeposited and heat-treated Pt layer was deposited onto the surface of CM-247LC and PWA-1483 Ni-based superalloy substrates. The Particoat slurry was subsequently applied and a heat treatment performed to form simultaneously a ceramic top coat and a diffusion bond coat. The resulting compositions and microstructures of the coatings are discussed for each heat treatment on the basis of the original composition and crystal structure of the substrate superalloys. It appeared that dual phase coatings with high Pt content are formed after aluminizing with Particoat, while the top coat is solely composed of hollow spheres of alumina.

**Keywords:** platinum aluminide, Slurry coating, Thermal Barrier Coating, microstructure.

### INTRODUCTION

Since many years the aero-engine efficiency has relied on the increase of the turbine inlet temperature (TIT), which has in turn increased the temperature to which turbine materials are exposed. Therefore, thermal insulation through TBC systems has become compulsory, in particular for the first stage parts of the high pressure turbines (HPT). Such TBC systems are usually composed of a Pt-modified aluminide bond coat to provide oxidation resistance [1-3] and of a ceramic topcoat (YSZ) applied by EBPVD process, to confer thermal insulation [4]. The manufacturing of these TBC systems includes numerous steps: Pt electrodeposition + annealing, aluminizing by CVD related techniques, pre-oxidation and ceramic deposition by EBPVD. All these steps and the use of Pt make the approach very costly and not environmentally friendly because of the use of halides in the CVD processes [5]. It shall be noted however that the use of platinum modified aluminide bond coats confers better oxidation and hot corrosion resistance properties compared to simple aluminide coatings [6-11] under both isothermal [1] and cyclic oxidation regimes [2] and therefore Pt is still applied. Nevertheless, a minimum Pt coating thickness of 6  $\mu\text{m}$  (as-plated) seems to be required according to Krishna et al. [11].

The influence of the aluminizing parameters on the mechanisms of formation and on the resulting compositions and microstructures of the platinum aluminides has been previously studied. Overall, dual phase ( $\text{PtAl}_2 + \beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ ) or single phase ( $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ ) structures have been observed when using CVD-related processes [3,12-14]. However, only few works exist in the open literature to obtain Pt-aluminides when aluminizing by slurry [e.g.15]. In

this work, dual phase coatings were obtained irrespective of the slurry and the analysis of variance indicated that the  $\text{PtAl}_2$  extent only depended on the initial Pt annealing. The present work therefore investigates the formation of platinum aluminide coatings from an innovative slurry process studied within the framework of the European project “PARTICOAT” [16]. The water-based slurry contains micro-sized aluminium particles that result simultaneously in a full TBC system with a ceramic top coat and a diffusion bond coat after deposition onto the substrate and a subsequent heat treatment. As shown by Pedraza et al. this method contains fewer steps and uses less hazardous substances than conventional processes to obtain a full TBC system onto pure Ni [17] and can be also applied to nickel-based superalloys [18]. The versatility of this concept to elaborate full TBC systems onto nickel-based superalloys with Pt modified bond coat will be therefore demonstrated in this work. In particular, the influence of the substrate material, CM-247LC (directionally solidified) and PWA-1483 (single crystal) on the final compositions, microstructures and thickness of the resulting coatings is also studied.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

The samples were 15 x 10 mm and 2 mm thick coupons of CM-247LC and PWA-1483 Ni-based superalloy substrates (composition detailed in table 1). They were grit blasted with alumina particles, then rinsed in water and cleaned in ethanol. A 6  $\mu\text{m}$  thick Pt layer was then electroplated and subsequently annealed at 1080°C for 1 hour under vacuum by Turbocoating, SpA (Italy).

Afterwards, the samples were aluminized by applying the “Particoat” approach. This consists in spraying a slurry containing spherical Al micro-particles (2-10  $\mu\text{m}$  range) dispersed in a water/PVA binder onto the samples and drying in laboratory air for 1h [19]. Subsequently, a two steps heat treatment was carried out under argon gas atmosphere. The first step at an intermediate temperature of 700°C for 2h allows the diffusion of aluminium in the substrate as well as the sintering of the particles. During a second step at 1100°C for 2h the targeted phase  $\beta\text{-NiAl}$  grows, while the topcoat forms simultaneously by oxidation and sintering of alumina particles to result in  $\alpha\text{-alumina}$  ceramic topcoat with a quasi-foam structure [17].

Top view observations were performed with a FEI Quanta 200 environmental Scanning Electron Microscope (FEG-ESEM) with a Schottky Field Emission Scanning Gun (20 kV). Likewise, for cross-sectional investigations, microanalyses were carried out under high vacuum using a JEOL 5410LV SEM (20 kV) coupled to EDS (Oxford detector) to establish the concentration profiles from the top oxide scale to the substrate. The crystal structures were determined by X-Ray Diffraction (XRD) using a Bruker AXS D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$  radiation), in the  $\theta\text{-}2\theta$  mode for the coatings and at grazing incidence ( $5^\circ$ ) to optimize the signal from the oxide scale and the quasi foam top coat.

**TABLE 1.** Nominal compositions of the Ni-based superalloy substrates (at %).

| Alloy    | Ni | Cr   | Co  | Mo  | W   | Ta  | Al  | Ti  | Hf  |
|----------|----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| CM-247LC | 63 | 9.3  | 9.3 | 0.3 | 3.1 | 1.1 | 12  | 0.9 | 0.5 |
| PWA-1483 | 61 | 13.8 | 9   | 0.6 | 1.2 | 1.6 | 7.8 | 5   | /   |

## RESULTS AND DISCUSSION

### Platinum diffused coatings

Fig 1 (a) and (b) and Fig 1 (c) and (d) show, respectively, the cross-section morphologies and EDS profiles of platinum electroplated PWA-1483 and CM-247LC substrates after a diffusion treatment at 1080°C/1h under vacuum. The overall thickness of the coating was dramatically increased from the original 6  $\mu\text{m}$  to about 30  $\mu\text{m}$  and 35  $\mu\text{m}$  for PWA-1483 and CM-247LC substrates, respectively, after annealing. Two major layers can be distinguished in both substrates. The external layer close the surface seems to correspond to the original electrodeposited Pt layer into which Ni diffused upon annealing and is less bright than the layer in contact with substrate. Between both layers, the aligned discontinuities and alumina particles from the original sandblasted surface of the substrate appear. This suggests that the inner layer grows by Pt inward diffusion into the substrate as also observed in CMSX-4 single crystal material [3]. In both substrates, the XRD results (not presented) revealed the presence of  $\alpha\text{-NiPt(Al)}$  and  $(\text{Ni,Pt})_3\text{Al}$  phases. In the latter, the peaks are shifted towards lower angles because of the incorporation of Pt atoms in the  $\text{Ni}_3\text{Al}$  phase. Jackson and Raiden quoted a high solubility of Pt in the  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , with a composition of  $\text{Ni}_{58}\text{Pt}_{18}\text{Al}_{25}$  [20] and is consistent with the high amounts of Pt in both coatings after annealing. Note

that no  $Pt_xAl_y$  appeared after annealing of Pt, in agreement with the observations of Ford et al. in TMS-82 [21] but in contrast with what is observed in CMSX-4 [3,14]. Indeed, for  $Pt_xAl_y$  to form, significant outward Al is required [22] and this depends on the initial content in the alloy (lower in PWA-1483 and similar in CM-247LC than in CMSX-4) and on the annealing conditions (that were milder in this study).

However, microstructural differences appear between both PWA-1483 and CM-247LC substrates. Although the Ni content is similar, the outer layer in PWA-1483 exhibits two distinctive zones (Fig. 1a) that can be related to their specific composition. Indeed, the Pt content drops sharply from the surface while the Cr content increases significantly. Different authors have associated this phenomenon with the precipitation of PtCr [23]. In contrast, CM-247LC only displays one external layer in which the Ni content decreases monotonically towards the substrate while that of Pt does the opposite. Note that no specific Cr segregation occurs because of the lower Cr in this material (9.3 at%) than in PWA-1483 (13.8 at%). It therefore seems that Cr hinders the inward diffusion of Pt resulting in thinner annealed layers.

Also, the inner zone displays a different microstructure with bright Pt-rich pockets in contact with the PWA-1483 substrate but a more homogeneous diffusion front in CM-247LC. This differences can be explained in terms of the presence of grain boundaries in CM-247LC through which diffusion can occur more readily (Fig. 1d) as opposed to the  $\gamma/\gamma'$  transformations required in the single crystal PWA-1483 (Fig. 1b) for Pt to diffuse inwardly [23] and/or to the formation of TCPs by Ni and Al outward diffusion [24].

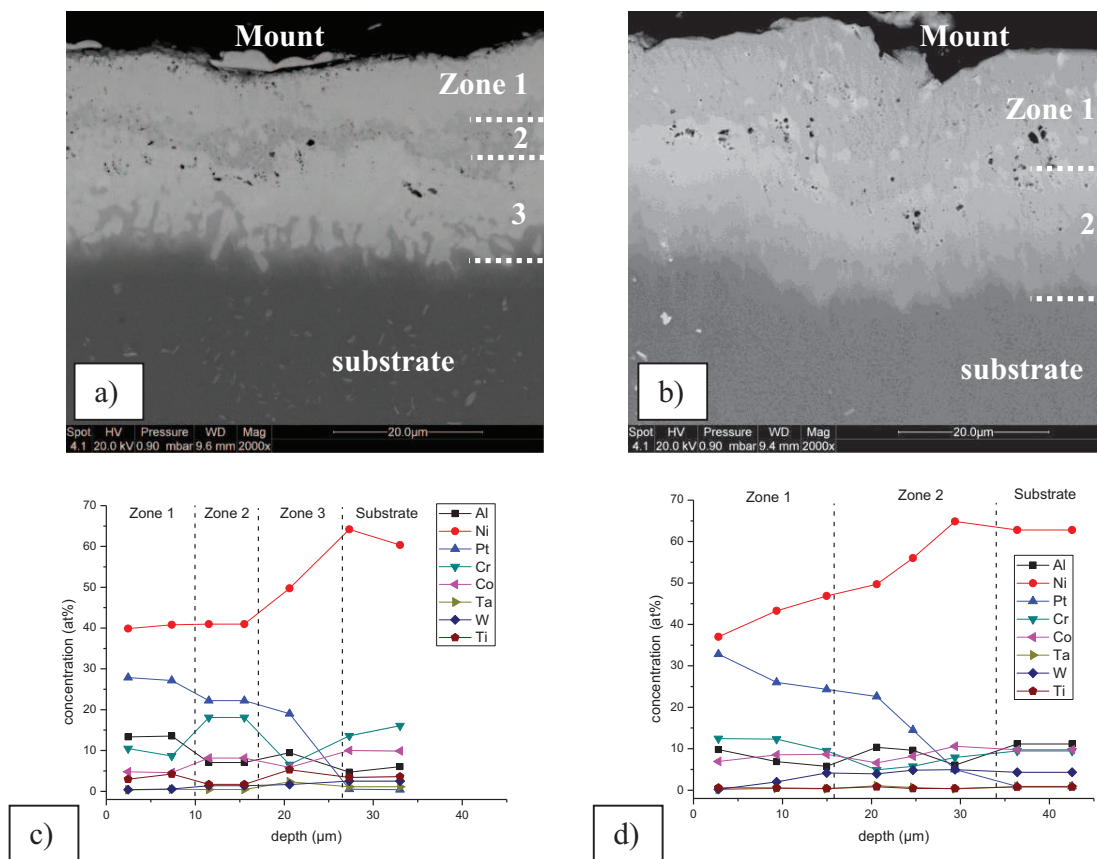
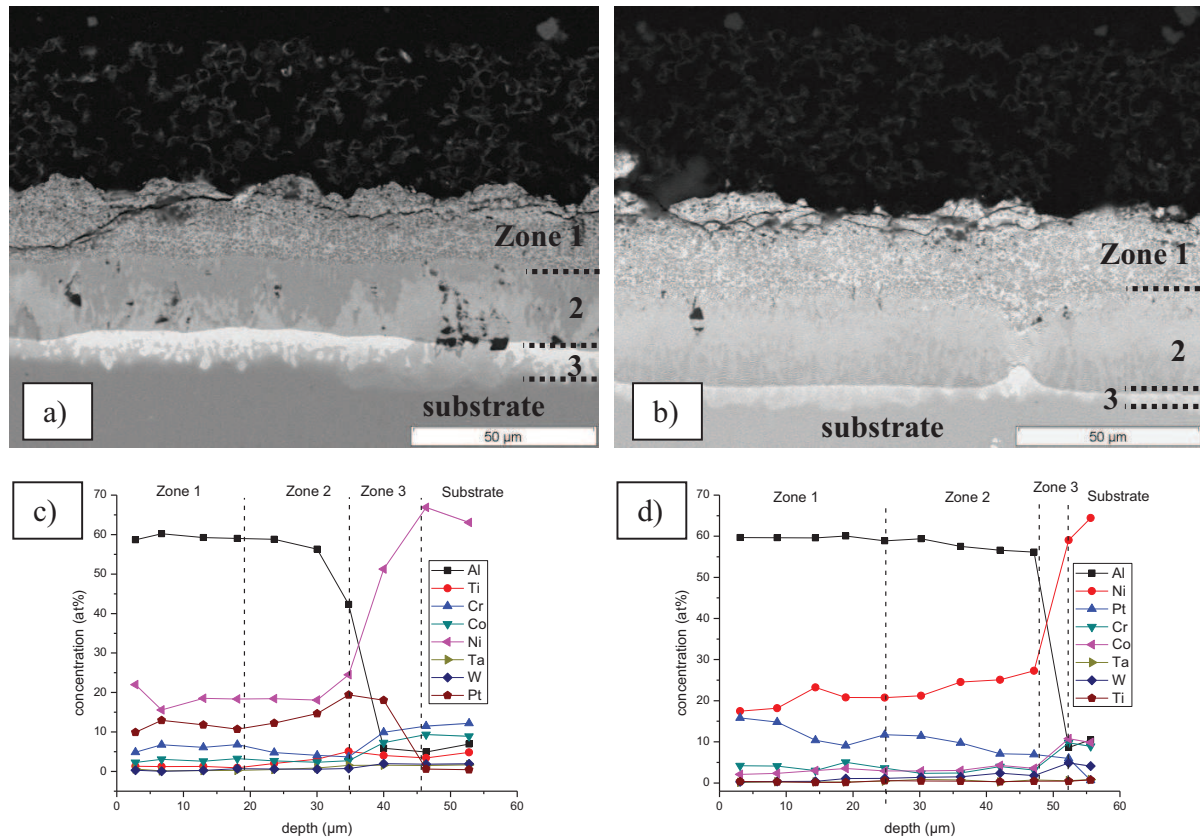


FIGURE 1. Backscattered electron images and EDS diffusion profiles across the layer after platinum heat treatment of a) and c) PWA-1483 and b) and d) CM-247LC

### Platinum-modified aluminide coating formation: intermediate step

After slurry aluminizing at 700°C for 2h, a number of differences appeared between PWA-1483 and CM-247LC in terms of microstructure, but not in the phases identified by XRD. Indeed, the XRD analyses of both samples (not presented) showed (in addition to alumina from the top coat) the presence of the  $PtAl_2$  and  $Ni_3Al_2$  phases, which are

indicative of effective Al inward diffusion from the slurry to the platinized substrate. Although major Al inward diffusion occurs to form the  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  phase at this temperature [17], Ni outward diffusion is also suspected [25] as the XRD signature of  $\text{PtAl}_2$  phase was shifted towards higher diffraction angles compared to pure  $\text{PtAl}_2$ . Indeed,  $\text{PtAl}_2$  displays a higher stability than  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  according to the Thermocalc calculations at  $700^\circ\text{C}$  and the works from Grushko et al. at  $790^\circ\text{C}$  [26]. Therefore,  $\text{PtAl}_2$  can easily desolve Ni and still maintain its phase stability.



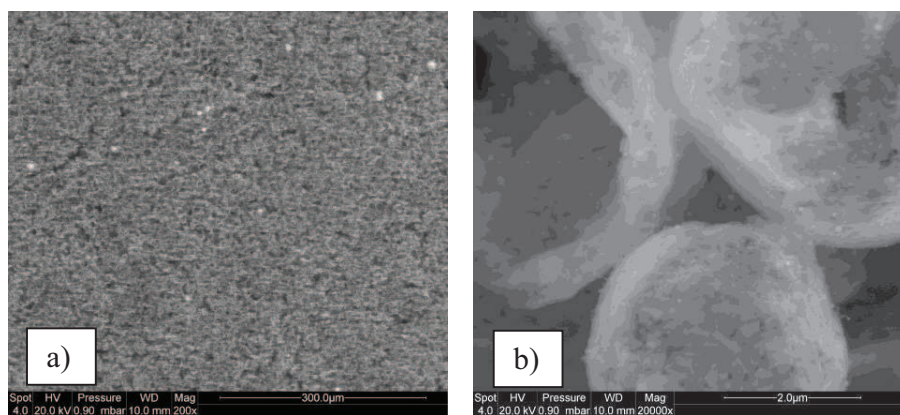
**FIGURE 2.** Backscattered electron images and EDS diffusion profiles across the layer after the intermediate aluminizing step ( $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) of a) and c) PWA-1483 and b) and d) CM-247LC.

In the cross sections, both PWA-1483 [Fig. 2(a)] and CM-247LC [Fig. 2(b)] display a top coat with hollow alumina spheres, underneath which the Pt-modified nickel aluminides appear. The thickness of the diffused layers is 45 and 55  $\mu\text{m}$ , respectively, in agreement with the thicker layers obtained in CM-247LC after Pt annealing. The diffused layer can be unambiguously divided into three zones. The one in contact with the top coat (zone 1) has a metallic matrix very rich in bright precipitates and contains cracks. The brittleness can be associated with the intrinsic brittleness of the  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  matrix [27] and of the  $\text{PtAl}_2$  precipitates that lower the toughness of the aluminides [28]. The presence of the latter is often observed at higher temperatures [13,29] and is in contrast to the  $\text{Al}_4\text{Pt-Al}_{21}\text{Pt}_8$  equilibrium reported at  $790^\circ\text{C}$  [22]. Therefore the formation of  $\text{PtAl}_2$  could result from the local increase of temperature due to the strong exothermic reactions upon aluminizing [30]. The central zone (zone 2) is virtually free of precipitates but displays differences in brightness between PWA-1483 and CM-247LC. Further to the substrate, zone 3 exhibits the highest contrast among the three zones, in particular for PWA-1483 substrate and is also thicker than for CM-247LC. These major microstructural differences can be associated with the different chemistry of the coatings [Figs. 2(c) and 2(d)], i.e. with the interdiffusion mechanisms appearing in each substrate. As Al is incorporated from the slurry to the platinized substrate, the formation of  $\text{PtAl}_2$  and of  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  occurs simultaneously. However, whereas the  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  has been demonstrated to result from Al inward diffusion [17], Pt seems to diffuse towards the Al source to form zone 1 as indicated by the triangular dark alumina grits observed in zone 2 that were embedded upon the surface preparation prior to Pt-plating. The formation of zones 2 and 3 seems to be more dependent on the alloy composition and structure. Indeed, the Ni content is higher in the DS CM-247LC material

(Fig. 2d) than in the single crystal PWA-1483 (Fig. 2c) suggesting that the grain boundaries of CM-247LC allow the supply of a higher flux of Ni from the substrate. In addition, the Pt profile drops steadily from about 15 to about 7 at% when approaching the zone 2/zone 3 interface in CM-247LC whereas in PWA-1483 it remains constant (about 11 at%) in zone 2 and then increases (about 17 at%) towards the zone2/zone 3 interface. In zone 3, the higher Cr content in PWA-1483 brings about the greater appearance of TCPs than in CM-247LC and confirms therefore the role of Cr as a diffusion barrier for the ingress of Pt. When considering the Ni, Pt and Al contents, it can be therefore suggested that zone 2 shall correspond to a (Ni,Pt)Al<sub>3</sub> phase not transformed from the previous step. However, the differences in brightness, hence in heavier element (Pt), between the two substrates can be related to the fact that the solubility of Ni in PtAl<sub>3</sub> is lower than that of Pt in Ni<sub>3</sub>Al [31]. This suggests that the higher Pt content in this zone after Pt annealing of PWA-1483 stabilized PtAl<sub>3</sub> into which Ni incorporates whereas the opposite occurs in CM-247LC. Finally, the differences in zone 3 very likely appear from the formation of TCP by diffusion of Pt [32] or of Ni and Al [33]. Whereas diffusion of Ni and of Al seems to be more plausible for the single crystal PWA-1483, diffusion of Pt appears more likely in DS CM-247LC.

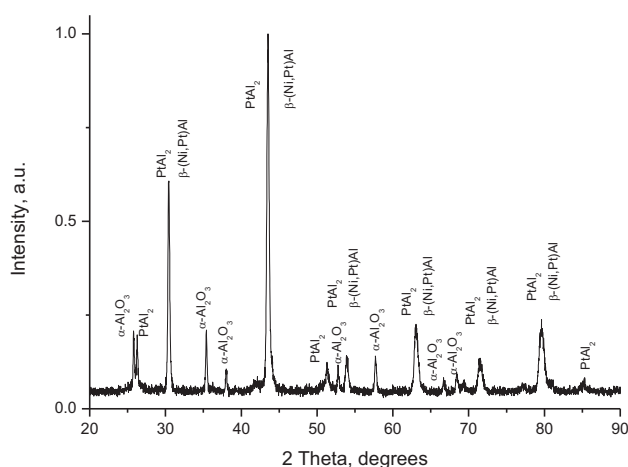
### Platinum-modified aluminide coating formation: full heat treatment.

As high activity aluminization processes, a subsequent step at higher temperatures (1100°C for 2h) was necessary to promote the formation of a  $\beta$ -NiAl phase. This high temperature step was also required to stabilize the top coat of  $\alpha$ -alumina hollow spheres. Indeed after the intermediate step (700°C for 2h) only transition alumina phases were formed, as higher temperatures are required to promote  $\alpha$ -alumina [34,35]. Furthermore, this heat treatment step allows to reinforce the topcoat by a better sintering of the particles as shown by. Figs. 3 a) and b), which present the SEM images of the surface at two different magnifications for PWA-1483 (the surface of CM-247LC sample is similar). At low magnifications (Fig. 3a) a good homogeneity of the top coat and no cracks or defects were observed. At higher magnifications (Fig. 3b) broken-open spheres are clearly observed to be well sintered.



**FIGURE 3.** SEM morphology of the spheres on the top of PWA-1483 after the heat treatment (700°C for 2 hours + 1100°C for 2 hours), a) general view b) details

The XRD patterns of Fig. 4 (similar for PWA-1483 and CM-247LC) pointed out the presence of the  $\alpha$ -alumina, PtAl<sub>2</sub> and  $\beta$ -(Ni-Pt)Al phases. The signal of the  $\alpha$ -alumina was attributed to the quasi foam hollow sphere topcoat and the pre-oxidation of the bond coat. The signals of the intermetallic phases confirmed the presence of a rich Pt phase like PtAl<sub>2</sub> while the concentrations of platinum in both samples were below the solubility limit of this element in the  $\beta$  phase [36]. The presence of PtAl<sub>2</sub> microprecipitates could explain the detection of this phase. The presence of Pt in the  $\beta$ -phase could probably explain the strong shifts to lower diffraction angles with respect to that of the pure  $\beta$ -NiAl phase [13,37]. Therefore, it can be considered that the bond coat was a two-phase platinum modified aluminide containing PtAl<sub>2</sub> and NiAl.



**FIGURE 4.** X-ray diffractogram of platinum modified aluminide coating on PWA-1483 after full aluminizing treatment (700°C for 2h + 1100°C for 2h).

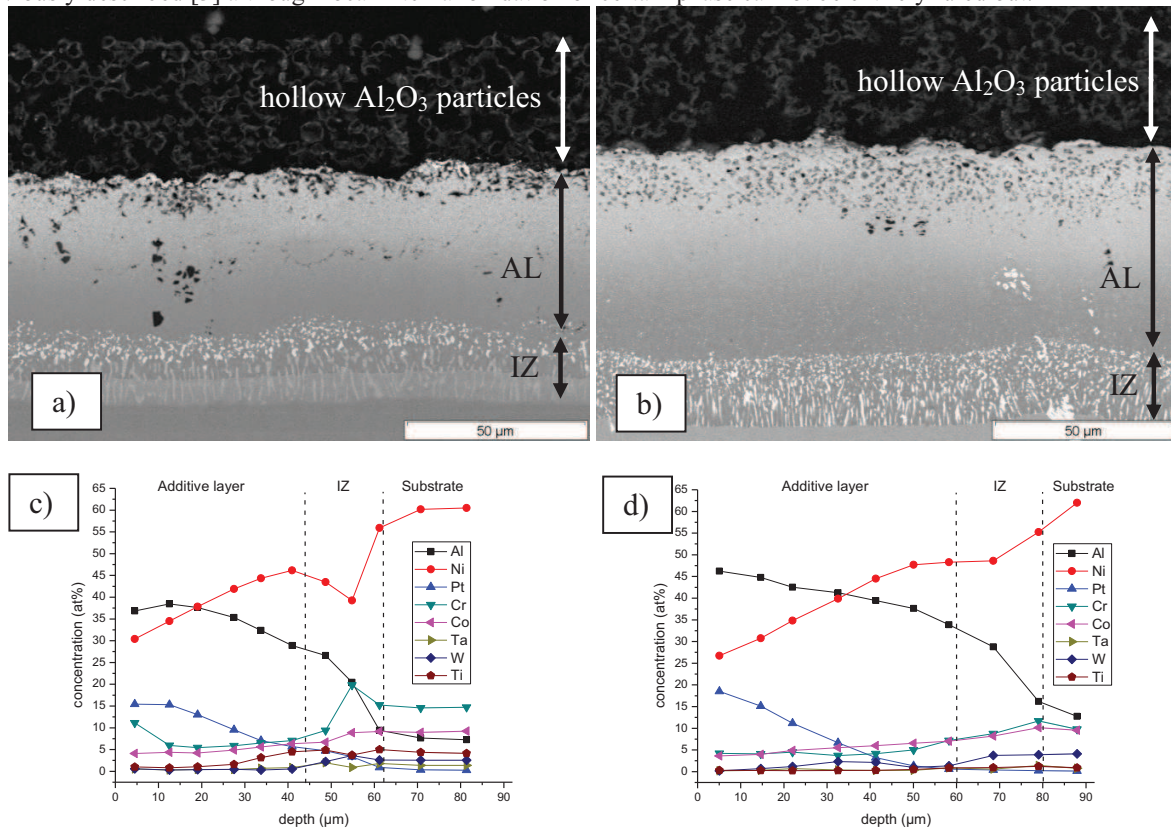
Fig. 5 gathers the SEM cross section images and the EDS profiles of a) and c) PWA-1483 and b) and d) CM-247LC after the complete heat treatment with two steps (700°C for 2h and 1100°C for 2h). At the top of the images, the top coat of alumina hollow spheres appeared to be 50µm thick for both samples. After quenching at 50°C/min from the aluminizing temperature, this top coat is well adherent to the substrate. Moreover the X-ray maps showed an enrichment of oxygen and aluminium at the top coat/bond coat interface corresponding to the thermally grown oxide [17].

In the diffusion coating, the SEM images allow to distinguish 3 zones, two in the additive layer (AL) and a third one in the interdiffusion zone (IZ). For the PWA-1483 the thickness was approximately 40µm for the additive layer and 20µm for the IZ. For the CM-247LC sample the AL was thicker (60 µm) whereas the IZ was similar (20 µm). The additive layer was composed of two different zones, the outer one close to the top coat was brighter, is indicative of a higher concentration in heavy elements. Indeed, the EDS profiles showed an high content of Pt in this zone (15 and 20 at. % for PWA-1483 and CM-247LC, respectively). However, no large bright precipitates were observed as reported by Angenete and Stiller for a coating on high activity pack aluminized with platinum electroplated coating onto similar composition alloy single crystal [25] and suggest that the PtAl<sub>2</sub> precipitates were in the sub-micron scale. In the second zone of the additive layer a less bright zone can be related to the formation of a β-(Ni,Pt)Al as suggested by the EDS profiles. The IZ layer was rich in alloying elements like Cr or Ta (X-ray maps). However, few small precipitates were present in the outer zone near the IZ that Angenete and Stiller identified as α-W and μ-phase in an inwardly grown Pt modified aluminide [38].

For the PWA-1483 sample [figs 4a) and c)], the diffusion profile showed that the platinum concentration decreased slowly across the additive layer and the IZ achieved about 3 at. % 55µm deep from the surface. This implies that platinum was present at the bottom part of the IZ, i.e. not sufficiently diluted in the γ/γ' substrate in spite of the Cr segregation appearing in this zone. Nevertheless, the elongated and round bright precipitates are unambiguously ascribed to the different TCPs [e.g. 13]. The X-ray, maps (not shown) exhibited a higher Ta amount close to the substrate and higher Cr contents in the zone close to the additive layer and confirms that the observations of Chen and Little [32] in which the inward diffusion of Pt at 1100°C rejected the heavy elements of the substrate.

In contrast, in CM-247LC sample [Figs 5 b) and d)], the EDS Pt profile showed a more pronounced decrease and achieved 3 at. % at 40µm from the top coat/ additive layer interface; i.e. about one third thinner than in PWA-1483. This can be attributed to the lower Pt content at the coating/substrate interface than in PWA-1483 after the intermediate aluminizing step (700°C/2h). Therefore, the lower Pt content and the presence of grain boundaries in the DS CM-247LC material would allow outward diffusion of Ni and explain the superior thickness of the additive layer in the CM-247LC sample. In the outer part of the additive layer of the CM-247LC sample [fig 5 b)] many pores or impurities were present but the X-ray maps (not presented) did not show any particular enrichment of metal

elements. Therefore, they might be associated with plug out of precipitates upon metallographic preparation as previously described [3] although local internal oxidation of certain phase cannot be entirely ruled out.



**FIGURE 5.** Backscattered electron images and EDS diffusion profiles across the layer after the full aluminizing step of a) and c) PWA-1483 and b) and d) CM-247LC.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

The water-based slurry containing Al microspheres technique allowed to form a potential thermal barrier coating system with a Pt modified bond coat on a single crystal PWA-1483 and on a DS CM-247LC superalloy substrate. After Pt annealing, the DS material allowed a smoother incorporation of Pt into the substrate whereas the Cr segregation impeded Pt to diffuse inwardly in PWA-1483. The absence of grain boundaries in the latter and the required g/g' transformations explain a thinner diffused layer with different microstructure. Upon aluminizing at intermediate temperatures (700°C/2h); further microstructural differences between both substrates were encountered, but both formed dual phase ( $\text{PtAl}_2\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ ) coatings in contact with the top coat and (Ni,Pt) $\text{Al}_3$  closer to the substrate. The onset of formation of TCPs was more marked in PWA-1483 than in CM-247LC. After the full aluminizing treatment (700°C/2h + 1100°C/2h) fewer differences appeared in the diffused coatings except for the thickness, which was greater in CM-247LC than in PWA-1483. It seems that Ni outward diffusion was more effective in the DS material than in the single crystal material. In PWA-1483, the Pt inward front seemed to arrest the outward diffusion of the heavier elements (Ta). The final coating is composed of a i) quasi-foam topcoat formed with the hollow alumina sphere ii) a thermally grown oxide iii) a two-phase Pt modified aluminide coating with a high amount of platinum. The amount of platinum in the bond coat was higher than the limit to obtain the full beneficial effect of this element on the oxidation resistance.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° NMP3-LA-2008-211329 "PARTICOAT". Turbocoating,

SpA (Italy) is particularly acknowledged for carrying out the platinized treatment. The authors acknowledge G. Bonnet for complimentary reading of the paper.

## REFERENCES

1. H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995) 1431.
2. A. Littner and M. Schütz A. et al. International symposium on corrosion Science in the 21st Century 7-11 July 2003, Manchester, (U.K.), 2003.
3. F. Pedraza, *Defect and Diffusion Forum* (2009) 277-284.
4. U. Schulz, *Aerospace Science and Technology* 7 (2003) 73-80.
5. F. Pedraza, C. Tuohy, L. Whelan, A.D. Kennedy, *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 305-312
6. G. Lehenert, H.W. Meinhart, *Electrodeposition Surface Treatment*, (1973) 189.
7. E.J. Felten, *Oxidation of Metal* 10 (1976) 23.
8. Y. Zhang, W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley and P.K. Liaw, *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (1999) 2679.
9. B. Gleeson, W. Wang, S. Hayachi and D. Sordellet, *Material Science Forum* Vol. 461-464 (2004) 213.
10. G. Fisher, P.K. Datta and J.S. Brunell-Gray, *Surface and Coatings Technology* 113 (1999) 259.
11. G.R. Krishna, D.K. Das, V. Singh and S.V. Joshi, *Materials Science and Engineering A*, 251(1998) 40-48.
12. J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, C. Ramade, *Surface and Coatings Technology*, 194 (2005) 48-57.
13. J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, C. Ramade, *Surface and Coatings Technology*, 182 (2004) 14-23.
14. F. Pedraza, A.D. Kennedy, J. Kopecek, P. Morretto, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 4032-4039.
15. T.A. Kircher, B.G. McMordie, K. Richards, *Surface and Coatings Technology*, 108-109 (1998) 24-29
16. [www.particoat.eu](http://www.particoat.eu).
17. F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, *Materials Chemistry and Physics*, (2012) in press.
18. X. Montero, M. Galetz, M. Shütze, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 1586.
19. B. Rannou, F. Velasco, S. Guzman, V. Kolarik, F. Pedraza, *Materials Chemistry and Physics* (2012) in press.
20. M.R. Jackson and Raiden, *Matallurgical Transactions A*, 8A (1977) 1697.
21. S. Ford, S. Hayashi, T. Narita, *Materials Science Forum*, 595-598 (2008) 69-76.
22. C. Cserhati, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dalc, F.J.J. van Loo, *Intermetallics*, 11 (2003) 291-297.
23. J. Benoist, T. Girardeau, P. Goudeau, K.F. Badawi, A. Traverse, *Surface and Coatings Technology*, 161 (2002) 200.
24. M.S.A Karunaratne, R.C. Reed, *Acta Materialia* 51 (2003), p. 2905.
25. J. Angenete, K. Stiller, *Material Science Engineering A* 316 (2001) 182.
26. B. Grushko, D. Kapush, L. Meshi, *Journal of alloys and Compounds* 514(2012)60-63.
27. Y. Tamarin *Protective coatings for turbine blades* ASM international, 2002, p55-78.
28. S. Alperine, P. Steinmetz, P. Josso, A. Costantini, *Materials Science and Engineering A*, 120-121 (1989) 367 372
29. B. Grushko, D. Kapush, V. Konoval, V. Shemet, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 50 (2011) 462-470
30. M.G. Galetz, X. Montero, M. Mollard, M. Günthner, F. Pedraza, M.Schütze, Dissolution and diffusion processes in the initial stages of slurry aluminization of nickel, *Acta Materialia* (2012) submitted
31. V. Raghava, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27 (2006) 497-498
32. J.H. Chen, J.A. Little, *Surface and Coatings Technology*, 92 (1997) 69-77
33. M. Reid, M.J. Pomeroy, J.S. Robinson, *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154 (2004) 660-665
34. N.N. Sirota, G.N. Shokhina, *Kristall und Technik*, 9 8 (1974) 913-919.
35. D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S McPhail, R.J. Charter, J.F. Walker, *International Journal of Inorganic Materials*, 1 5-6 (1999) 325-336.
36. S. Hayashi, S.I. Ford, D.J Young D.J. Sordellet, M.F. Besser, B. Gleeson, *Acta Materialia* 53 (2005) 3319-3328.
37. P. Moretto, J. Bressers, D.J. Arrell, *Materials Science and Engineering A*, 272 (1999) 310-320.
38. J. Angenete, K. Stiller, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002) 107-118.





## **Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine. Comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température**

---

Les superalliages base nickel sont couramment utilisés dans les parties chaudes des turbines aéronautiques et de production d'énergie. Les températures employées, supérieures à 900°C, nécessitent de concevoir des revêtements protecteurs pour lutter contre les phénomènes d'oxydation. Les revêtements couramment utilisés, composés pour la plupart de la phase  $\beta$ -NiAl, permettent de retarder les phénomènes de dégradation en développant une couche d'alumine. Dans les sections les plus chaudes, une barrière thermique composée de céramique, associée à un système de refroidissement interne complètent le dispositif de protection en permettant d'abaisser la température effective au niveau du substrat métallique. Ces revêtements sont cependant onéreux et utilisent de nombreux produits polluants. Les travaux de cette thèse, qui s'inscrivent dans le cadre du projet européen Particoat, se proposent d'élaborer un système barrière thermique en une seule étape reposant sur l'application d'une barbotine à base aqueuse comprenant des microparticules d'aluminium, suivi d'un traitement thermique approprié. L'aluminium contenu dans les sphères devient liquide puis réagit avec le substrat pour former une couche d'intermétallique riche en aluminium par diffusion à l'état solide. Simultanément les coquilles des sphères s'oxydent pour former une structure mousse en surface du substrat qui va conférer au système son isolation thermique. La cohésion des deux parties est assurée par l'oxyde thermique qui se forme à la surface du revêtement intermétallique. Les mécanismes mis en jeu lors des différentes étapes, ont été étudiés sur un substrat modèle, le nickel, ainsi que sur trois superalliages industriels (René N5, PWA 1483 et CM-247). Les revêtements ainsi élaborés ont été testés en condition d'oxydation isotherme et cyclique entre 900 et 1100°C pour le nickel et entre 1000 et 1100°C pour les superalliages revêtus. L'ensemble montre une bonne résistance du système barrière thermique élaboré par barbotine.

**Mots-clés :** Barbotine, microparticules d'aluminium, aluminure de nickel, barrière thermique, oxydation cyclique à haute température.

### **Thermal barrier coating made from slurry. Ni and Ni-based superalloys coated high temperature cyclic oxidation behaviour.**

---

Nickel superalloys are commonly used in the high temperature sections of aero- and land-based turbines blades. Protection of these materials by coatings is required to improve their resistance to oxidation beyond 900°C. The conventional process consists of a  $\beta$ -NiAl, which allows to form a protective alumina scale with a low oxidation kinetic. In the hottest parts of the turbine, a ceramic is used as a thermal barrier coating in addition to an internal cooling system in order to diminish the temperature seen at the metallic substrate surface. However, these existing methods are expensive, long and pollutant. Thus, this PhD thesis aims at producing a new thermal barrier system in one step, in the frame of the European project Particoat. Its concept is to apply on the substrate an aqueous slurry containing aluminum microparticles. Then, during an appropriate heat treatment the metallic particles sinter and oxidize completely resulting in a quasi-foam structure made of alumina hollow spheres (TBC). Simultaneously, the diffusion of the Al into the substrate creates a bond coat below the TBC. This coating formation is studied on model alloy (pure nickel) and on three different superalloys (René N5, PWA-1483 and CM-247). The pure nickel coated system is tested during isothermal and cyclic oxidation between 900°C and 1100°C whereas the degradation of the superalloys is realized upon cyclic oxidation at 1000°C and 1100°C. The overall results show a good resistance of this new thermal barrier system, enlightened by an industrial aluminide coatings comparison.

**Keywords:** Slurry, aluminium micro-particles, nickel aluminide, thermal barrier coating, high temperature cyclic oxidation.

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

Bâtiment Marie-Curie, Avenue Michel Crépeau

17042 La Rochelle Cedex

