



**HAL**  
open science

# Modélisation de la durée de vie d'un revêtement aluminiformeur en conditions de sollicitations thermo-mécaniques

Pierre Sallot

► **To cite this version:**

Pierre Sallot. Modélisation de la durée de vie d'un revêtement aluminiformeur en conditions de sollicitations thermo-mécaniques. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0085 . pastel-00820205

**HAL Id: pastel-00820205**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00820205>**

Submitted on 3 May 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 n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité Sciences et Génie des matériaux**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Pierre SALLOT**

le 29 novembre 2012

## **Modélisation de la durée de vie d'un revêtement aluminofumeur en conditions de sollicitations thermo-mécaniques**

Directeur de thèse : **Luc REMY**

Co-encadrement de la thèse : **Vincent MAUREL**

### Jury

**M . Fernando PEDRAZA-DIAZ**, Professeur, Université de la Rochelle  
**M. Farhad REZAI-ARIA**, Professeur, Institut Clément Ader, Mines Albi  
**M . Gérard MOULIN**, Professeur, Université Technologie de Compiègne  
**M . Arnaud LONGUET**, Docteur, SNECMA  
**M . Luc REMY**, DRCE CNRS, Centre des Matériaux, Mines ParisTech  
**M . Vincent MAUREL**, CR Mines ParisTech, Centre des Matériaux, Mines ParisTech

Rapporteur  
Rapporteur  
Président  
Examineur  
Examineur  
Examineur

T  
H  
È  
S  
E



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Méthodologie expérimentale</b>	<b>17</b>
1.1 Matériaux étudiés . . . . .	17
1.2 Cyclage thermique . . . . .	18
1.2.1 Gain de masse . . . . .	18
1.2.2 Paramètres du chargement thermique . . . . .	19
1.3 Fatigue Mécano-Thermique (FMT) . . . . .	22
1.3.1 Géométries des éprouvettes utilisées . . . . .	22
1.3.2 Chargements thermo-mécaniques appliqués . . . . .	24
1.4 Essai d'écaillage . . . . .	28
1.5 Protocole expérimental . . . . .	30
1.5.1 Etude en coupe des revêtements . . . . .	30
1.5.2 Analyse d'image . . . . .	33
1.5.3 Rugosimètre 3D . . . . .	34
1.5.4 Analyse des essais d'écaillage . . . . .	35
1.5.5 Préparation d'échantillons MET . . . . .	38
<b>2 Résultats expérimentaux : rugosité, oxydation et changement de phase</b>	<b>40</b>
2.1 Evolution de la rugosité du revêtement NiAlPt . . . . .	40
2.1.1 Influence de la température maximale du cycle thermique . . . . .	44
2.1.2 Influence de la fréquence de cyclage . . . . .	47
2.1.3 Influence de la composition du substrat sur l'évolution de la rugosité . . . . .	49
2.1.4 Influence de la contrainte imposée au substrat sur l'évolution de la rugosité . . . . .	50
2.2 Mécanismes contrôlant le phénomène de rumpling . . . . .	53
2.2.1 Les modèles de rumpling . . . . .	53
2.2.2 Constatations expérimentales . . . . .	58
2.2.3 Influence de l'environnement . . . . .	62
2.3 Epaisseurs d'oxydes . . . . .	71
2.4 Ecaillage à température ambiante de la couche d'oxyde . . . . .	74
2.5 Transformations de phases et composition du revêtement . . . . .	79
2.5.1 Composition chimique du revêtement . . . . .	80
2.5.2 La transformation de phase $\beta$ -NiAl $\rightarrow$ $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al . . . . .	81
2.5.3 Transformation martensitique . . . . .	89

2.6	Etude des liens entre durée de vie et état microstructural du revêtement . . . . .	93
2.6.1	Evolution de la rugosité de surface . . . . .	94
2.6.2	Evolution de la zone d'interdiffusion . . . . .	95
2.6.3	Evolution de la fraction surfacique de sous-couche externe transformée . . . . .	95
<b>3</b>	<b>Interdiffusion entre le revêtement et le superalliage</b>	<b>98</b>
3.1	Définitions des différentes couches d'interdiffusion formées dans le système NiAlPt / AM1 . . . . .	99
3.2	Evolution de la couche $\beta$ -IDZ . . . . .	103
3.2.1	Influence de la température maximale du cycle thermique sur l'évolution de l'épaisseur de la couche $\beta$ -IDZ . . . . .	104
3.2.2	Influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution de l'épaisseur de la couche $\beta$ -IDZ . . . . .	107
3.2.3	Effet de l'hafnium sur l'évolution de la couche $\beta$ -IDZ . . . . .	108
3.2.4	Influence de la contrainte appliquée au substrat sur l'évolution de l'épaisseur de la couche $\beta$ -IDZ . . . . .	109
3.3	Modélisation de la disparition de la couche $\beta$ -IDZ . . . . .	111
3.3.1	Etude de $w_0$ et homogénéisation du revêtement . . . . .	111
3.3.2	Lien entre le coefficient de diffusion du platine dans la phase $\gamma'$ et $D_{eff}$ . . . . .	117
3.3.3	Modélisation du coefficient $D_{eff}$ en condition de sollicitations thermo-mécaniques . . . . .	118
3.4	Lien entre la courbe de durée de vie et le couche $\beta$ -IDZ . . . . .	126
<b>4</b>	<b>Précipitation et équilibre diffusionnel</b>	<b>129</b>
4.1	Phase 1 : transformation de phase en présence de la couche $\beta$ -IDZ . . . . .	129
4.1.1	Influence de la température de cyclage . . . . .	134
4.1.2	Influence de la fréquence de cyclage . . . . .	136
4.1.3	Influence de la contrainte appliquée à haute température . . . . .	136
4.1.4	Modélisation de l'évolution de $\phi_{TGO}$ est fonction des conditions thermo-mécaniques . . . . .	139
4.2	Phase 2 : prise en compte de la disparition de la couche $\beta$ -IDZ dans la transformation de phase $\beta \rightarrow \gamma'$ . . . . .	141
4.2.1	Nouvelles conditions limites du problème . . . . .	141
4.2.2	Endommagement de la couche d'oxyde . . . . .	142
4.3	Lien entre la transformation de phase et la durée de vie du revêtement . . . . .	149
4.4	Phase 3 : modélisation de la durée de vie du revêtement en phase de ruine . . . . .	151
<b>5</b>	<b>Implémentation du modèle de durée de vie et validations</b>	<b>153</b>
5.1	Implémentation des modèles microstructuraux dans un post-processeur Zébulon . . . . .	153
5.1.1	Modélisation de $D_{eff}$ : vers un modèle ingénieur . . . . .	153
5.1.2	Etape 1 : calcul des invariants . . . . .	160
5.1.3	Etape 2 : calcul de la durée de vie . . . . .	161
5.2	Etude de sensibilité du modèle . . . . .	163
5.3	Validation du modèle . . . . .	166
5.3.1	Résultats obtenus sur pièce réelle . . . . .	166

5.3.2 Comparaison expérimentale . . . . .	170
<b>Conclusion générale</b>	<b>172</b>
<b>Annexes</b>	<b>174</b>
<b>A Plan des éprouvettes</b>	<b>175</b>
<b>B Les différentes microstructure observées</b>	<b>183</b>
<b>C Correction des résultats obtenus sur éprouvettes miniatures</b>	<b>191</b>
<b>D Etude de sensibilité du modèle d'homogénéisation</b>	<b>205</b>
<b>E Etude de sensibilité du calcul du coefficient de diffusion du platine dans la phase <math>\gamma'</math></b>	<b>207</b>
<b>F Aluminium échangé entre les couches <math>\beta</math>-IDZ et <math>\gamma'</math>-IDZ</b>	<b>209</b>
<b>G Présentation de l'algorithme du post-processeur Zébulon</b>	<b>212</b>



## Remerciements

Un premier mot pour remercier tous mes enseignants et professeurs qui m'ont communiqué, au cours de ma scolarité, leur enthousiasme et leur passion pour les sciences et la recherche.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Comportement à Haute Température du Centre des Matériaux Mines-ParisTech, en collaboration étroite avec le département Matériaux et Procédés de la SNECMA. Ce travail représente un des maillons du Programme de Recherche Concerté portant sur l'étude des Structures Chaudes.

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

- Monsieur Gérard Moulin, qui a accepté d'être Président du Jury
- Messieurs Fernando Pedraza-Diaz et Farhad Rezai-Aria, qui ont accepté de rapporter mon manuscrit.

Je remercie particulièrement Arnaud Longuet pour m'avoir encadré durant ces trois ans et soutenu dans mes différentes démarches expérimentales chez SNECMA.

Je tiens à remercier tout spécialement Vincent Maurel et Luc Rémy pour m'avoir dirigé durant ces trois années. Merci à Luc de m'avoir appris un certains nombres de qualités scientifiques, que sont la patience et la persévérance. Un grand merci à Vincent pour sa relecture intensive du manuscrit en fin de thèse et les discussions quotidiennes que nous avons pu échanger concernant les différents essais à réaliser ou les résultats à exploiter. Notre collaboration aura permis d'approfondir mes compétences en modélisation et de les mettre au service des phénomènes métallurgiques identifiés.

Je voudrais également remercier ceux qui m'ont aidé et encouragé, ce qui a rendu cette étude possible. Un grand merci à Alain Köster pour avoir mis à ma disposition un parc de machines d'essai de qualité et m'avoir appris les "trucs et astuces" indispensables à la réalisation d'essais thermo-mécaniques complexes. Je remercie par la même les ingénieurs d'études CNRS Steve, Matthieu et David pour m'avoir épaulé au cours de la réalisation des différents essais décrits dans ce manuscrit. Leur aide m'a été précieuse.

Je remercie aussi Loïc Naze pour son savoir-faire et son expertise aussi bien en cristallographie que pour l'analyse fine d'échantillons MET.

Je n'oublie pas bien sûr Frank N'Guyen avec qui j'ai passé de nombreuses heures à mettre au point un programme d'analyse d'images, qui m'aura permis de constituer rapidement et de manière fiable la base de données matériaux utilisée dans ce manuscrit. Notre collaboration m'aura permis de faire des progrès considérables dans la maîtrise d'outils numériques et mathématiques.

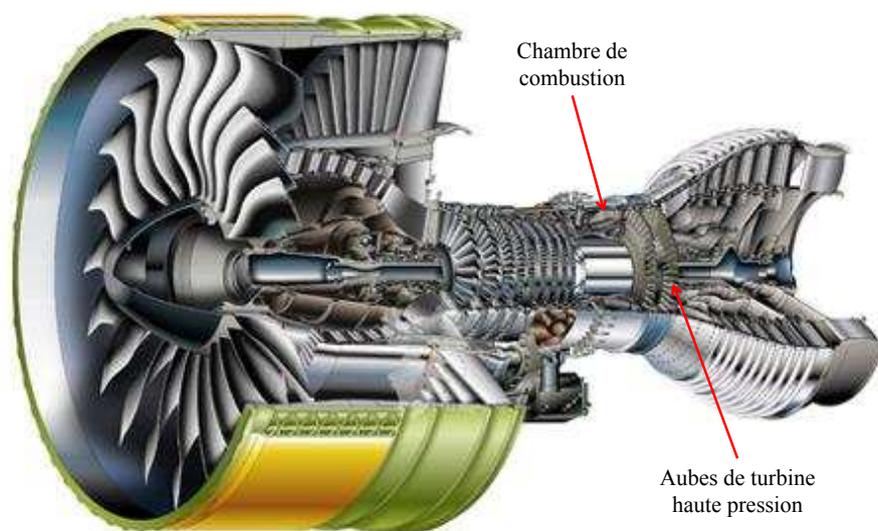
Je tiens aussi à remercier les thésards et permanents du Centre des Matériaux avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois années passées et qui auront rendu ce passage des plus agréables.

Je tiens enfin à remercier mes proches qui m'ont soutenu dans cette démarche de recherche qui me tient à coeur depuis plusieurs années maintenant et qui trouve son aboutissement dans ce manuscrit.



# Introduction

La part croissante du prix des hydrocarbures dans le coût du transport ainsi que la prise de conscience de plus en plus forte de l'importance de la sauvegarde de notre environnement a fait de l'efficacité énergétique le leitmotiv de ce début de XXI<sup>ème</sup> siècle. C'est pour répondre à ces enjeux que SNECMA a entamé depuis plusieurs années une démarche d'amélioration des performances de ses turbines aéronautiques. L'un des moyens les plus efficaces pour améliorer les performances des turbines à combustion est d'augmenter la température des gaz de combustion. Aussi, ce sont les aubes de la turbine haute pression qui seront directement exposées à ces gaz de plus en plus chauds, figure 1.



Source: Safran.com

FIGURE 1 – Vue éclatée d'un moteur aéronautique SNECMA

Augmenter la température de fonctionnement de ces pièces nécessite des matériaux dont les propriétés mécaniques ne sont pas altérées par ces températures élevées. De très nombreuses avancées ont été réalisées en remplaçant les polycristaux de nickel ou de cobalt par des monocristaux à base de nickel. La solidification dirigée de ces monocristaux permet d'obtenir des pièces de structure composées d'un seul grain (les joints de grains sont supprimés) et dont la direction principale coïncide avec l'orientation [100] de ce grain. Ceci permet d'améliorer la résistance à la fatigue et au fluage à haute température des aubes [1, 2]. Néanmoins, la température en sortie de chambre de combustion est proche des 1500°C,

température bien supérieure à la température de fusion de ces superalliages monocristallins ( $\sim 1300^\circ\text{C}$ ). C'est pourquoi un réseau complexe de canaux est pratiqué à l'intérieur de l'aube pour y faire circuler de l'air froid ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) permettant de refroidir l'aube. Ce réseau est bien souvent débouchant en surface de l'aube grâce à une série de perçages permettant la formation d'une pellicule d'air froid en surface, isolant le superalliage des gaz chauds [3]. C'est à ce prix que la température "vue" par l'aube est maintenue inférieure à la température de fusion du superalliage.

Tous ces efforts permettent de garantir l'intégrité structurale de la pièce, mais n'empêchent en rien sa dégradation progressive, qui dans le cas d'une aube aéronautique provient de différents types de sollicitations :

- les phases de décollage, vol et atterrissage de l'avion soumettent les aubes à des contraintes d'origine thermique. La sévérité des contraintes est amplifiée par leur nature cyclique ;
- les aubes mobiles sont soumises durant la phase de vol à une accélération centrifuge introduisant une composante de fluage à haute température ;
- l'environnement du moteur est agressif pour les aubes. Au-dessus de  $900^\circ\text{C}$ , l'action conjointe de l'oxygène et des températures élevées va entraîner l'oxydation des matériaux. En-dessous de cette température, les gaz issus de la combustion vont réagir avec les oxydes formés en surface du superalliage et entraîner sa corrosion.

Ainsi le développement des superalliages a assuré une bonne prise en charge des sollicitations thermo-mécaniques en service des aubes, mais ceci est indissociable des avancées réalisées sur les revêtements permettant de les protéger des attaques de l'environnement de travail auquel ils sont particulièrement sensibles. Les revêtements sont déposés à la surface du superalliage en une couche fine ( $\sim 50\text{-}100\ \mu\text{m}$ ) au moyen de différents procédés. Ils représentent donc une surépaisseur de matière qui sera sacrifiée par oxydation et protège le superalliage des attaques directes de l'environnement. Le revêtement est optimisé pour résister aux attaques de l'environnement de travail, i.e. pour résister à la corrosion et/ou à l'oxydation. Pour protéger durablement le système complet, ces revêtements forment en surface des couches d'oxydes. Plus cette couche sera dense, adhérente et auto-réparatrice, et plus la protection sera efficace.

Dans cette étude nous nous focaliserons sur l'oxydation sèche, c'est-à-dire pour des sollicitations thermiques supérieures à  $900^\circ\text{C}$  réalisées sous air, des revêtements aluminiformes : la couche d'oxyde formée en surface est une couche d'alumine. Les revêtements aluminiformes présentant les meilleures performances sont les aluminures de nickel, caractérisés par une composition élevée en aluminium.

Ce type de revêtement est rarement utilisé tel quel dans l'industrie, mais plutôt comme sous-couche, ou couche d'accroche pour une barrière thermique. Une des barrières thermiques communément utilisée est constituée d'une couche d'épaisseur  $\sim 125\text{-}150\ \mu\text{m}$  de zircono yttrique déposée par dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons (EB-PVD). La faible conductivité thermique de la céramique protège le système en isolant le superalliage des températures élevées des gaz de combustion. La couche d'alumine formée par le revêtement induit une excellente adhérence de cette couche céramique. Cette couche de céramique ne fait pas partie de cette étude, nous désignerons dans la suite par revêtement l'aluminure de nickel objet de cette étude et étudié tel quel après dépôt.

L'aluminure qui fait l'objet de cette étude est le revêtement NiAlPt, la couche déposée est essentiellement formée du composé intermétallique NiAl, auquel on ajoute en solution

solide du platine, réputé améliorer ses performances en oxydation. Une vue en coupe est présentée figure 2 [4–6].

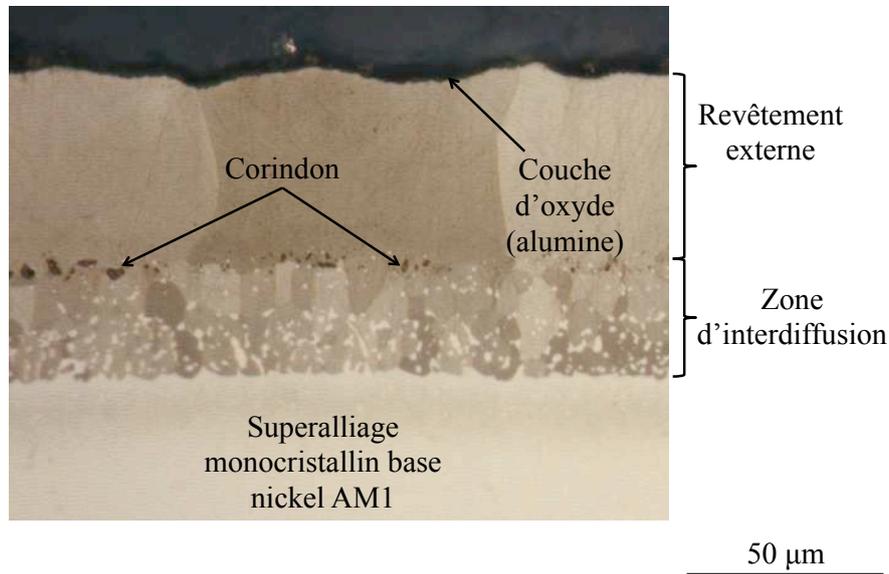


FIGURE 2 – Présentation du revêtement initial en coupe (microscopie optique)

Nous distinguons le revêtement externe de la zone d'interdiffusion obtenue par diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage, et inversement du nickel du superalliage vers le revêtement. La surface du substrat avant revêtement est repérée par les résidus de sablage (particules de corindon). C'est à la surface de ce revêtement que se développera une couche d'alumine protectrice.

L'objectif de cette étude est d'être en mesure d'évaluer la durée de vie de ce revêtement NiAlPt et de proposer des critères de ruine pour des conditions de sollicitations thermo-mécaniques proches de celles vues en service.

**Estimation de la durée de vie : les courbes de gain de masse** La fonctionnalité principale du revêtement est de développer une couche d'oxyde d'alumine adhérente et protectrice à haute température. Pour évaluer l'efficacité de l'oxyde formé par le revêtement, l'étude thermogravimétrique d'échantillons soumis à un vieillissement isotherme ou de cyclage thermique est communément utilisée. L'échantillon est pesé au cours du vieillissement soit en sortant l'échantillon du four pour effectuer la pesée, soit en enregistrant de manière continue l'évolution de la masse au moyen d'une thermobalance [7]. Ainsi l'échantillon gagnera de la masse s'il forme une couche d'oxyde à sa surface, le gain de masse provenant de l'incorporation des atomes d'oxygènes de l'atmosphère dans la couche d'oxyde. A contrario, l'échantillon perdra de la masse lors de l'écaillage de la couche d'oxyde, la perte de masse provenant de la perte des atomes métalliques sous forme d'oxyde se séparant de la surface de l'échantillon. L'écaillage de l'oxyde résulte de la combinaison de plusieurs phénomènes. La mauvaise adhérence de l'oxyde provoquée par la ségrégation à l'interface métal / oxyde d'éléments d'alliages ou de pores peut entraîner un

écaillage important. Les déformations de croissances, associées à la formation de l'oxyde, et les contraintes d'origine thermique lors du refroidissement, liées à la différence de coefficients de dilatation thermique entre les couches, contribuent elles aussi à l'écaillage de l'oxyde. Ce test simple consistant à mesurer la variation de masse d'un échantillon nous renseigne sur les cinétiques de croissance des oxydes formés par le revêtement mais aussi sur l'adhérence de ceux-ci. Dans le cas de revêtements développant une couche d'oxyde dont la composition reste la même tout au long de son utilisation, la littérature nous donne un aperçu schématique des courbes de gain de masse obtenues en condition de cyclage thermique, figure 3 [8, 9].

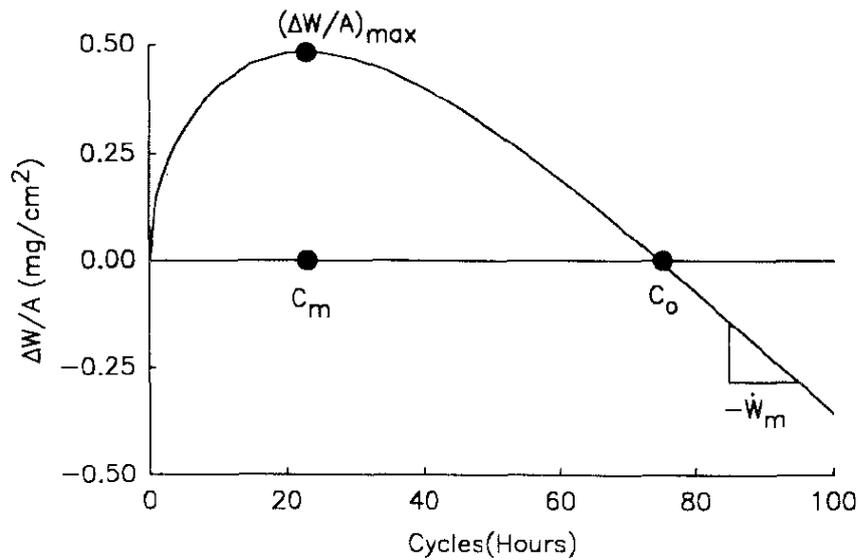


FIGURE 3 – Courbe de gain de masse schématique obtenue pour un revêtement développant le même oxyde tout au long de son utilisation [8]

Au début de l'oxydation cyclique, la masse de l'échantillon augmente grâce à une vitesse d'oxydation élevée et un taux d'écaillage de l'oxyde formé faible. Lorsque les deux phénomènes se compensent, la courbe atteint un maximum de gain de masse. C'est ensuite l'écaillage de l'oxyde en surface qui prend le pas sur la formation de l'oxyde et conduit à la perte de masse de l'échantillon, qui passé un certains temps devient même négative, indiquant la disparition progressive du revêtement déposé. Lowell et al. [8] définissent trois variables importantes pour la durée de vie du revêtement étudié :  $C_m$ , le nombre de cycles nécessaires pour atteindre le maximum de la courbe de gain de masse,  $C_0$  le nombre de cycles nécessaires pour atteindre un gain de masse nul, et enfin  $\dot{W}_m$  la vitesse de consommation du revêtement, qui est supposée constante dans la plupart des cas.

Les courbes de gain de masse obtenues en conditions isothermes sont plus simples. En général, elles ne présentent qu'une phase de gain de masse, l'absence de transitoires thermiques limitant fortement les écaillages d'oxydes, et donc la perte de masse. Pour ces essais où seule la formation d'oxydes impacte la prise de masse de l'échantillon les modèles les plus simples relient la prise de masse de l'échantillon au temps passé à haute température par la relation 1 :

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = k_p * t_{HT} \quad (1)$$

où  $t_{HT}$  est le temps cumulé à haute température et  $k_p$  est appelée constante d'oxydation parabolique [8]. Cette constante est fonction de la température mais aussi de la nature de l'oxyde en croissance. Il a été ainsi possible de déterminer à travers l'évolution de  $k_p$  les différents types d'oxydes d'alumine formés sur un substrat NiAl à haute température. En effet, certains auteurs [10] ont montré que la couche d'oxyde initiale était formée des phases  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des alumines de transition qui ont des cinétiques de croissances beaucoup plus élevées que l'alumine  $\alpha$ . La phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme après plusieurs heures passées à haute température. Brumm et al. [11] ont fait le lien entre la décomposition de ces phases métastables d'alumine en la phase stable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'évolution de  $k_p$ , figure 4.

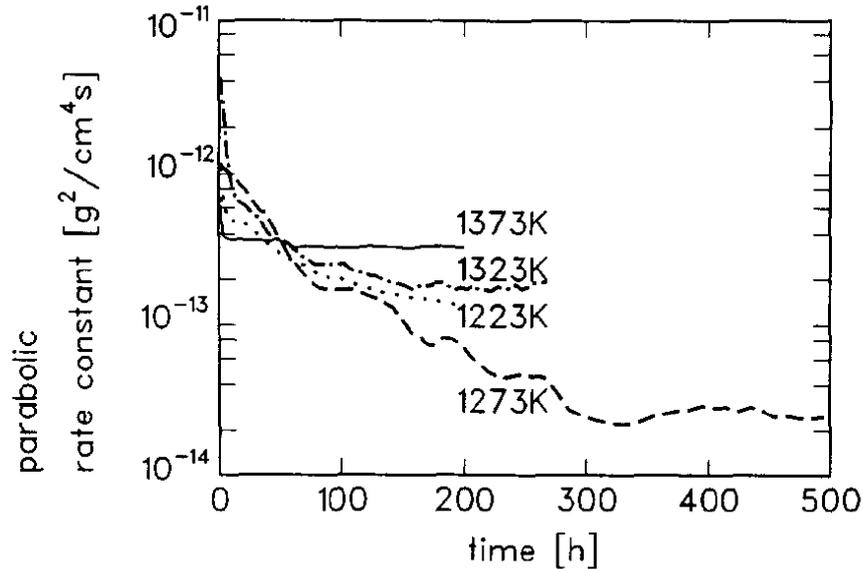


FIGURE 4 – Evolution de la valeur de  $k_p$  mesurée au cours de l'oxydation isotherme de NiAl pour différentes températures [11]

Ils montrent ainsi que la valeur de  $k_p$  obtenue initialement est élevée à cause des phases transitoires de l'alumine, et que cette valeur diminue au cours de la transformation de phase pour se stabiliser lorsque l'oxyde en surface est entièrement de l'alumine  $\alpha$ . Cette analyse isotherme des courbes de gain de masse permet de mieux appréhender ce qui se passe durant la phase de gain de masse des courbes obtenues en condition de cyclage thermique, phase durant laquelle l'écaillage de l'oxyde peut être négligée. Le cyclage thermique permet donc d'appréhender la cinétique d'oxydation du revêtement pendant la phase de gain de masse, mais aussi nous renseigne sur l'adhérence des oxydes. C'est notamment en utilisant ces courbes de gain de masse obtenues en condition de cyclage thermique que l'effet des éléments d'alliage sur l'adhérence des oxydes a été étudié. Smialek [12] a ainsi mis en évidence l'effet néfaste du soufre sur l'adhérence de l'oxyde pour un superalliage monocristallin base nickel, figure 5.

Cette figure montre que plus la teneur en soufre du substrat est élevée, plus la phase de gain de masse est courte et plus vite on atteint la phase de consommation du revêtement.

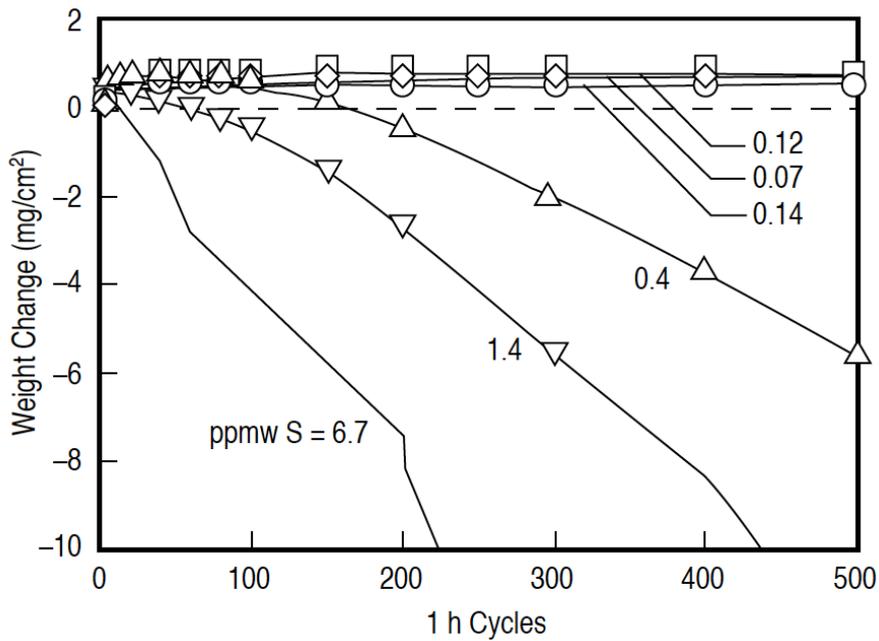


FIGURE 5 – Influence de la composition en soufre du substrat PWA 1480 sur sa durée de vie en cyclage thermique [12]

A contrario, certains auteurs ont montré l'effet bénéfique de l'Hf [13–16], du Dy [17–19], du Zr [12, 14–16], de l'Y [12, 14–16] et du Pt [14, 20–22] sur l'adhérence de l'oxyde.

A partir de ces courbes de gain de masse nous pouvons définir différents critères de durée de vie. La durée de vie peut être définie comme le nombre de cycle nécessaire pour atteindre le maximum de gain de masse,  $C_m$ , ou encore pour atteindre un gain de masse nul,  $C_0$ . Dans notre cas, pour nous conformer aux pratiques de SNECMA, la durée de vie est définie comme le nombre de cycles nécessaires pour atteindre un niveau de perte de masse donnée,  $\Delta M$ . Compte tenu de l'importance de ces courbes dans l'estimation de la durée de vie des revêtements, un certain nombre de modèles sont accessibles dans la littérature et permettent de simuler la courbe de gain de masse d'un revêtement pour certaines conditions thermiques. Nous présentons par la suite les approches principales.

**Modèle de perte d'aluminium** Ce type de modèle est basé sur la prédiction de la concentration en aluminium dans le revêtement. Certains auteurs [10] ont montré que la formation des oxydes  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$  sur un revêtement  $\text{NiAl}$  en cyclage thermique était associée à une consommation du revêtement beaucoup plus élevée que lorsque l'oxyde formé était de l'alumine et donc à une diminution drastique de la durée de vie du revêtement. Ils ont donc défini la durée de vie de leur revêtement comme étant le temps nécessaire à l'apparition d'oxydes  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [23]. Nesbitt et al. [23, 24] font le lien entre l'apparition de cet oxyde et la concentration en aluminium du revêtement. Au cours du temps passé à haute température, la phase  $\beta$ - $\text{NiAl}$  riche en aluminium favorise la formation d'une couche d'alumine protectrice et adhérente. Mais la croissance de cette couche ainsi que les écaillages successifs entraîne une consommation d'Al, et une diminution de sa concentration dans la phase  $\beta$ , entraînant la formation de phase  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$ , moins riche en Al. L'apparition de cette phase  $\gamma'$  ralentit le transfert des atomes d'Al vers la surface

pour former une couche d'alumine protectrice, ce qui entraîne la formation de l'oxyde  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  nécessitant moins d'Al mais moins adhérent que l'alumine. Nesbitt définit donc une concentration critique d'Al dans le revêtement en-dessous de laquelle l'alumine est remplacée par  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , ce qui marque la fin de vie du revêtement. La durée de vie est donc obtenue en calculant le temps nécessaire à atteindre ce niveau critique d'Al. Le modèle est simple, car partant d'un réservoir initial d'aluminium, lié à la géométrie de l'échantillon, il est possible de savoir la quantité d'Al qu'il faut perdre pour atteindre le niveau critique. En utilisant ensuite les courbes de gain de masse obtenues sur cet échantillon et le coefficient  $\dot{W}_m$  (figure 2.52), on estime la perte d'Al par unité de temps et donc la durée nécessaire pour atteindre le niveau critique d'Al, ce qui permet d'estimer la durée de vie. Cette méthode a été utilisée sur des échantillons massifs NiAlZr oxydés cycliquement, dont la durée de vie a été simulée avec plus ou moins de réussite [24, 25].

**Modèle COSP (Cyclic Oxidation Spalling Program)** Ce modèle, développé par Lowell et al. [8], estime la durée de vie du revêtement en utilisant comme précédemment un critère basé sur l'apparition de l'oxyde  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , et donc un critère en concentration limite d'Al. Mais, à la différence du modèle précédent, la consommation d'Al est calculée en modélisant finement la croissance et l'écaillage de l'oxyde. Ce modèle fait l'hypothèse que la croissance de l'oxyde suit une loi parabolique, dont le coefficient  $k_p$  est constant durant l'essai de cyclage thermique et est calculé à partir de courbes de gain de masse isothermes. D'autre part, l'écaillage est vu comme une fonction de l'épaisseur d'oxyde au moment de la phase de refroidissement uniquement. Ce modèle nécessite trois paramètres, la constante de croissance parabolique  $k_p$ , la constante de masse écaillée par cycle  $Q_0$  et la quantité de métal consommée par unité de temps  $\dot{W}_m$ , également supposée constante. Le modèle permet de calculer à chaque cycle les quantités d'oxyde formé, d'Al consommé et d'oxyde écaillé. Lowell et al. [8] ont appliqué ce modèle à des alliages formant différents oxydes et ont montré qu'ils pouvaient simuler de manière satisfaisante les courbes de gain de masse de ces alliages. Néanmoins, ils montrent que l'erreur de modélisation devient très importante lorsque la fréquence de cyclage augmente : le modèle reste donc prédictif pour les cas proche de l'isotherme, où l'écaillage de l'oxyde reste faible.

Plus récemment, ce modèle COSP a été enrichi par les travaux de Poquillon et Monceau [9, 26, 27].

Ces modèles sont simples à mettre en oeuvre, mais ont souvent été évalués sur des matériaux modèles et massifs. Ceci a pour conséquence de localiser la transformation de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$  en surface des échantillons et pas dans l'épaisseur du revêtement comme ce qui est observé sur les pièces revêtues. Le fait de travailler sur des matériaux modèles supprime aussi le phénomène de rumpling, comme l'ont montré Tolpygo et al. [4], ce qui supprime l'impact de l'évolution de la rugosité de surface sur la durée de vie du revêtement. D'autre part, pour les modèles qui prennent en compte l'écaillage, la mesure du paramètre  $Q_0$  peut être difficile voir impossible à cause d'un écaillage insuffisant de l'oxyde. Ceci conduit à une diminution de la qualité de prédiction du modèle COSP lorsque la fréquence de cyclage augmente, et que la quantité d'oxyde écaillée par cycle est faible. Finalement, et c'est là peut-être un problème partagé par tous les modèles tentant de modéliser la durée de vie des revêtements à partir de la variation de masse, il est impossible d'obtenir expérimentalement la courbe de gain de masse d'un échantillon en condition de cyclage thermo-mécanique. Ce sont des problèmes que nous tenterons d'aborder et de résoudre

dans cette étude. Nous présentons par la suite la stratégie d'étude adoptée.

**Stratégie d'étude** Comme nous venons de le montrer, nous basons l'estimation de la durée de vie du revêtement sur sa courbe de gain de masse. Un des problèmes de cette méthode est l'impossibilité d'accéder à cette courbe en condition thermo-mécanique. Nous avons donc choisi d'étudier l'évolution de la microstructure du revêtement et d'observer des grandeurs mesurables comme la rugosité de surface, la fraction surfacique de phase transformée dans le revêtement ou encore l'évolution de l'épaisseur de certaines couches, afin de corrélérer l'évolution microstructurale et la courbe de durée de vie. Nous avons obtenu l'évolution de ces indicateurs microstructuraux en fonction de la température maximale des cycles thermiques, de leur fréquence et de la contrainte appliquée au substrat.

Pour observer ces variables microstructurales, nous avons adopté une approche par couche qui permet de distinguer le superalliage, de la zone d'interdiffusion, du revêtement externe et de la couche d'oxyde. C'est à partir de cette échelle que nous avons défini un modèle unidirectionnel homogénéisant les évolutions microstructurales dans le revêtement. L'ambition de ce modèle est d'évaluer la durée de vie du revêtement en fonction des paramètres de chargement thermo-mécanique (température maximale, fréquence, contrainte substrat). Ce modèle s'appuie sur la description des flux de diffusion entre couches, tout en restant suffisamment macroscopique : l'influence des joints de grains sur la diffusion n'est pas pris en compte, tout comme la modélisation fine de la rugosité du revêtement par exemple, qui reste une entrée du modèle.

**Plan de thèse** Cette thèse est composée de 5 chapitres.

Dans le premier chapitre, les principales méthodes expérimentales ainsi que les échantillons utilisés seront présentés.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude et nous les comparerons avec la littérature. L'évolution de la rugosité du revêtement, les transformations microstructurales ayant lieu, ainsi que la croissance et l'adhérence de l'oxyde d'alumine seront documentées et analysées. Nous concluons ce chapitre en illustrant l'importance de l'évolution de la microstructure sur la durée de vie du revêtement. Ceci nous permettra d'isoler un certain nombre d'indicateurs microstructuraux dont la modélisation de leur évolution nous permettra de remonter aux différentes phases de la vie du revêtement, i.e. de la courbe de gain de masse de ce dernier.

Dans le troisième chapitre, nous détaillons la modélisation de l'évolution de la microstructure de la couche  $\beta$ -IDZ, liée à l'interdiffusion avec le superalliage. Cet indicateur permet de nous repérer au cours de la phase de gain de masse du revêtement.

Dans le chapitre quatre, nous modélisons l'évolution de la fraction surfacique de revêtement externe transformée, ce qui nous permet de nous repérer au cours de la phase de perte de masse du revêtement.

Enfin, dans le chapitre 5, nous proposons une synthèse et les adaptations nécessaires de ces modèles afin d'obtenir la durée de vie à l'aide d'un post-processeur Zébulon utilisable sur un calcul de structure pour des conditions complexes de fatigue thermo-mécanique.

# Chapitre 1

## Méthodologie expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à décrire les différentes méthodes expérimentales utilisées pour caractériser l'endommagement du revêtement étudié.

### 1.1 Matériaux étudiés

Le revêtement NiAlPt, objet de cette étude, est déposé sur un substrat constitué du superalliage monocristallin AM1 bas soufre utilisé à l'heure actuelle par SNECMA pour les aubes fonctionnant à haute température. Sa composition en éléments d'alliage est donnée dans le tableau 1.1.

	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	C	Fe	S	Ni
Min	6	7	1.8	5	7.5	5.1	1				Bal.
Max	7	8	2.2	6	8.5	5.5	1.4	0.01	0.2	0.2 ppm	Bal.

TABLE 1.1 – Composition de l'AM1 bas soufre (wt%) [28]

Contrairement à l'AM1 standard, l'AM1 bas soufre subit une double fusion visant à réduire le taux de soufre en solution solide. Cette étape a été ajoutée afin de s'affranchir de l'effet néfaste du soufre sur l'adhérence du système barrière thermique [29, 30].

Le revêtement, quant à lui, est un composé intermétallique NiAl avec en solution solide du platine, qui confère au revêtement une meilleure adhérence au substrat, une meilleure tenue en température et donc une meilleure résistance à l'oxydation [31–33].

Le revêtement objet de cette étude est obtenu en suivant le procédé de déposition standard SNECMA : les éprouvettes à tester subissent la même gamme d'élaboration que les pièces moteurs. Les différentes étapes de cette gamme d'élaboration sont :

- électrodéposition du Pt ( $6 - 8\mu m$ );
- rinçage et étuvage des pièces;
- traitement thermique de diffusion sous vide à  $1050^{\circ}C$ ;
- traitement thermique APVS (Aluminizing Phase Vapor Snecma) à  $1100^{\circ}C$ .

Après ces différentes étapes, nous obtenons un revêtement externe homogène, constituée de la phase  $\beta$ -NiAl, d'une épaisseur d'environ  $50\mu m$  et formée d'un grain dans l'épaisseur, figure 2. La composition chimique initiale de ce revêtement externe est donnée tableau 1.2. Sous cette couche, une zone d'interdiffusion (IDZ : InterDiffusion Zone) se forme entre le substrat et le revêtement externe. L'épaisseur de cette couche dépend

des conditions de dépôt et des coefficients d'interdiffusion des éléments en présence, ici Ni et Al principalement.

Elements	Al	Ni	Pt	Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti
at (%)	35.8	39.9	12.6	4.5	3.4	0	0	0.3	0.7

TABLE 1.2 – Composition initiale du revêtement NiAlPt (at%) (résultats microsonde, 20kV, faisceau défocalisé)

Après avoir présenté les matériaux et procédés impliqués dans cette étude, voyons à présent les moyens de tests mis en oeuvre pour le caractériser en conditions de chargement thermo-mécanique.

## 1.2 Cyclage thermique

Lorsque l'on s'intéresse aux revêtements pour protection contre les hautes températures, et plus particulièrement à leur endommagement, l'oxydation cyclique est un moyen simple à mettre en oeuvre permettant de faire vieillir ces revêtements dans des conditions assez proches de leurs conditions d'utilisation. Ces tests présentent des phases durant lesquelles les échantillons sont maintenus à des températures élevées, alternées avec des phases de chauffage et de refroidissement à basse température. L'essai peut ainsi être interrompu sans modifier le chargement thermique ce qui permet d'effectuer des mesures et des prélèvements donnant accès à l'évolution temporelle de certains paramètres. Parmi ces paramètres, le gain de masse est l'un des plus représentatifs de la durée de vie du revêtement et fait figure de standard, notamment industriel.

### 1.2.1 Gain de masse

Le gain de masse ou Net Mass Gain (NMG) consiste à mesurer la masse d'un échantillon revêtu lors des phases basse température des cycles thermiques après avoir tapoté l'éprouvette pour en décrocher les oxydes les moins adhérents. Ceci permet d'obtenir les cinétiques d'oxydation du revêtement, c'est-à-dire d'estimer la vitesse de croissance des oxydes formés ainsi que leur adhérence. Les éprouvettes d'oxydation utilisées pour cet essai sont présentées figure 1.1. La surface extérieure de ces éprouvettes est entièrement revêtue afin de ne mesurer que les cinétiques de croissance des oxydes formés sur ce revêtement.

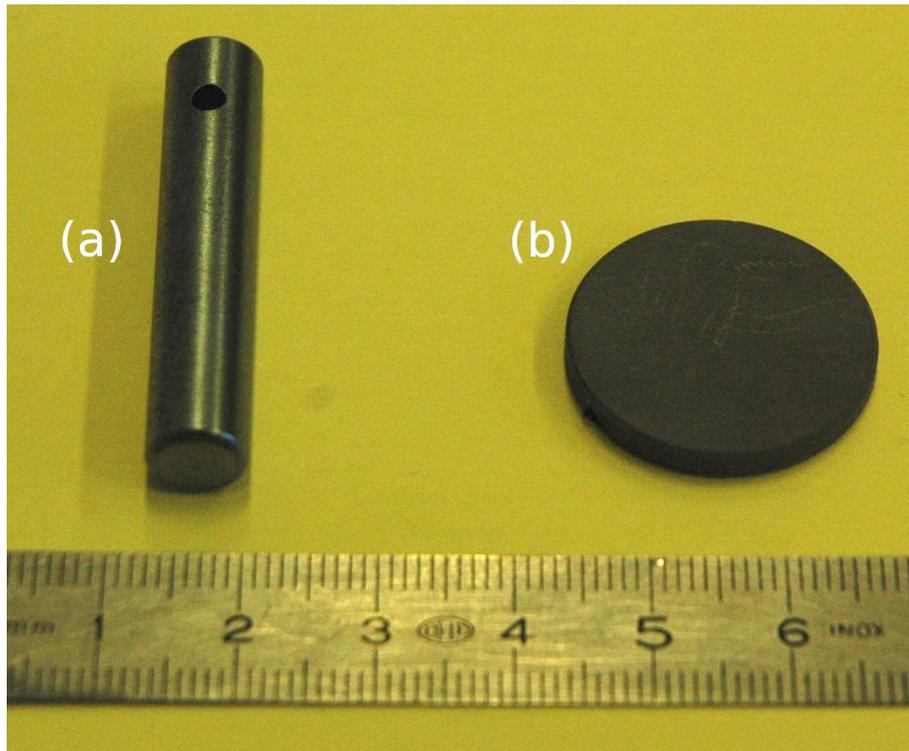


FIGURE 1.1 – Eprouvettes d’oxydation utilisées pour réaliser les essais de mesure de gain de masse : (a) barreau et (b) pion d’oxydation.

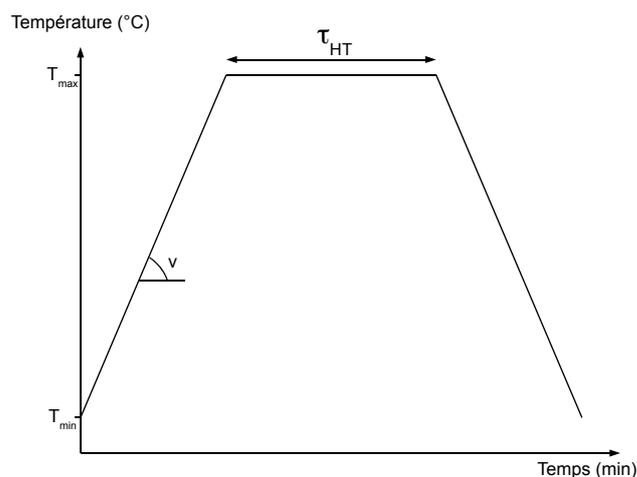
Ces essais permettent d’obtenir des courbes de gain de masse, qui présentent l’évolution de la masse de l’échantillon en fonction du nombre de cycles thermiques réalisés. C’est à partir de ces courbes qu’est définie la durée de vie des revêtements pour un critère de perte de masse fixé par l’utilisateur, et ce pour différents types de cycles thermiques. La précision de la mesure du gain de masse est de  $0.04 \text{ mg.cm}^{-2}$  pour les essais réalisés.

### 1.2.2 Paramètres du chargement thermique

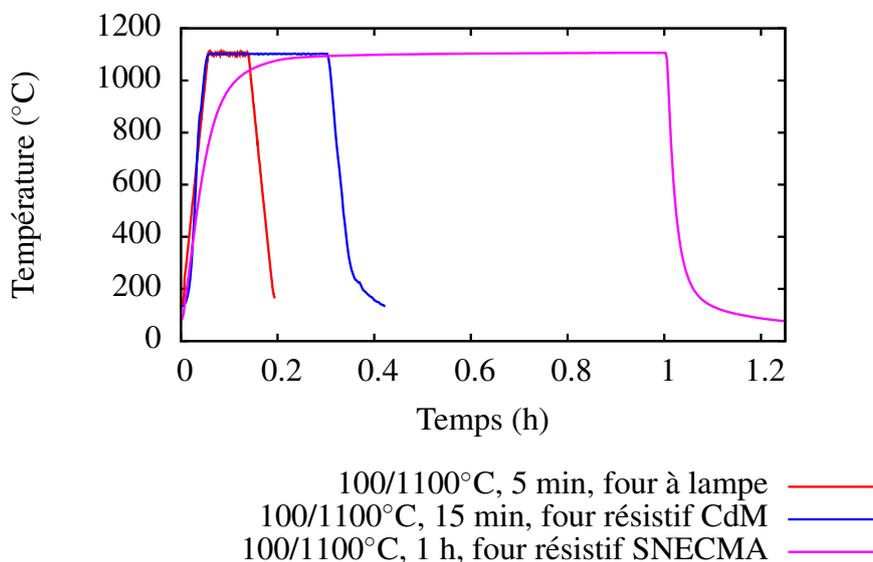
Les paramètres de l’essai de cyclage thermique sont :

- la température basse du cycle ( $T_{min}$ );
- la température haute du cycle ( $T_{max}$ );
- la durée du palier haute température ( $\tau_{HT}$ );
- la vitesse de chauffage et de refroidissement ( $v$ );

Ces paramètres sont schématisés figure 1.2(a).



(a) Paramètres représentatifs de l'oxydation cyclique



(b) Profils de température réels en cours d'essai

FIGURE 1.2 – L'oxydation cyclique : (a) cycle idéal et (b) cycles réels.

Pour réaliser les différents essais d'oxydation cyclique, deux types d'installations ont été utilisées. La première consiste en l'utilisation de fours résistifs portés à  $T_{max}$ , constituant la zone chaude. L'échantillon est fixé à un bras motorisé qui fait l'aller retour entre la zone chaude et la zone froide (l'extérieur du four). Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont contrôlées sur l'intervalle  $[T_{max} ; 600^{\circ}\text{C}]$ , sur lequel on impose  $v=5^{\circ}\text{C/s}$ . Le deuxième type d'installation consiste en l'utilisation de fours à lampes, qui condensent à l'aide de quatre miroirs elliptiques la lumière produite par quatre lampes sur la surface de l'éprouvette pour la chauffer [34]. La température de l'échantillon est contrôlée au moyen d'un thermocouple fixé dans la zone de travail. La vitesse de chauffage et de refroidissement est fixée à  $v=5^{\circ}\text{C/s}$  sur tout l'intervalle  $[T_{max} ; T_{min}]$ . Au refroidissement, c'est de

l'air sous pression envoyé sur l'éprouvette qui permet d'assurer le respect de la consigne. Nous présentons les cycles thermiques réels obtenus en cours d'essai figure 1.2(b).

Les échantillons utilisés sont des tubes de diamètre 11 ou 7 mm dont l'épaisseur de paroi de 1 mm permet de réduire au maximum l'inertie thermique de l'éprouvette. Pour ces géométries, nous avons vérifié sur des essais d'oxydation cyclique entre 100 et 1100°C, avec un temps de maintien de 15 min à 1100°C, que le choix de l'installation utilisée pour réaliser l'essai n'avait pas de conséquences significatives sur l'endommagement du revêtement, ni sur l'évolution de sa microstructure.

Compte tenu du nombre important d'essais réalisés, nous allons adopter la convention d'écriture suivante pour les décrire : nombre de cycles effectués, (température minimale du cycle / température maximale, temps de maintien). Par exemple, un échantillon cyclé 1000 fois entre 100 et 1100°C avec un temps de maintien d'une heure sera référencé : 1000 cycles, (100/1100°C, 1 h). Notons tout de même ici que pour le cas particulier de l'essai (100/1100°C, 1 h), nous indiquerons abusivement un temps de maintien de une heure, qui est plus proche en réalité de 50 min à la température de 1100°C. Ceci n'est pas le cas pour les essais (100/1150°C, 1 h) ou (100/1175°C, 1 h) pour lesquels la durée de maintien est bien de une heure à la température maximale. Quel que soit l'essai, c'est bien le temps effectivement passé à la température maximale qui est pris en compte dans le dépouillement des essais.

Grâce aux divers équipements décrits précédemment, nous avons testé l'influence de certains paramètres de cyclage sur l'endommagement du revêtement. Les différents essais réalisés sont résumés dans le tableau 1.3.

<b>Essai</b>	<b>Type de four</b>	$T_{min}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	$\tau_{HT}$	$N_{cycles}$
<b>100/1100°C 5 min<sup>a</sup></b>	Lampe	100	1100	5 min	500-5000
<b>1000/1100°C 5 min<sup>a</sup></b>	Lampe	1000	1100	5 min	2000-3000
<b>100/1100°C 15 min</b>	Lampe	100	1100	15 min	250-4000
<b>100/1100°C 15 min</b>	Résistif	100	1100	15 min	250-5000
<b>100/1100°C 1 h</b>	Résistif	100	1100	50 min	100-4000
<b>100/1150°C 1 h</b>	Résistif	100	1150	1 h	100-600
<b>100/1175°C 1 h</b>	Résistif	100	1175	1 h	50-400

a. Essais réalisés dans le cadre de la thèse de M.Harvey

TABLE 1.3 – Caractéristique des essais de cyclage thermique réalisés

## 1.3 Fatigue Mécano-Thermique (FMT)

### 1.3.1 Géométries des éprouvettes utilisées

Le cyclage thermique est une première approche de l'endommagement que subit le revêtement lors de son utilisation en service. Mais bien souvent les pièces de structure des turbines sont soumises à des chargements de type thermo-mécaniques complexes dont il convient d'étudier l'impact sur la durée de vie de leur revêtement protecteur. C'est pourquoi au cours de cette étude, différents types de cycles thermo-mécaniques ont été utilisés. Ces essais ont été réalisés en utilisant un four à lampe, permettant d'imposer la consigne en température de l'essai, fixé au bâti d'une machine d'essai mécanique Instron à vis de capacité 100 kN imposant quant à elle les sollicitations mécaniques à l'éprouvette. Différents types d'éprouvettes ont été utilisées au cours de ces essais. Les plans des éprouvettes utilisées sont regroupés dans l'annexe A. Nous distinguerons les éprouvettes standards des éprouvettes miniatures.

#### Eprouvettes standards

Les éprouvettes standards ont une longueur de zone utile supérieure à 1.5 cm et ont une longueur totale comprise entre 8 et 10 cm. Des éprouvettes tubulaires de diamètre 8 ou 11 mm, 1 mm d'épaisseur ont été utilisées pour réaliser les essais comportant des transitoires thermiques, afin de limiter l'inertie thermique de l'éprouvette. Ces éprouvettes seront référencées sous le nom TMF par la suite. Des éprouvettes cylindriques pleines ont quant à elles été utilisées pour les essais de type fluage (isotherme). Ces éprouvettes seront référencées sous le nom LCF par la suite. Les différentes éprouvettes utilisées au cours des essais FMT sont présentées figure 1.3.

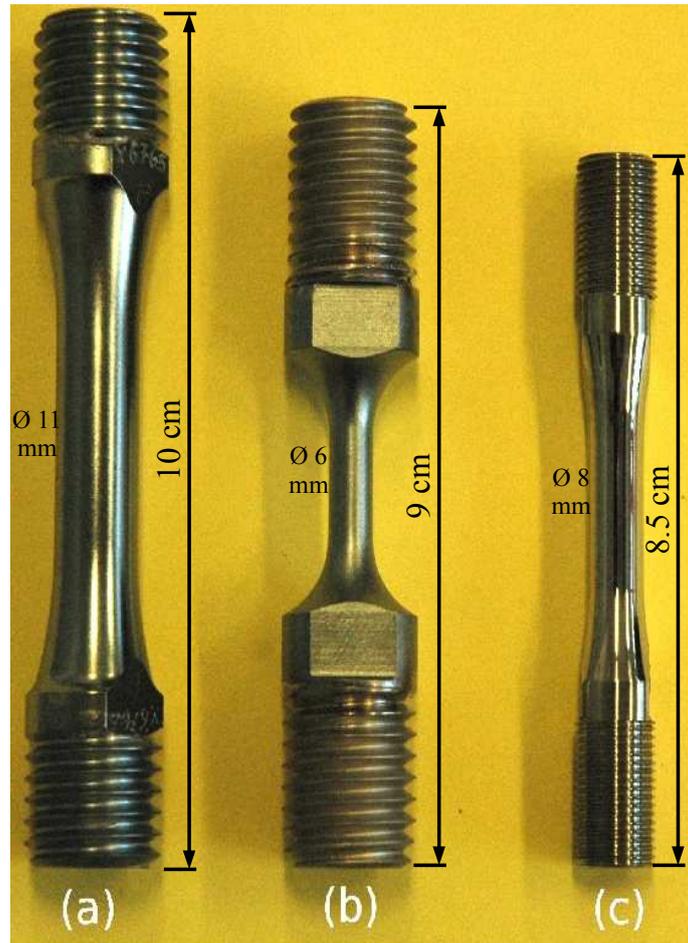


FIGURE 1.3 – Géométrie des éprouvettes d’essai mécanique utilisées dans cette étude : (a) éprouvette tubulaire TMF, (b) éprouvette cylindrique LCF et (c) éprouvette tubulaire TMF courte

Pour des raisons de limitations expérimentales, la température minimale et maximale des essais TMF est fixée à 100 et 1100°C respectivement. De même, les essais sont tous pilotés en charge. En effet, la viscosité du revêtement à haute température rend l’utilisation d’extensomètres à tiges d’alumine impossible, ces derniers glissant sur la surface, ce qui interdit un contrôle satisfaisant de ces essais en déformation.

### Eprouvettes miniatures

Les éprouvettes miniatures ont une longueur totale de 4 cm et leur géométrie est présentée figure 1.4.

Ces éprouvettes sont cylindriques, l’une ayant une section constante, l’autre ayant une section variable pour obtenir un gradient de contrainte dans le superalliage. La première géométrie sera référencée sous le nom de mini-LCF par la suite, et la seconde sous le nom de mini-diabolo. Ces éprouvettes sont suffisamment petites pour que leur inertie thermique

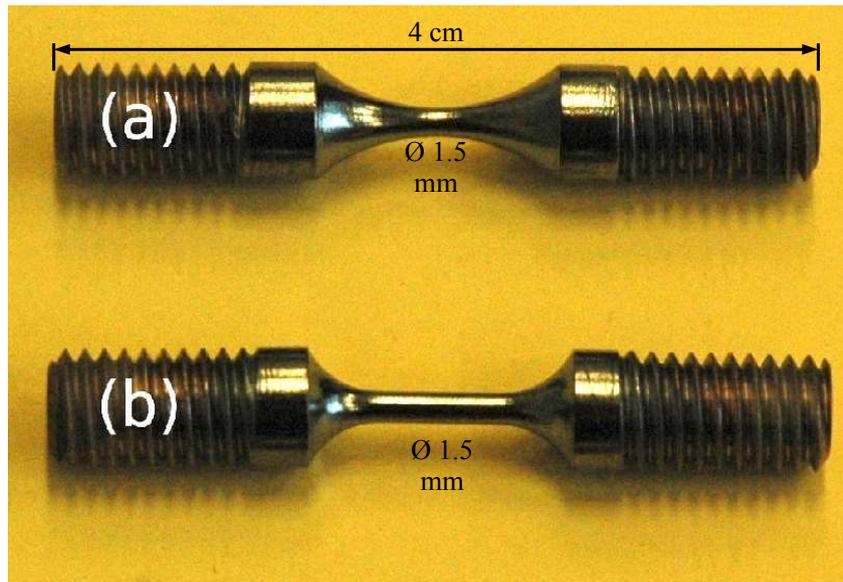


FIGURE 1.4 – Eprouvettes utilisées dans cette étude pour les essais mécaniques : (a) éprouvette cylindrique mini-diabolo et (b) mini-LCF.

dans la section des éprouvettes soit considérée comme négligeable.

Afin d'étudier l'endommagement du revêtement de la manière la plus complète possible, différents cycles thermo-mécaniques ont été imaginés et mis en oeuvre. Nous détaillons dans cette partie les raisons qui nous ont conduits à choisir ces cycles.

### 1.3.2 Chargements thermo-mécaniques appliqués

**Essais en-phase et hors-phase** Ces essais consistent à superposer au cycle thermique (100/1100°C, 5min) un cycle mécanique en contrainte ayant la même évolution temporelle que l'évolution de température. Pour les essais en-phase une contrainte de traction est appliquée lors du palier haute température, alors qu'elle est en compression pour les essais hors-phase. Ce cycle permet l'étude de l'influence de la superposition de contraintes à haute température sur le vieillissement du revêtement, figure 1.5.

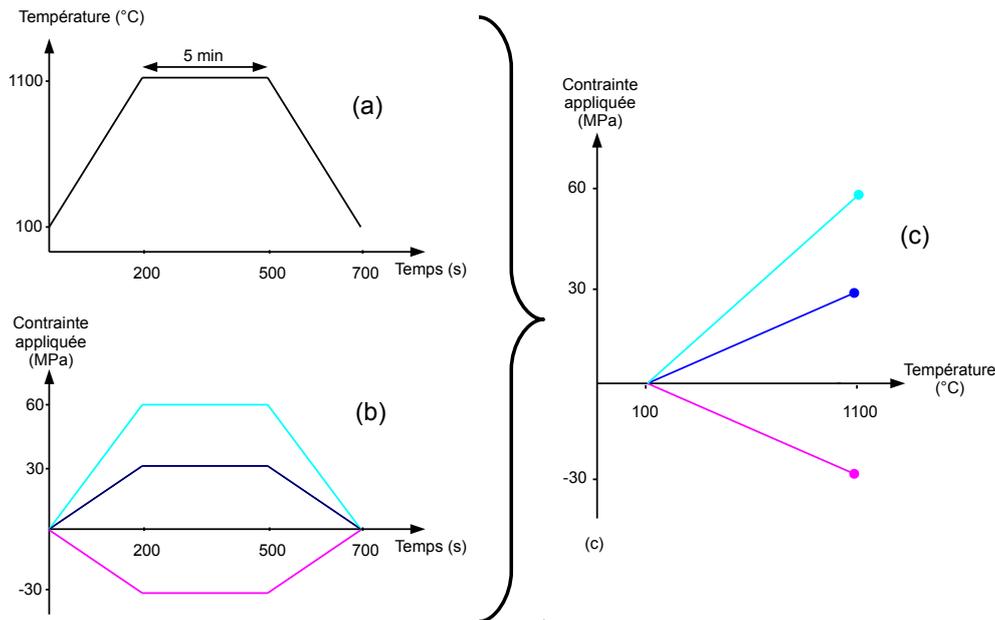


FIGURE 1.5 – Schémas (a) température/temps, (b) contrainte/temps et (c) contrainte/-température des cycles en-phase et hors-phase

Ces cycles seront référencés par la suite comme suit :  $(100/1100^{\circ}\text{C}, 5 \text{ min}, \sigma_{HT})$  où  $\sigma_{HT}$  est la contrainte appliquée à haute température, exprimée en MPa.

**Fluage isotherme** Cet essai permet de distinguer les effets liés au cyclage thermique de ceux dus à l'application de contraintes à haute température durant les paliers de maintien. Cet essai consiste en un vieillissement isotherme du revêtement, mais sous contrainte.

**Fatigue à basse température** Cet essai a pour but d'estimer l'influence de la plasticité basse température sur le vieillissement du revêtement. La partie thermique du cycle correspond au cycle thermique  $(100/1100^{\circ}\text{C}, 5 \text{ min})$ . Avant chaque cycle thermique une séquence de 50 cycles de fatigue mécanique est appliquée à basse température. Le cycle est présenté figure 1.6.

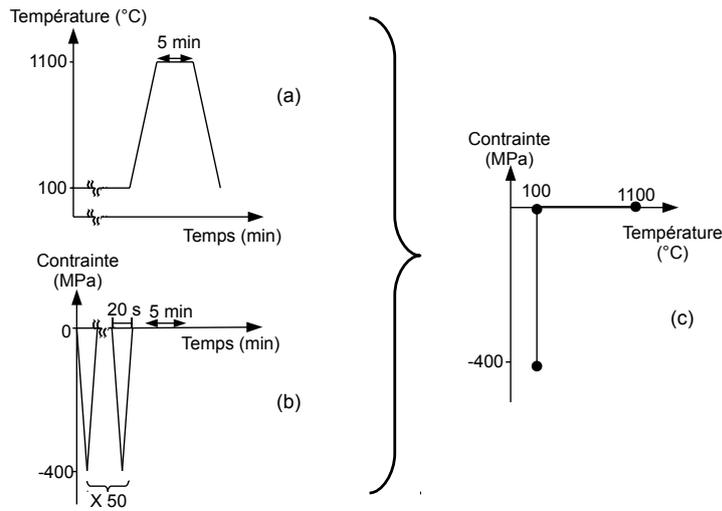


FIGURE 1.6 – Schémas (a) température/temps, (b) contrainte/temps et (c) contrainte/-température du cycle de fatigue à basse température

Ce cycle sera référencé par la suite comme suit : (100/1100°C, 5 min, RTF), pour Room Temperature Fatigue.

**TMF cycle triangle** Cet essai reprend le cycle en-phase avec un maintien à haute température en traction à 30 MPa, mais en ajoutant lors de la phase de refroidissement une phase de compression. Ce cycle permet d’observer, en plus de l’influence des contraintes de traction à haute température, l’influence de contraintes de compression pour des températures intermédiaires, ici 400°C figure 1.7.

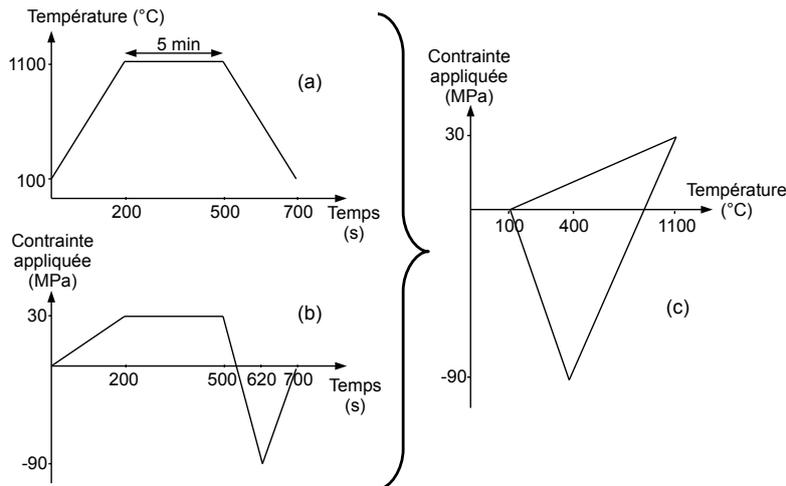


FIGURE 1.7 – Schémas (a) température/temps, (b) contrainte/temps et (c) contrainte/-température du cycle triangle

Ce cycle sera référencé par la suite comme suit : (100/1100°C, 5 min, TC), pour Triangle Cycle.

L'ensemble des essais TMF réalisés au cours de cette étude sont résumés dans le tableau 1.4.

Essai	Contrainte minimale (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	$N_{cycles}$	$t_{HT}$ (h)
(100/1100°C, 5 min, 30 MPa)	0	30	1000-2000	83-167
(100/1100°C, 5 min, 60 MPa)	0	60	750	62
(100/1100°C, 5 min, -30 MPa)	0	-30	1000	83
Fluage	30	30	1000	83
(100/1100°C, 5 min, RTF)	-400	0	1000	83
(100/1100°C, 5 min, TC)	-90	30	2000	167

TABLE 1.4 – Essais TMF réalisés à une température maximale de 1100°C

## 1.4 Essai d'écaillage

Les tests décrits jusqu'à présent visaient à approcher expérimentalement les conditions thermo-mécaniques imposées au revêtement au cours de son utilisation afin d'en apprécier le vieillissement global en fonction de différents paramètres de chargement. L'essai d'écaillage lui est utilisé pour tester l'adhérence de la couche d'oxyde qui se forme à la surface du revêtement lors de son oxydation à haute température. L'adhérence de l'oxyde est quantifiée en mesurant la fraction surfacique d'oxyde écaillée en fonction de la déformation imposée au revêtement à température ambiante [35]. Les éprouvettes utilisées au cours de cet essai sont cylindriques avec une section variable afin de générer un gradient de déformation. L'éprouvette est référencée par la suite sous la dénomination d'éprouvette diablo. La géométrie de l'éprouvette est présentée figure 1.8.

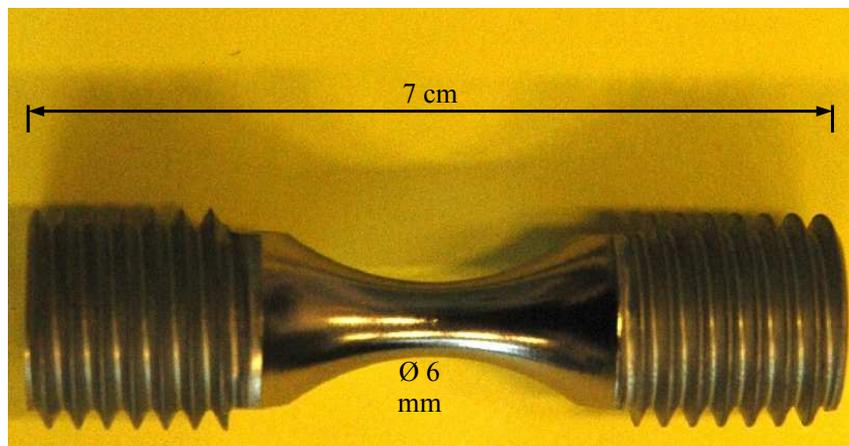


FIGURE 1.8 – Éprouvette diablo utilisée pour les essais d'écaillage

Le protocole est le suivant :

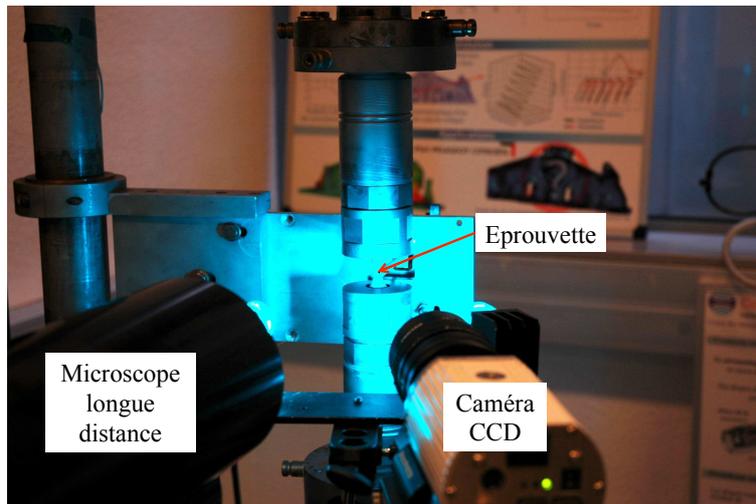
- l'éprouvette est pré-oxydée de manière isotherme ou anisotherme,
- l'éprouvette subit ensuite une compression monotone à température ambiante.

La compression se fait à température ambiante car la probabilité d'écaillage de la couche d'oxyde est alors maximale : c'est au cours du retour à la température ambiante que le désaccord dilatométrique entre le revêtement et la couche d'oxyde est le plus important [36]. En outre, à haute température la viscosité de la sous-couche ne permet plus l'écaillage de l'oxyde même pour des niveaux de déformations élevés ( $>1\%$ ) [36].

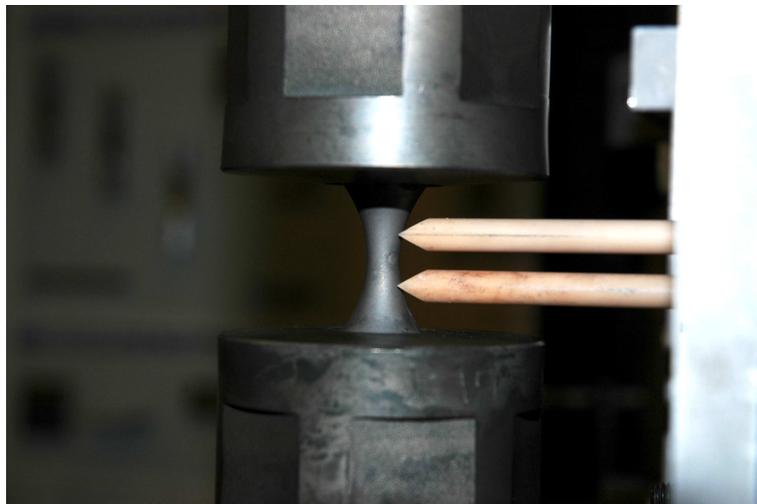
L'écaillage a été observé de manière globale, sur l'ensemble de la zone utile de l'éprouvette (surface de  $10 \times 7 \text{ mm}^2$ ), ce qui permet d'obtenir la fraction surfacique moyenne écaillée en fonction de la déformation appliquée. Dans la pratique, une caméra CCD filme la zone utile de l'éprouvette au cours de l'essai. Sur les images collectées, la méthode de corrélation d'images est utilisée pour identifier les niveaux de déformations locaux atteints. Le logiciel utilisé est CorreliQ4 développé au LMT Cachan [37]. La fraction d'oxyde

écaillée est mesurée à partir d'images MEB en mode rétrodiffusé. Une loi d'évolution de l'écaillage en fonction de la déformation mécanique appliquée est ainsi obtenue. Nous reviendrons sur la méthode de dépouillement de l'essai par la suite.

D'autre part, un microscope longue distance permet d'évaluer le champ de déformation et les niveaux d'écaillage locaux (surface analysée de  $3 \times 2 \text{ mm}^2$ ). Le dispositif expérimental est présenté figure 1.9.



(a) Présentation globale du dispositif expérimental



(b) Eprouvette et extensomètre

FIGURE 1.9 – Présentation du dispositif expérimental utilisé pour réaliser l'essai d'écaillage par compression monotone à température ambiante

Les essais d'écaillage réalisés au cours de cette étude sont résumés dans le tableau 1.5.

Essai	Pré-oxydation	Conditions de pré-oxydation
1	oxydation isotherme	40 h à 1100°C
2	oxydation isotherme	500 h à 1100°C
3	oxydation isotherme	1000 h à 1100°C
4	oxydation cyclique	480 cycles ( $\approx$ 40 h cumulées) 100/1100°C, 5min à 1100°C

TABLE 1.5 – Conditions d’essais d’écaillage réalisés au cours de cette étude

## 1.5 Protocole expérimental

Nous avons décrit précédemment les différents essais réalisés ainsi que la manière de les réaliser. Nous allons à présent décrire comment ces essais ont été analysés et quels paramètres microstructuraux ont été mesurés pour suivre l’endommagement du revêtement.

### 1.5.1 Etude en coupe des revêtements

Dans cette étude, la plupart des échantillons préparés pour des examens métallographiques l’ont été en coupe (sens transverse des éprouvettes). Les éprouvettes sont sectionnées au moyen d’une scie à fil diamant, qui permet de limiter les défauts liés à la découpe. Les échantillons sont ensuite enrobés dans des résines thermoformées. Pour les analyses proches de l’oxyde de croissance, un dépôt de nickel est appliqué sur celui-ci et l’échantillon est enrobé dans une résine conductrice. Pour faciliter l’observation en microscopie optique, l’échantillon est enrobé dans une résine non-conductrice et une attaque chimique est pratiquée pour révéler la structure interne du revêtement présentée figure 1.10. L’attaque chimique est réalisée en exposant la surface de l’échantillon pendant 5 secondes à une solution de Calling sans eau. L’échantillon est observé au microscope optique en utilisant un grossissement x50.

Afin de caractériser de manière quantitative l’endommagement du revêtement, différents paramètres microstructuraux ont été définis et observés à chaque fois qu’une coupe de revêtement était réalisée. Les paramètres retenus sont présentés et définis ci-après.

**Moyenne quadratique** La moyenne quadratique (Rq) ou le Root Mean Square (RMS) mesure l’amplitude avec laquelle varie la surface du revêtement autour de sa position moyenne de référence. Sa définition mathématique discrète est donnée par l’équation 1.1.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} * \sum_{k=0}^n y_k^2} \quad (1.1)$$

où  $y_n$  est l’altitude pour l’abscisse  $x_n$  de la surface et  $n$  représente le nombre de point discrétisant le profil de la surface.

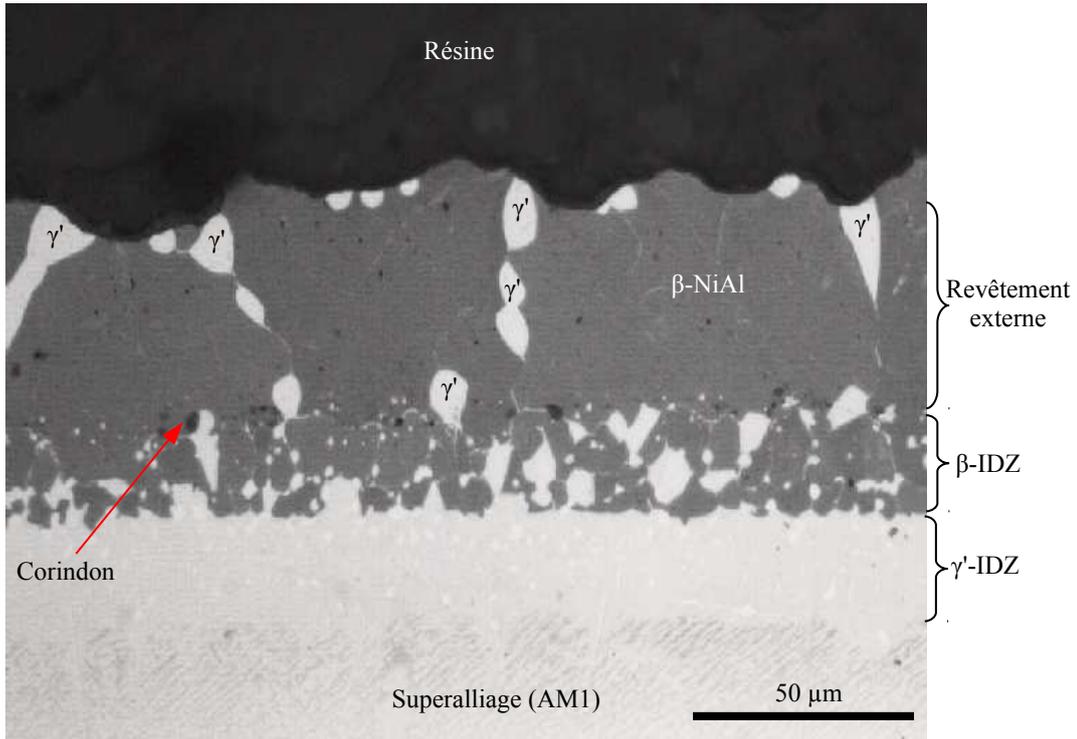


FIGURE 1.10 – Vue en coupe du revêtement après attaque chimique en microscopie optique (100 cycles, (100/1150°C, 1 h))

**Tortuosité** Ce paramètre mesure l’allongement relatif du profil d’une coupe du revêtement par rapport à un état de référence. Sa définition mathématique est donnée par l’équation 1.2.

$$\frac{L}{L_0} = \int_0^{L_0} \sqrt{1 + (y')^2} dx \quad (1.2)$$

où  $y(x)$  représente la fonction des altitudes du profil de la surface.

**Épaisseurs mesurées** Sur la coupe de revêtement présentée figure 1.10 après attaque chimique nous pouvons distinguer différentes couches, plus ou moins visibles en fonction des variations de contrastes et de couleurs. En partant de la surface du revêtement, nous distinguons tout d’abord le revêtement externe, compris entre la surface libre du revêtement et la ligne de corindon matérialisant la position initiale du substrat. L’épaisseur de cette couche est définie comme la distance entre la ligne moyenne passant au plus près des particules de corindon et la ligne moyenne de référence du profile de la surface observée.

Sous le corindon, c’est-à-dire dans ce qui était initialement du superalliage, nous distinguons une zone d’interdiffusion pour laquelle la structure  $\gamma + \gamma'$  du superalliage est perdue au profit d’autres phases. La limite inférieure de la couche d’interdiffusion est ainsi repérée par la réapparition figure 1.10 de la structure d’îlots  $\gamma'$  et de canaux  $\gamma$  du superalliage. A l’intérieur de la couche d’interdiffusion, comprise entre la ligne de corindon

et la limite de la structure  $\gamma + \gamma'$ , nous distinguons deux couches distinctes. La première est majoritairement constituée de la phase  $\beta$ -NiAl, parsemée de phases  $\gamma'$  transformées, qui sera nommée couche  $\beta$ -IDZ. La seconde est constituée de la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et sera nommée couche  $\gamma'$ -IDZ. La variation de contraste entre ces deux couches permet d'obtenir la position de l'interface et de définir son altitude moyenne. On peut ainsi extraire les épaisseurs moyennes des couches  $\beta$ -IDZ et  $\gamma'$ -IDZ, schéma 1.11. Nous reviendrons plus en détail au chapitre 3 sur la nature microstructurale de ces deux couches.

**Fraction surfacique de revêtement transformée en phase  $\gamma'$**  La fraction surfacique de revêtement transformée en phase  $\gamma'$ ,  $F_s^{\gamma'}$ , est définie comme le rapport de la surface couverte en coupe par les phases  $\gamma'$  par la surface totale du revêtement externe :  $F_s^{\gamma'} = \frac{S^{\gamma'}}{S^{\gamma'} + S^{\beta}}$ . Le schéma 1.11 résume les différents paramètres précédemment introduits.

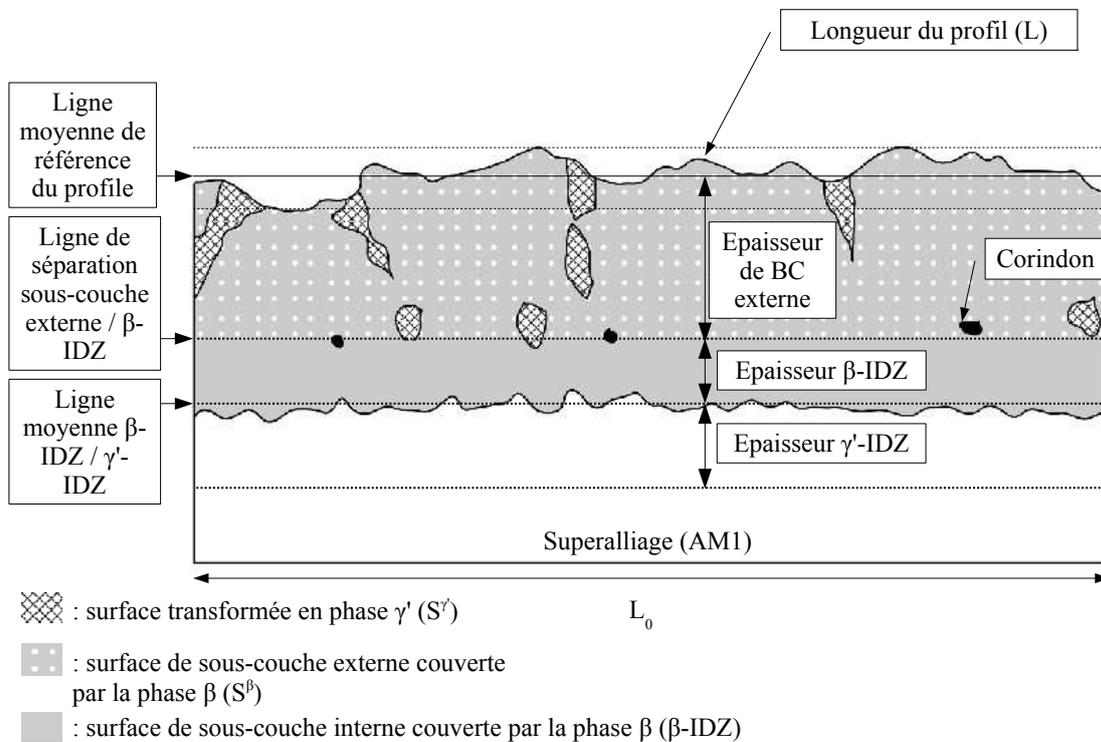


FIGURE 1.11 – Paramètres mesurés en coupe sur le revêtement

Par soucis d'efficacité et de reproductibilité, l'ensemble de ces paramètres, à l'exception de l'épaisseur de la couche  $\gamma'$ -IDZ, a été mesuré par analyse d'image, dont le principe est décrit dans le paragraphe suivant. L'épaisseur de la couche  $\gamma'$ -IDZ a été obtenue manuellement, à cause du contraste trop faible entre l'AM1 et la couche  $\gamma'$ -IDZ pour utiliser l'analyse d'image.

## 1.5.2 Analyse d'image

Compte tenu du fort contraste entre les phases obtenu après attaque chimique du revêtement en coupe (figure 1.10), il a été possible d'automatiser la mesure des différents paramètres. Tout d'abord, des images du revêtement après attaque chimique sont prises au microscope optique et associées les unes aux autres, de manière à reconstituer la coupe du revêtement sur une grande longueur : ainsi plus de 4 mm de revêtement sont observés. L'image ainsi obtenue est traitée numériquement par un programme d'analyse d'images développé sous Matlab et dont le fonctionnement est le suivant :

- lecture de l'image et premier seuillage direct pour repérer l'interface surface du revêtement / résine. Cette étape permet de définir la ligne supérieure du revêtement, c'est-à-dire le profil de la surface ;
- le programme détecte ensuite l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ. Les échantillons étant cylindriques, c'est à partir de cette ligne que sont obtenus le centre et le rayon du cercle passant par cette interface en utilisant la méthode des moindres carrés ;
- par un deuxième seuillage à partir de l'image initiale, le programme sépare le corindon du reste de la matrice. A partir de ces points, et en utilisant le même centre de cercle que celui défini précédemment, la méthode des moindres carrés est utilisée pour trouver le rayon optimal du cercle passant au plus près de la ligne de corindon. On obtient ainsi la position moyenne de l'interface entre le revêtement externe et interne ;
- la même méthode que celle utilisée pour le corindon est utilisée sur la surface pour déterminer la position de la ligne moyenne de référence de la surface ;
- la partie de l'image comprise entre la ligne passant par le corindon et la ligne supérieure du profil est isolée pour calculer la fraction surfacique de revêtement transformée en phase  $\gamma'$  détectée par un nouveau seuillage ;
- la rugosité et la tortuosité (RMS et  $\frac{L}{L_0}$ ) sont calculées à partir de la ligne de référence et la ligne supérieure du profil obtenus précédemment ;
- les épaisseurs des différentes couches (externe et  $\beta$ -IDZ) sont obtenues en faisant la différence entre les rayons des lignes moyennes déterminés précédemment.

Un exemple de résultat de cette analyse d'image est présenté figure 1.12.

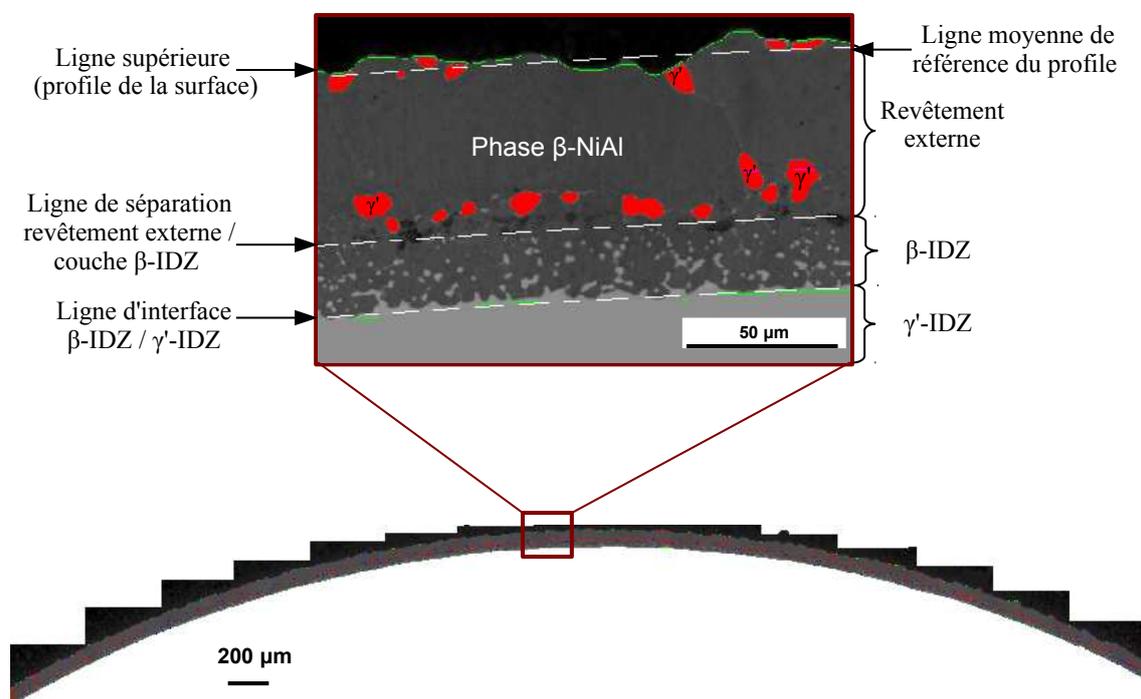


FIGURE 1.12 – Résultat de l'analyse d'image (1000 cycles, (100/1100°C, 5min))

Cette méthode destructive permet de suivre l'ensemble des variables choisies précédemment pour caractériser l'endommagement du revêtement.

### 1.5.3 Rugosimètre 3D

Le profilomètre optique Altimet<sup>®</sup> 500 permet de reconstruire de manière non destructive la topographie de la surface d'une éprouvette et ainsi d'en extraire par exemple la rugosité (RMS) et la tortuosité ( $\frac{L}{L_0}$ ), obtenues en moyennant les grandeurs 3D associées. La résolution spatiale de l'appareil est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Cet équipement a été utilisé systématiquement lors des essais FMT qui, à cause du nombre limité d'éprouvettes à notre disposition, ne permettent pas de détruire à chaque interruption de l'essai l'éprouvette pour obtenir les différentes variables accessibles par la méthode en coupe décrite précédemment. L'analyse en coupe est pratiquée en fin d'essai pour compléter les données microstructurales (fraction surfacique transformée et épaisseur des couches). Un exemple de surface reconstruite au moyen du profilomètre est présentée figure 1.13. La courbure moyenne de l'échantillon est supprimée à l'aide du logiciel de reconstruction. Les valeurs de RMS mesurées sur les profils de rugosité extraient des nappes 3D reconstruites sont très proches des valeurs mesurées par analyse d'image.

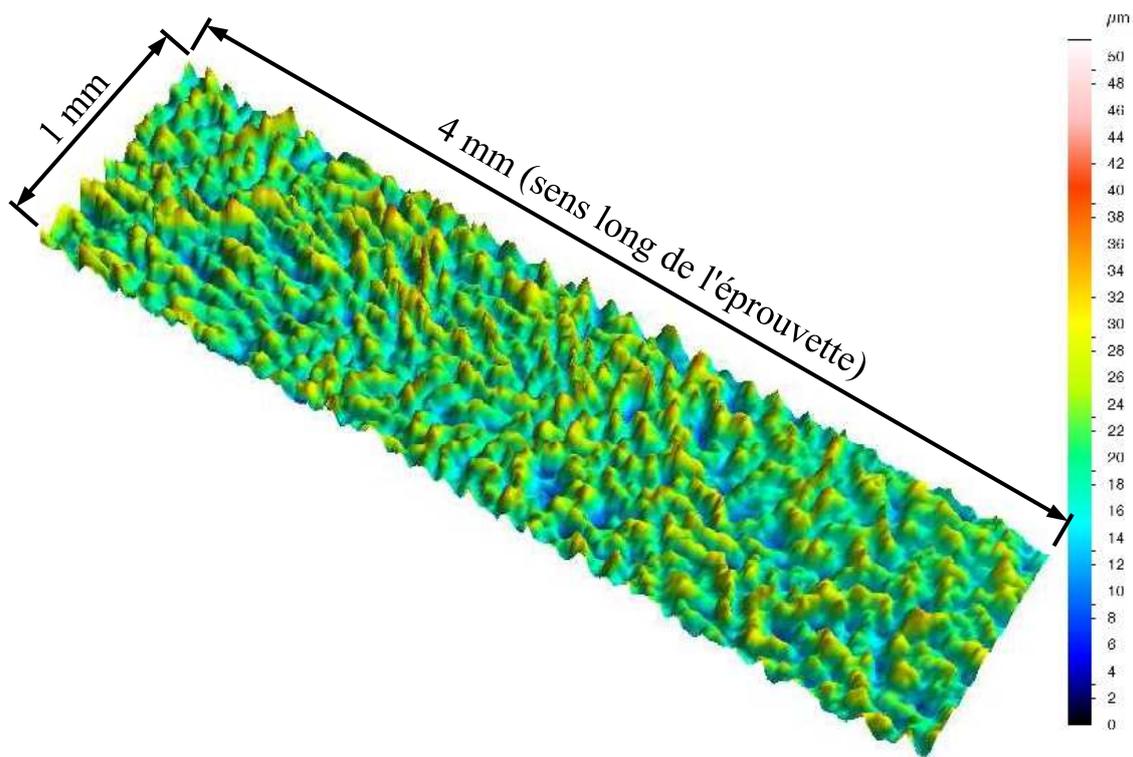
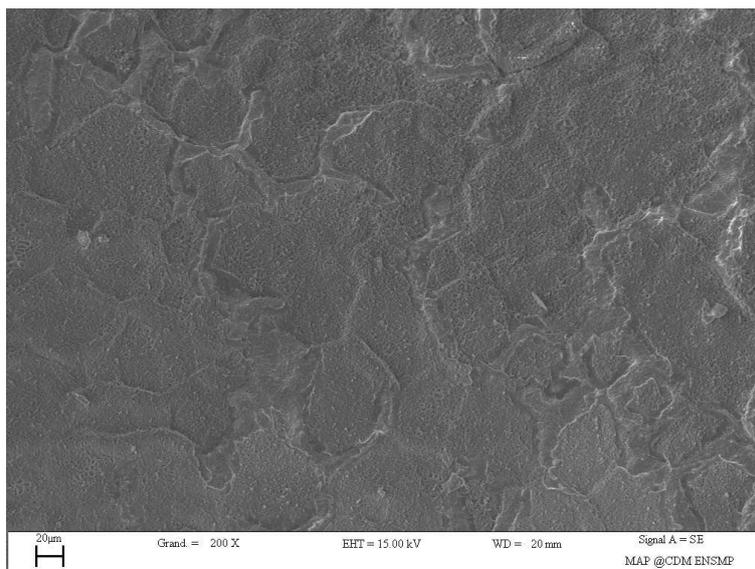


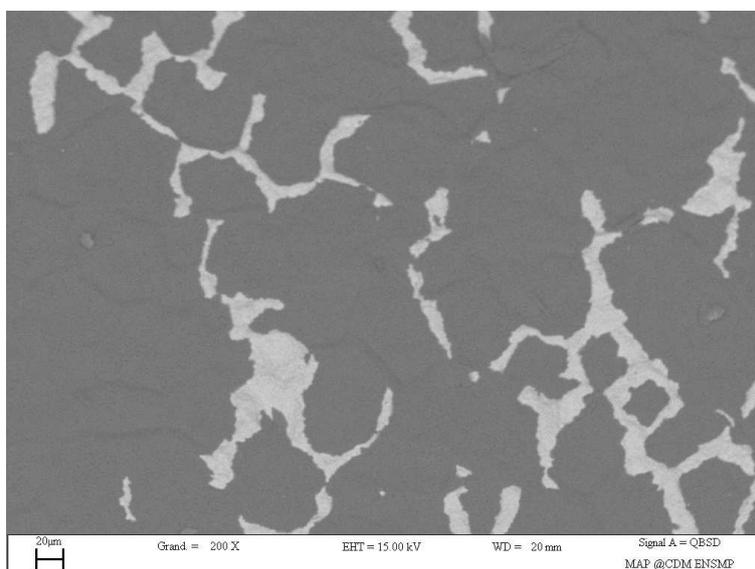
FIGURE 1.13 – Exemple de surface reconstruite avec le profilomètre 3D pour une éprouvette vieillie 1000 cycles, (100/1100°C, 5min, RTF)

#### 1.5.4 Analyse des essais d'écaillage

Pour analyser l'essai d'écaillage par compression, deux méthodes ont été utilisées. La première consiste à utiliser les images de la caméra CCD qui filme la zone la plus large (10 x 7 mm<sup>2</sup>) et la technique de corrélation d'images afin d'obtenir les déformations locales imposées au revêtement en utilisant le logiciel Correli<sup>LMT</sup> [35]. D'autre part, on utilise le microscope électronique en mode rétrodiffusé pour construire une cartographie des zones écaillées. En effet, lorsque l'oxyde est écaillé et laisse à nu la surface du revêtement, le contraste chimique entre l'alumine constituant l'oxyde et le revêtement NiAlPt permet de repérer ces zones (figure 1.14). Les éprouvettes cylindriques sont fixées à un montage qui permet d'imposer une rotation à l'éprouvette autour de son axe et ainsi de reconstruire une grande surface (10 x 7 mm<sup>2</sup>) des écaillages. Les conditions d'utilisation du microscope sont fixées à 15 mm de distance de travail et 10 keV.



(a) Mode électrons secondaires



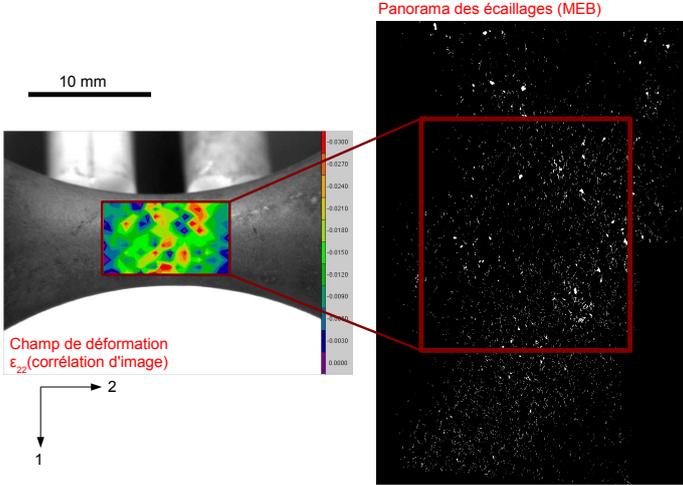
(b) Mode électrons rétrodiffusés

FIGURE 1.14 – Visualisation des zones écaillées sur une éprouvette pré-oxydée 1000 h isotherme à 1100°C

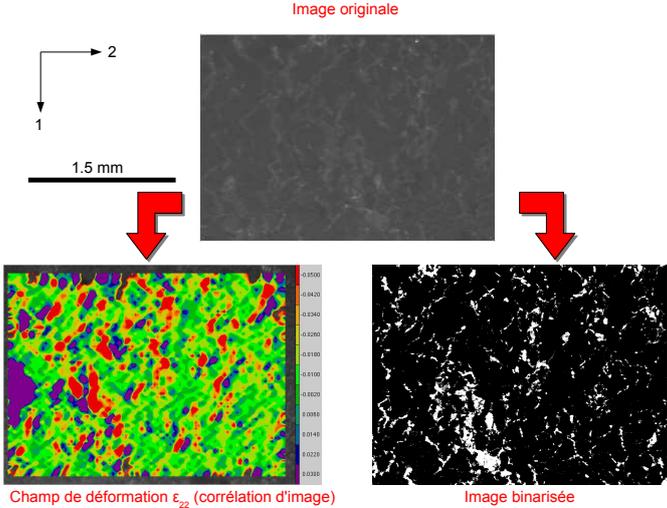
Cette méthode est délicate à mettre en oeuvre car elle suppose un positionnement exact et une superposition parfaite de la cartographie MEB des écaillages et du champ de déformation local, en prenant en compte les effets d'échelle entre les différentes cartographies et de courbure de l'éprouvette utilisée. Cette méthode est illustrée figure 1.15(a).

La seconde méthode consiste à binariser une séquence d'images prises à forte résolution avec le microscope longue distance (l'écaillage est caractérisé par l'apparition d'un pixel blanc sur l'image) sur lesquelles les déformations moyennes sont évaluées par corrélation d'images. Cette mesure est beaucoup plus simple à mettre en oeuvre car elle ne nécessite pas de repositionner les images CCD et MEB, mais la mesure est moins fiable car le critère

d'écaillage est moins précis : des écailles peuvent rester adhérentes et ne pas modifier le contraste. Cette méthode est aussi moins représentative statistiquement car la surface analysée est assez petite (3 x 2 mm<sup>2</sup>). Cette méthode est illustrée figure 1.15(b).



(a) Comparaison globale du champ de déformation macroscopique et des écailles mesurés au MEB en mode rétrodiffusé



(b) Comparaison locale du champ de déformation et de la fraction surfacique mesurée sur la même image

FIGURE 1.15 – Présentation des différentes méthodes de dépouillement de l’essai d’écaillage. La composante de déformation représentée correspond à la direction de sollicitation mécanique et est obtenue par corrélation d’images.

### 1.5.5 Préparation d'échantillons MET

Au cours de cette étude, des échantillons prélevés à partir d'éprouvette ont été préparés pour observer les différentes couches du revêtement au microscope électronique à transmission (MET). Cette préparation est délicate à effectuer, et ce d'autant plus que dans le cas des revêtements, les différentes couches présentent des hétérogénéités microstructurales et chimiques rendant les techniques habituelles d'amincissement électrochimique inapplicables. Les échantillons obtenus à partir d'éprouvettes cylindriques ont été élaborés en nous conformant au protocole suivant :

- l'éprouvette est découpée à la scie à fil (A1) et un dépôt de nickel de plusieurs millimètres est déposé (A2). Cette étape permet de faire en sorte que la surface du revêtement ne soit plus débouchante ;
- une fois que le nickelage est suffisamment épais, un carottage est effectué par électroérosion en s'assurant que la carotte soit centrée sur la surface du revêtement (A3). On obtient donc une carotte avec de part et d'autre de la couche d'oxyde la couche de nickel déposée et le revêtement (C1) ;
- un dernier nickelage est effectué sur la carotte elle même (C2) afin d'éviter la rupture des lames minces.

Les échantillons obtenus à partir d'éprouvettes planes ont quant à eux été obtenus par le protocole suivant :

- deux morceaux d'éprouvettes sont collés face contre face au moyen d'une colle araldite (B1) ;
- le carottage est effectué par électroérosion en s'assurant que la carotte soit centrée sur l'interface collée (B2) ;
- un dernier nickelage est effectué sur la carotte pour éviter comme précédemment que la couche d'oxyde ne soit débouchante et que les lames ne se cassent en deux (C2).

Les différentes étapes des protocoles décrits précédemment sont résumées figure 1.16.

Les lames minces sont obtenues en découpant les carottes perpendiculairement à leur génératrice, puis elles sont rendues électroniquement transparentes par amincissement ionique. Les lames sont polies au moyen d'une tripode jusqu'à une épaisseur comprise entre 50 et 30  $\mu\text{m}$ . Un amincisseur ionique Gatan a ensuite été utilisé. La vitesse de rotation de la lame a été fixée à 2  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'énergie du faisceau est fixée à 5 keV jusqu'à ce que la lame soit percée, puis amenée à 2,5 keV. Les angles des deux canons sont identiques et fixés à 7° jusqu'au perçage de la lame, pour ensuite être amenés à 5° pour amincir les bords du trou.

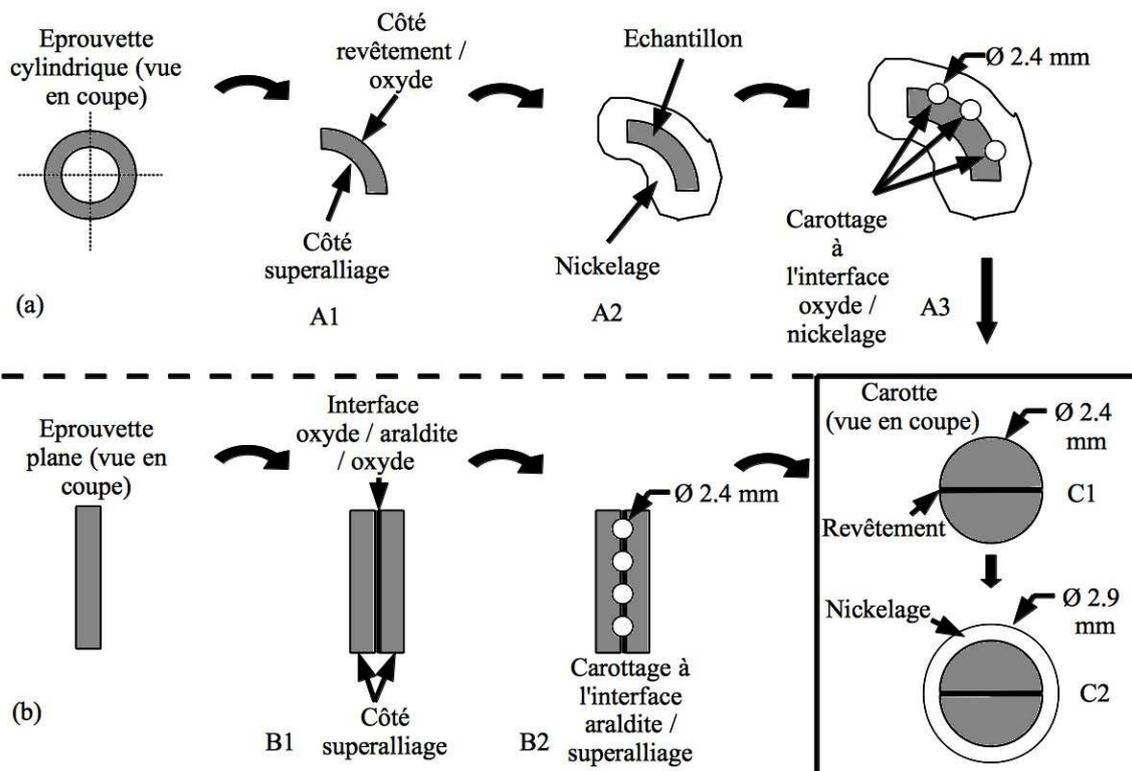


FIGURE 1.16 – Protocoles d'obtention des lames minces MET (a) pour échantillons cylindriques et (b) plans.

# Chapitre 2

## Résultats expérimentaux : rugosité, oxydation et changement de phase

Nous allons présenter dans ce chapitre les différents résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Nous détaillerons l'évolution de la rugosité du revêtement, de la fraction surfacique de phase transformée ainsi que la composition chimique du revêtement externe en fonction des paramètres de chargement thermo-mécanique. En ce qui concerne l'oxyde de croissance, nous présenterons les résultats obtenus au cours des essais d'écaillage ainsi que l'évolution des épaisseurs d'oxyde.

### 2.1 Evolution de la rugosité du revêtement NiAlPt

Dans ce chapitre, nous reviendrons sur un phénomène caractéristique des revêtements NiAlPt, référencé dans la littérature sous la dénomination anglo-saxonne de "rumpling", et qui désigne l'augmentation de la rugosité du revêtement avec le nombre de cycles thermiques. Ce phénomène est connu depuis les premières études menées sur ce type de revêtement il y a 40 ans et a été largement étudié depuis dans la littérature [4, 31]. Les préoccupations principales liées à ce phénomène sont :

- son effet sur la dégradation du coefficient d'échange thermique entre le revêtement et les gaz d'échappement, lorsque les aubes ne sont pas revêtues de la partie céramique,
- son rôle de concentrateur de contrainte permettant une initiation préférentielle des fissures dans le revêtement,
- son impact sur l'initiation de fissures locales à l'interface entre le revêtement et la partie céramique pour les aubes utilisant le système barrière thermique complet, pouvant considérablement réduire la durée de vie de la partie céramique.

Ceci explique les nombreuses études visant à expliquer et modéliser ce phénomène. Nous présentons ici les différents résultats expérimentaux obtenus pour le système NiAlPt / AM1 étudié ici. Nous les comparerons aux résultats obtenus dans la littérature.

Pour aborder l'étude de la rugosité du revêtement et le phénomène de rumpling, il est important de comprendre quel est l'effet de la rugosité initiale du revêtement sur son évolution future. Le revêtement présente initialement une rugosité induite par le procédé de déposition. L'état initial du revêtement étudié ici est présenté figure 2.1.

Nous constatons que la rugosité est constituée essentiellement de bourrelets de matière, ou "ridges" en anglais, dont le réseau en surface dessine ce qui peut s'apparenter à des

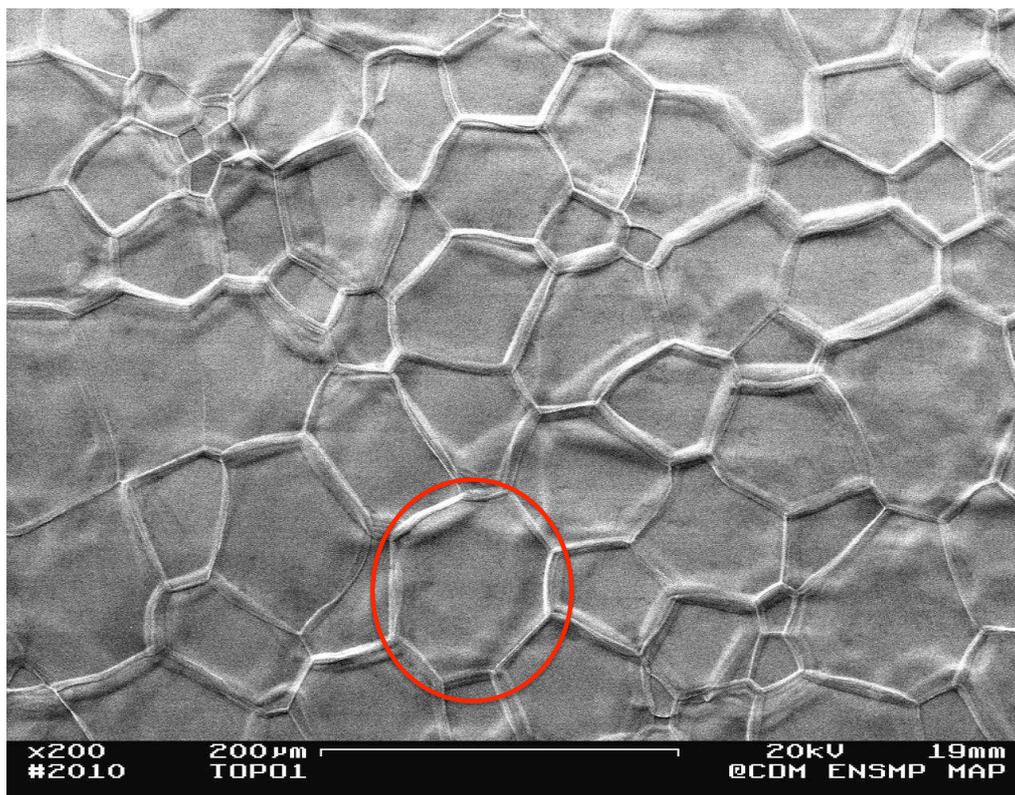


FIGURE 2.1 – Aspect de surface initial du revêtement NiAlPt après déposition (image MEB) et zoom sur l’intérieur d’un grain (encerclé)

jointes de grains. Ainsi, les grains  $\beta$ -NiAl constituant le revêtement semblent déboucher en surface et présentent une grande diversité de taille. Ceci constitue une première nature de rugosité. D’autre part, à l’intérieur des grains de plus grande taille, dont un exemple est entouré figure 2.1, nous pouvons identifier une seconde nature de rugosité, moins prononcée que la première. Nous distinguons à proximité des ridges des marches plus ou moins hautes dont la direction et la morphologie font penser à d’anciens bourrelets dont la hauteur aurait diminuée. Ceci forme un réseau de "ridges fantômes", déjà observés dans les alliages NiAl riches en nickel [38,39]. Il a été montré que ce phénomène, se produisant à haute température, pouvait être lié au mouvement des joints de grains. Pendant la maturation d’Ostwald, les grains les plus gros vont croître au détriment des grains les plus petits. Ceci va entraîner une migration des joints de grain, qui vont se déplacer de manière discontinue en sautant d’une position à une autre. En fonction du temps passé sur chaque position, le joint de grain va marquer plus ou moins fortement la surface en changeant sa topographie. Ce changement topographique peut être dû dans notre cas à deux phénomènes distincts :

- un rééquilibrage de la résultante de la tension de surface du grain, modifiée au niveau du grain ;
- une diffusion privilégiée de la matière à haute température au niveau du joint de grain, conduisant à la formation du bourrelet.

Une fois les bourrelets formés et le joint de grain sur une autre position, la surface du grain va progressivement s’aplanir sous l’effet de la diffusion de surface [40,41]. Dans le cas

des alliages NiAl porté à 1400°C sous vide pendant une heure, des vitesses de migrations de joints de grain de l'ordre de  $0.5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ont été reportées [38]. A partir des positions des ridges et des ridges fantômes observées dans le grain entouré figure 2.1, et en sachant que le traitement d'homogénéisation du revêtement dure 6h à 1100°C, nous estimons la vitesse de dérive des joints de grains à  $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le phénomène de migration des joints de grain, et donc le mécanisme conduisant à la rugosité initiale du revêtement, est fortement dépendant de la température à laquelle est traitée le revêtement.

La question de la rugosité initiale du revêtement sur le développement futur du rumpling a donc été étudiée. Tolpygo et al. [4] ont modifié la rugosité de surface d'échantillons revêtus NiAlPt en polissant de manière plus ou moins grossière le revêtement, afin de supprimer les bourrelets. Après cyclage thermique, aucune différence significative en terme d'amplitude de rumpling n'a pu être observée entre ces échantillons et ceux ayant conservé les bourrelets initiaux. Les auteurs ont également observé que le rumpling n'était pas influencé par l'état de surface lié aux rayures de polissage, mais qu'il était lié au réseau de joints de grains sous-jacent. Ce lien fort entre initiation du phénomène de rumpling et microstructure a été aussi illustré par Dryepontd et al. [42] qui ont montré que le rumpling n'était pas lié à l'orientation cristallographique des grains  $\beta$ -NiAl du revêtement externe, mais au nombre de côté débouchant en surface qu'ils possèdent. En effet, à partir d'une surface initialement plane, la surface des grains possédant plus de 6 côtés a tendance à se déplacer au-dessus de la surface initiale, alors que ceux ayant moins de 6 côtés voient leur surface descendre sous la position initiale de la surface (figure 2.2).

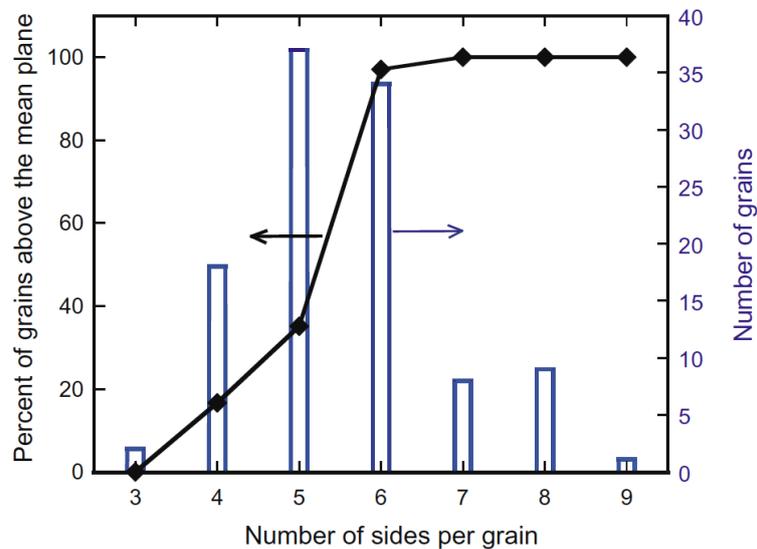


FIGURE 2.2 – Présentation de la corrélation entre le nombre de côté d'un grain et la propension de la surface à se déplacer au-dessus de son niveau initial [42]

Supprimer les ridges n'influence donc pas l'évolution de la rugosité et même une surface initialement plane sera déstabilisée à haute température et deviendra rugueuse avec le cyclage thermique. Nous avons donc choisi dans notre étude de ne pas modifier la rugosité du revêtement avant vieillissement.

Parmi les paramètres liés au processus de déposition, l'épaisseur du revêtement influence également l'évolution du rumpling. Cette épaisseur peut être sujette à des varia-

tions de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$  avec le procédé industriel utilisé lors du dépôt. Deb et al. [31] ont montré que pour les revêtements NiAlPt, l'épaisseur du revêtement avait un impact non négligeable sur le rumpling : l'amplitude du rumpling est d'autant plus importante que l'épaisseur du revêtement est faible (figure 2.3). Le même type de résultat a été obtenu par Tolpygo et al. [43] sur un revêtement NiAlCr.

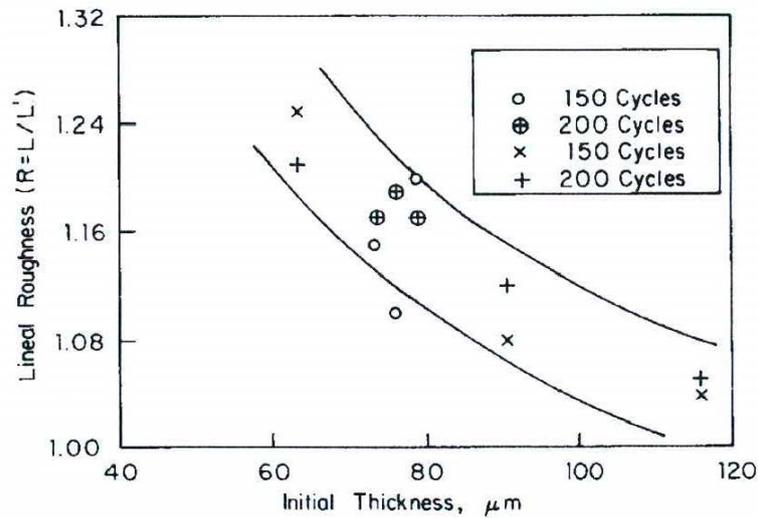


FIGURE 2.3 – Influence de l'épaisseur initiale d'un revêtement NiAlPt sur l'augmentation de rugosité [31]

Dans notre cas, l'épaisseur du revêtement, de  $50 \mu\text{m}$  environ, est imposée par le procédé industriel. Bien que le procédé induise une certaine variabilité dans l'épaisseur déposée, nous la négligerons compte tenu de son impact faible sur la rugosité en comparaison des variations induites par le rumpling.

Nous pouvons à présent présenter les résultats obtenus lors de nos différents essais et comparer ces derniers aux résultats issus de la littérature. Le phénomène de rumpling a été observé dans tous nos essais. La figure 2.4 présente l'évolution en coupe du revêtement au cours du cyclage thermique ( $100/1100^\circ\text{C}$ , 5 min). Les évolutions en coupe pour toutes les conditions de cyclage thermiques testées sont présentées en annexe B.

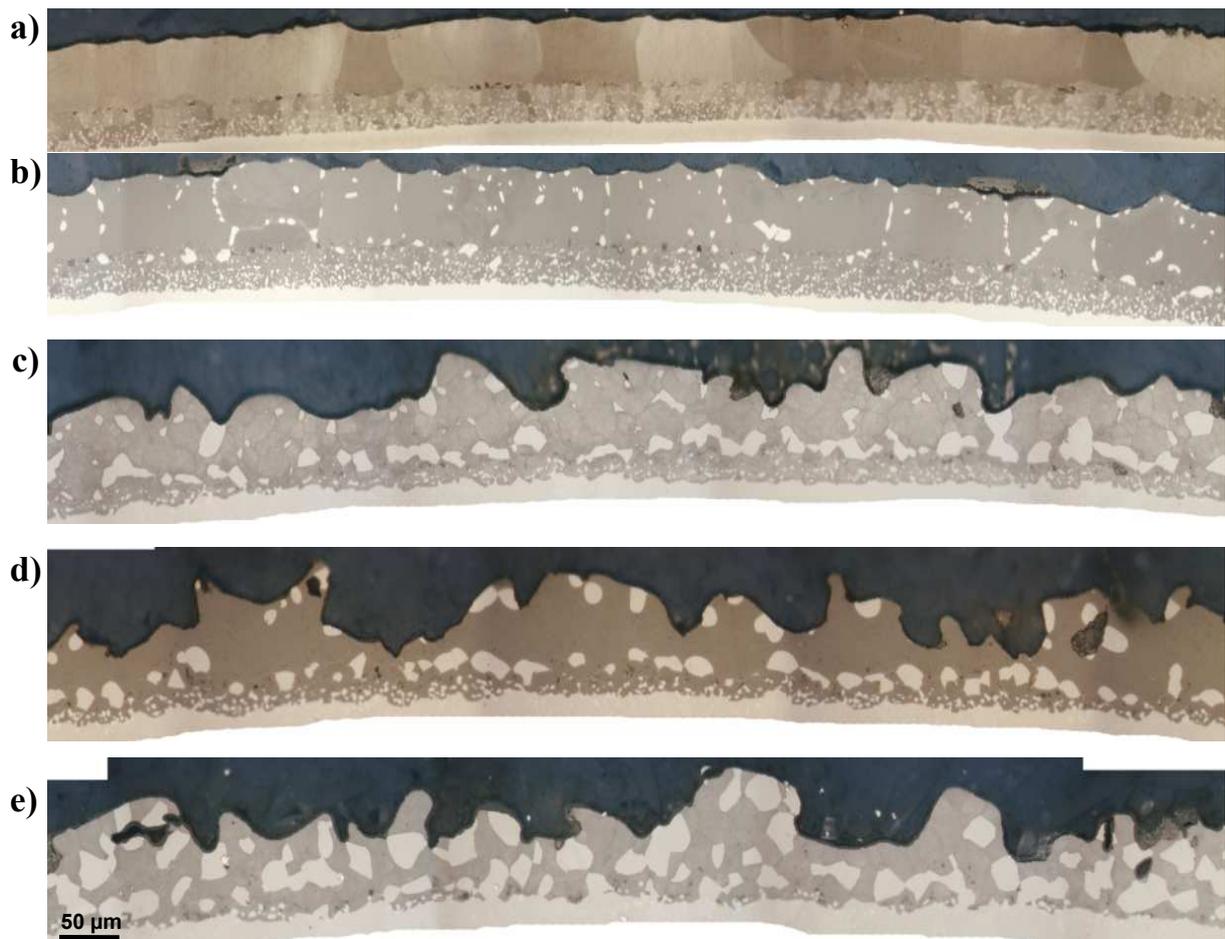


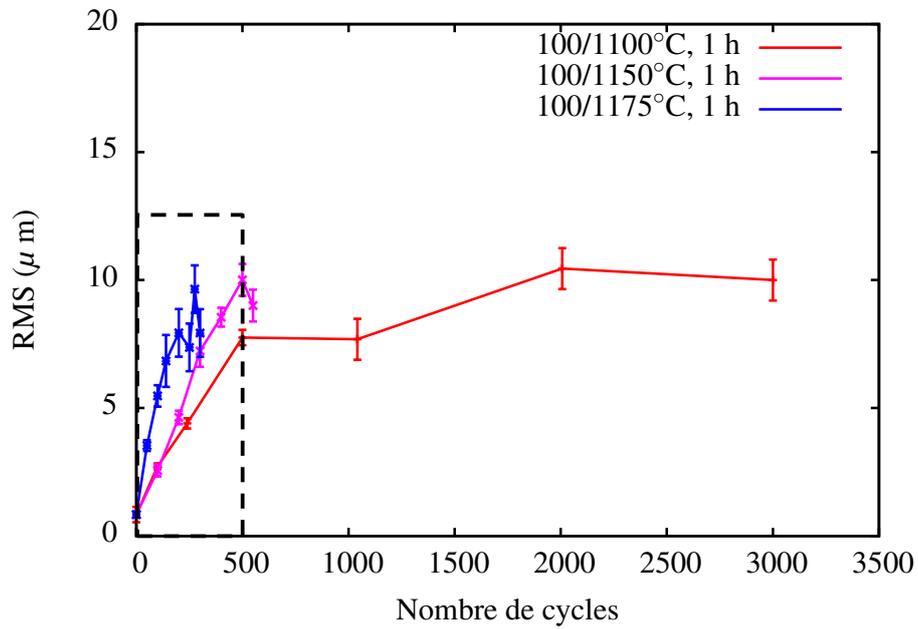
FIGURE 2.4 – Evolution en coupe du revêtement NiAlPt déposé sur l’AM1, pour a) 500, b) 1000, c) 2000, d) 3000 et e) 5000 cycles (100/1100°C, 5 min)

Nous remarquons que la rugosité augmente avec le nombre de cycles à haute température, et que l’amplitude du rumpling est de l’ordre de grandeur de l’épaisseur initiale du revêtement externe au bout de 5000 cycles (100/1100°C, 5 min). Pour un grand nombre de cycles, l’apparition de plis et de porosités débouchantes conduit à des difficultés de mesure de la rugosité. Nous allons présenter l’influence des différents paramètres de chargement thermo-mécanique sur l’évolution de la rugosité du revêtement.

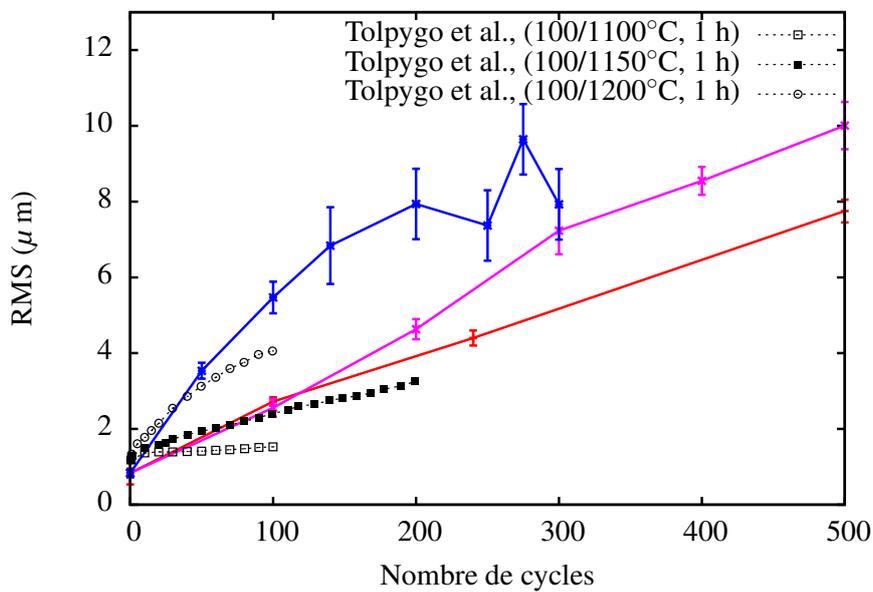
### 2.1.1 Influence de la température maximale du cycle thermique

Le premier facteur que nous pouvons considérer dans cette étude de sensibilité du rumpling aux différents paramètres de cyclage est la température maximale du cycle thermique. Tolpygo et al. [44] ont étudié l’impact de la température maximale sur un revêtement NiAlPt déposé sur le substrat René N5, un superalliage monocristallin base nickel. Il a été montré que la cinétique ainsi que l’amplitude de rumpling étaient d’autant plus élevées que la température maximale augmentait. La même tendance a été observée dans notre cas. La figure 2.5 présente l’évolution de la rugosité en fonction du nombre de cycles pour différentes températures maximales de cyclage, pour notre système (NiAlPt

/ AM1) et celui étudié dans [44] (NiAlPt / René N5).



(a) Résultats obtenus dans cette étude



(b) Comparaison avec la littérature [44] correspondant aux faibles nombre de cycles, zone pointillée (a)

FIGURE 2.5 – Influence de la température maximale du cycle sur l'évolution de la rugosité du revêtement observé en coupe

Les courbes d'évolution de la rugosité pour notre système NiAlPt / AM1 présentent une phase transitoire durant laquelle la rugosité augmente, pour ensuite converger vers une valeur plateau, clairement identifiée pour l'essai (100/1100°C, 1 h), figure 2.5(a). Cette figure montre aussi l'activation thermique du rumpling. Toutefois, bien que la cinétique de prise de rugosité augmente avec la température, l'ensemble des températures semble conduire à une valeur de rugosité indépendante de la température maximale du cycle.

Nous constatons que pour le système NiAlPt / René N5, le rumpling est lui aussi fonction de la température maximale du cycle thermique, figure 2.5(b). D'autre part, cette figure montre les limites des comparaisons que nous pouvons faire entre notre étude et les résultats accessibles dans la littérature : dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution pour des durées de vieillissement longues du revêtement, alors que les points fournis par la littérature ne concernent que l'initiation du rumpling. Cette figure met également en évidence le fort impact du système étudié. En particulier, nous constatons que pour les mêmes cycles thermiques appliqués, l'évolution de la rugosité pour le système NiAlPt / René N5 est moindre que dans notre cas NiAlPt / AM1. Ceci peut provenir des différences de compositions chimiques et de la différence de coefficients de dilatation thermique entre couches en fonction du système étudié.

Nous présentons, afin de compléter les observations sur le système NiAlPt/AM1, l'évolution de la tortuosité du revêtement en fonction de la température maximale du cycle, figure 2.6.

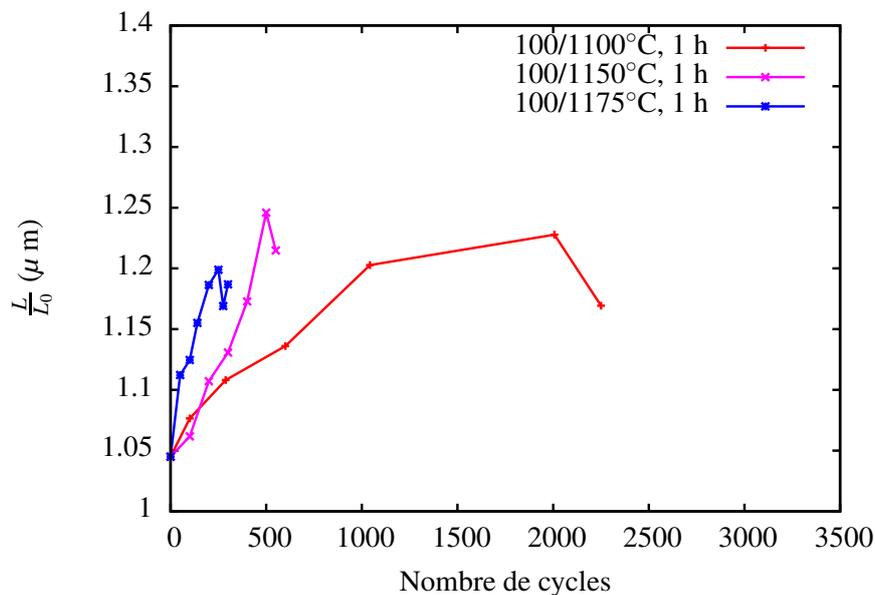


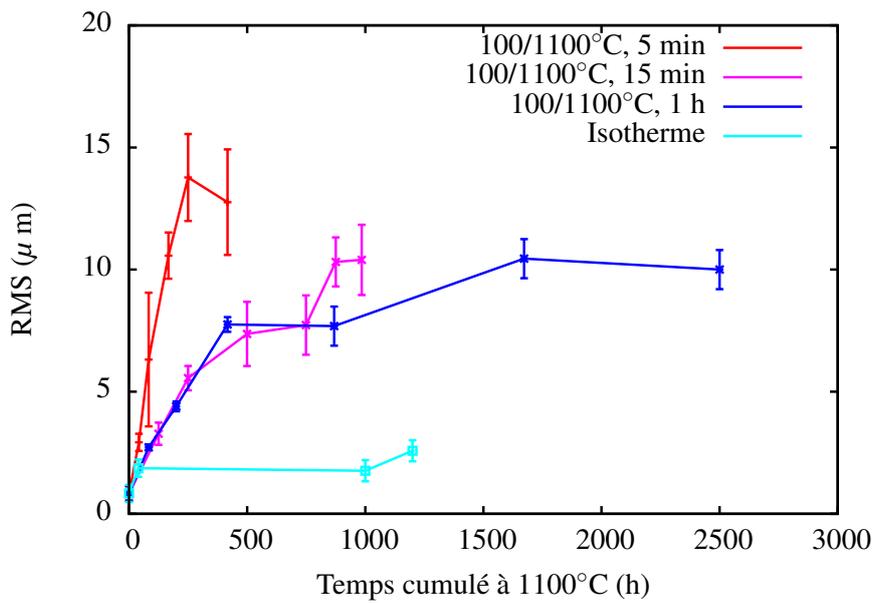
FIGURE 2.6 – Influence de la température maximale du cycle sur l'évolution de la tortuosité du revêtement

Nous constatons que les tendances observées sont similaires entre les mesures de tortuosité et le RMS 2.5.

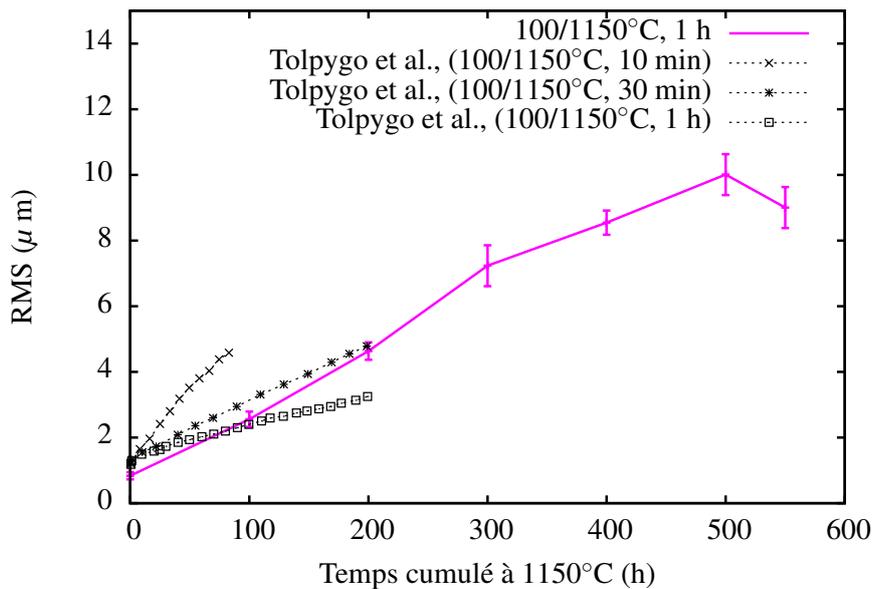
### 2.1.2 Influence de la fréquence de cyclage

Nous présentons figure 2.7(a) l'évolution temporelle de la rugosité pour différentes fréquences de cyclage à 1100°C. Nous constatons tout d'abord que la rugosité évolue fortement pendant une phase transitoire pour atteindre une valeur plateau. L'essai ayant la fréquence la plus élevée (100/1100°C, 5 min) présente l'augmentation de rugosité la plus rapide et la plus forte comparée aux autres essais. Par contre, la différence entre les essais ayant une fréquence inférieure, (100/1100°C, 15 min) et (100/1100°C, 1 h), n'est pas flagrante. Enfin, l'essai isotherme (sans cyclage thermique) présente une augmentation de rugosité, mais très inférieure aux essais de cyclage thermique. Ceci est cohérent avec la littérature, où il a été montré que même en condition isotherme, le revêtement présentait une augmentation de rugosité [4, 5, 45].

Tolpygo et al. [44] ont eux aussi illustré ce lien entre rugosité et fréquence de cyclage, et notamment le fait que l'augmentation de rugosité est d'autant plus importante que la fréquence de cyclage est élevée. La figure 2.7(b) présente l'évolution de la rugosité du revêtement pour différents types de cycles thermiques en fonction du temps cumulé à 1150°C, pour notre système et celui étudié dans [44]. Comme précédemment, le choix du système d'étude a un impact de premier ordre sur les résultats obtenus.



(a) Résultats obtenus à 1100°C dans cette étude



(b) Comparaison avec les résultats obtenus à 1150°C dans la littérature [44]

FIGURE 2.7 – Influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution de la rugosité du revêtement observé en coupe

Comme précédemment, nous complétons les observations sur le système NiAlPt/AM1 par la mesure de la tortuosité en fonction de la fréquence de cyclage, figure 2.8.

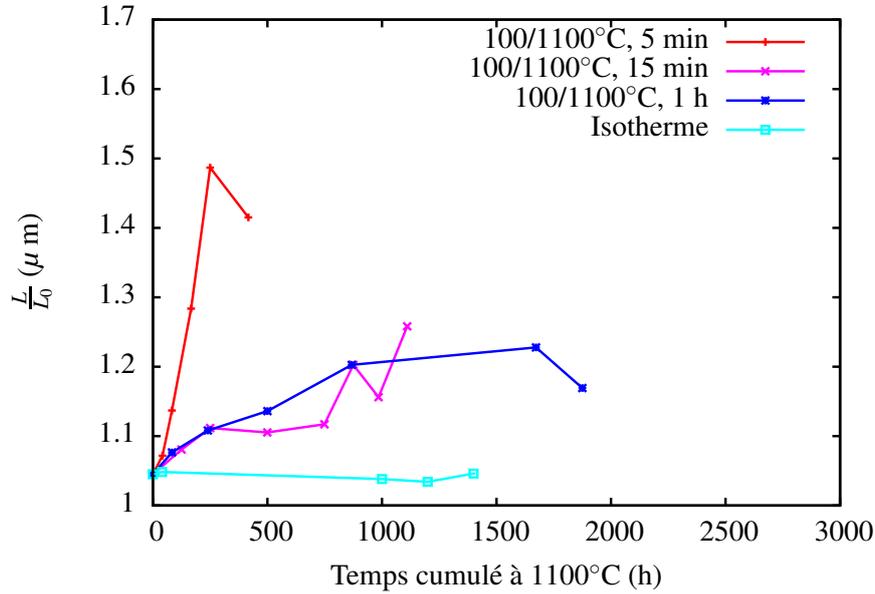


FIGURE 2.8 – Influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution de la tortuosité du revêtement

Les tendances précédemment identifiées sur l'évolution du RMS restent une nouvelle fois les mêmes. Cette variable semble néanmoins plus sensible aux variations de la surface que le RMS.

### 2.1.3 Influence de la composition du substrat sur l'évolution de la rugosité

Au cours de cette étude, nous avons eu accès à des échantillons composés d'un substrat d'AM1 dopé à l'hafnium et revêtu NiAlPt. Nous comparons figure 2.9 l'évolution temporelle de la rugosité du revêtement déposé sur un substrat dopé ou non en Hf, vieillis en condition de cyclage thermique (100/1150°C, 1 h). Nous ajoutons à ces courbes l'évolution obtenue par Tolpygo et al. [46] pour un système CMSX-4 / NiAlPt et CMSX-4 + Hf / NiAlPt.

Nous constatons que pour le système NiAlPt/AM1, l'augmentation de la rugosité du revêtement est plus rapide pour le substrat dopé en Hf, mais le plateau de rugosité est atteint plus tôt et l'amplitude de la rugosité est inférieure à celle obtenue pour un AM1 non dopé. Tolpygo et al. [46] observent eux aussi que le dopage en Hf entraîne une convergence de la rugosité vers une valeur plateau d'amplitude moindre. Par contre, la cinétique de prise de rugosité dans le cas du substrat dopé en Hf est inférieure à celle obtenue pour celui non-dopé. Intéressons nous à présent à l'impact des contraintes appliquées au substrat sur l'évolution de la rugosité du revêtement.

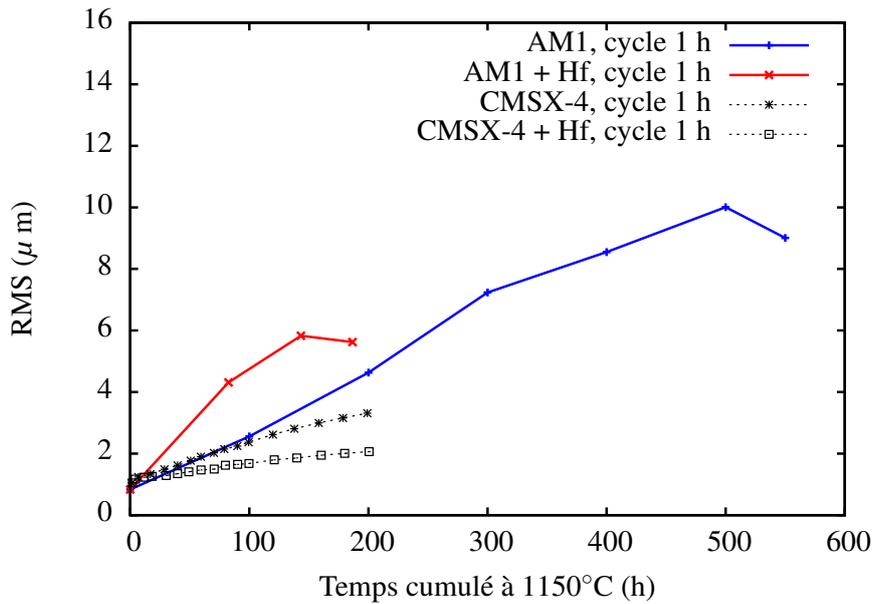


FIGURE 2.9 – Evolution temporelle de la rugosité d’un revêtement NiAlPt déposé sur différents substrats dopés ou non en Hf : AM1 pour cette étude et CSMX-4 pour Tolpygo et al. [46]

### 2.1.4 Influence de la contrainte imposée au substrat sur l’évolution de la rugosité

Dryepondt et al. [6] ont montré pour le système NiAlPt/CMSX-4 qu’en imposant une contrainte de compression constante au cours du cyclage thermique l’isotropie de la rugosité de surface était modifiée. Balint et al. [47] ont confirmé pour le système NiAlPt/Inco738 ce résultat sur un système avec barrière thermique, et pour des sollicitations de type FMT. La conclusion de ces études est que l’amplitude de la rugosité de surface est plus prononcée suivant l’axe perpendiculaire que suivant l’axe parallèle à la direction de sollicitation mécanique. Nous avons pu observer cet effet d’anisotropie sur nos essais. La rugosité mesurée parallèlement à la direction de sollicitation mécanique a été obtenue à partir des reconstructions 3D de la surface des échantillons (figure 1.13). Les surfaces obtenues étant plus longues (sens de sollicitation) que larges (sens travers), la rugosité perpendiculaire à la direction de sollicitation n’a pas été estimée à l’aide de ces reconstructions, la longueur analysée étant trop faible. Elle a été obtenue à partir des mesures en coupe par analyse d’image. Nous présentons les valeurs de la rugosité obtenue dans les deux directions pour les différents essais thermo-mécaniques réalisés au cours de cette étude, table 2.1.

Essai	$\mathbf{RMS}_{\parallel}$ ( $\mu\text{m}$ ) (3D)	$\mathbf{RMS}_{\perp}$ ( $\mu\text{m}$ ) (coupe)
1000 cycles, (100/1100°C, 5 min, -30 MPa)	5.2 $\pm$ 0.1	6.0 $\pm$ 0.6
750 cycles, (100/1100°C, 5 min, 60 MPa)	6.4 $\pm$ 0.1	7.1 $\pm$ 0.6
2000 cycles, (100/1100°C, 5 min, 30 MPa)	12.0 $\pm$ 0.6	12.2 $\pm$ 0.4
fluage 30 MPa, 1100°C (équivalent 1000 cycles de 5 min)	1.5 $\pm$ 0.1	1.8 $\pm$ 0.1
1000 cycles, (100/1100°C, 5 min, RTF)	4.6 $\pm$ 0.4	3.7 $\pm$ 0.6
2000 cycles, (100/1100°C, 5 min, TC)	9.8 $\pm$ 0.4	12.2 $\pm$ 0.4

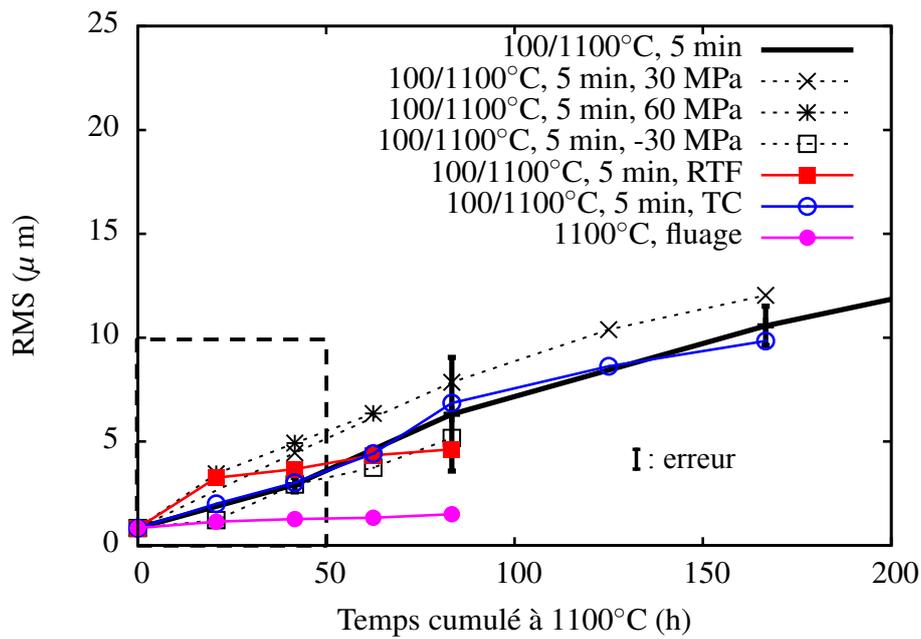
TABLE 2.1 – Mise en évidence de l’anisotropie de la rugosité en conditions thermo-mécaniques pour le système NiAlPt/AM1.  $\mathbf{RMS}_{\parallel}$  et  $\mathbf{RMS}_{\perp}$  représentent la valeur du RMS mesurée parallèlement (mesure 3D) et perpendiculairement (mesure en coupe) à la direction de sollicitation mécanique.

Nous constatons qu’aux erreurs de mesure près, il y a bien un effet d’anisotropie de la rugosité en fonction de la direction du chargement mécanique : la rugosité semble prononcée perpendiculairement à la direction de sollicitation.

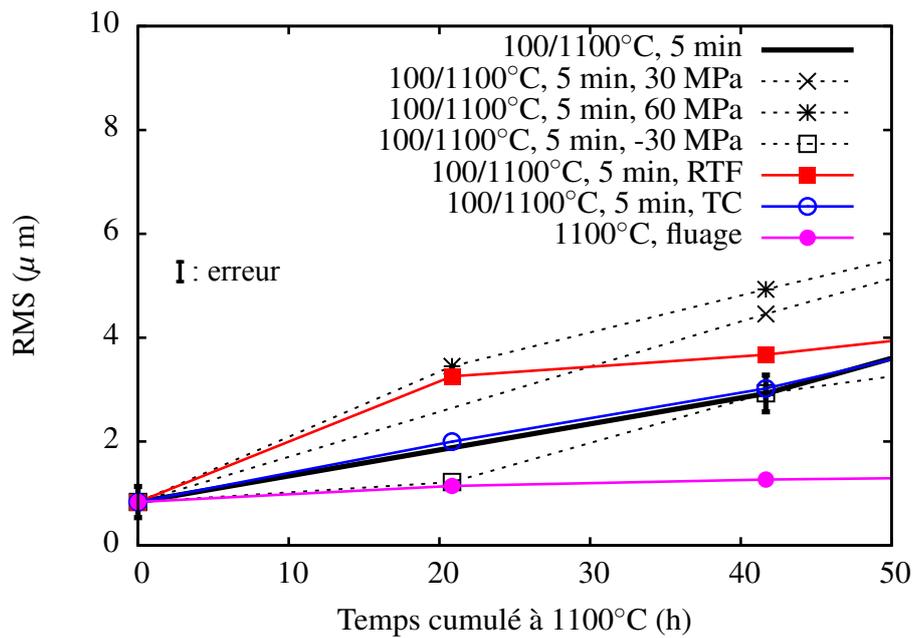
En utilisant la reconstruction 3D de la surface des échantillons, nous présentons figure 2.10 l’évolution de la rugosité du revêtement obtenue au cours des différents essais thermo-mécaniques en fonction du temps cumulé à haute température.

Nous remarquons que, les essais de fatigue à basse température (RTF) et de fluage mis à part, tous les autres essais présentent une cinétique d’augmentation de rugosité équivalente, quasiment égale à celle obtenue pour l’essai de cyclage thermique pur conduit à la même fréquence. Nous constatons que compte tenu des erreurs de mesure, l’ajout de contrainte au substrat n’a pas d’impact significatif sur l’amplitude du rumpling. Une certaine tendance semble se dégager sur la cinétique initiale du phénomène de rumpling : les essais avec des phases de traction uniquement présentent une amplitude de rumpling légèrement supérieure à l’essai de référence, alors que les essais contenant des phases de compression se rapprochent de la référence. Nous remarquons en comparant la figure 2.10(a) et la figure 2.10(b) que l’écart entre les courbes en contrainte et celle de référence est essentiellement dû à la différence d’augmentation de rugosité au cours des premières heures de cyclage. Ensuite l’écart entre ces courbes est conservé. L’essai de fatigue à basse température est un peu à part : après 20 heures, la rugosité est la même que pour 60 MPa appliqués à haute température puis se stabilise pour des temps plus longs. Pour l’essai de fluage, la rugosité n’évolue quasiment pas.

Nous avons donc montré dans cette partie que le revêtement NiAlPt déposé sur le substrat AM1 était sujet au phénomène de rumpling. L’initiation de ce phénomène est intimement liée à la microstructure du revêtement et à son épaisseur. L’augmentation de rugosité est fonction de la température maximale et de la fréquence du cycle thermique. Les contraintes appliquées au substrat semblent peu influencer la prise de rugosité. Dans la partie qui suit, nous nous intéresserons plus particulièrement aux mécanismes contrôlant le phénomène de rumpling.



(a) Résultats obtenus pour l'ensemble du temps observé



(b) Zoom correspondant à la zone encadrée en (a) pour les temps courts

FIGURE 2.10 – Evolution de la rugosité du revêtement en fonction du temps cumulé à 1100°C pour les cycles thermo-mécaniques testés. RTF fait référence à l'essai de fatigue à basse température et TC au cycle triangle. La mesure de rugosité est effectuée à l'aide du rugosimètre 3D.

## 2.2 Mécanismes contrôlant le phénomène de rumpling

Nous avons montré précédemment qu'un certain nombre de paramètres expérimentaux influençaient l'augmentation de la rugosité du revêtement. Dans ce chapitre, nous tenterons d'apporter notre contribution à l'explication de ce phénomène et de dégager de notre étude un mécanisme dominant contrôlant le phénomène de rumpling. Nous présentons dans un premier temps les différents modèles visant à modéliser le rumpling, pour lesquels un certain nombre de mécanismes explicatifs et hypothèses sont avancés.

### 2.2.1 Les modèles de rumpling

Nous commençons cette revue bibliographique des modèles de rumpling par le plus référencé à ce jour, celui proposé par "Balint & Hutchinson".

**Le modèle "Balint & Hutchinson"** Balint et Hutchinson [48, 49] ont développé ce type de modèle pour tenter de déterminer le mécanisme dominant la prise de rugosité des revêtements NiAlPt. Le système modélisé est présenté figure 2.11.

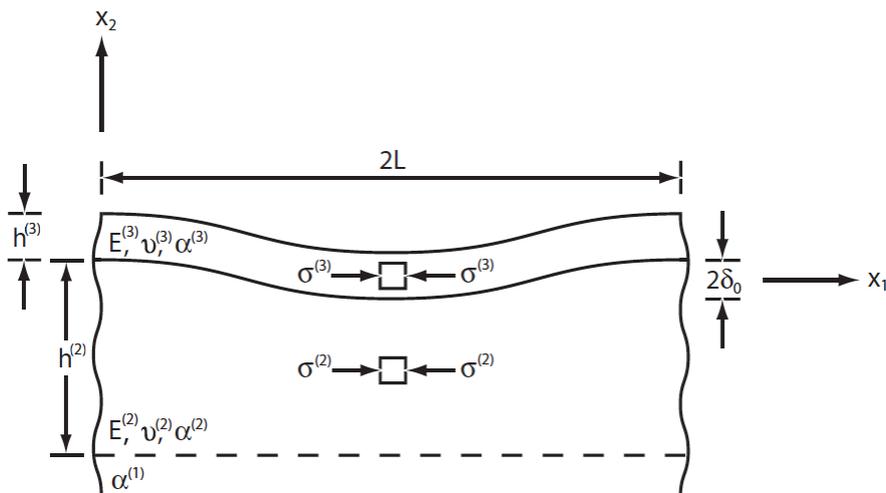


FIGURE 2.11 – Schéma du système étudié dans [48]

L'indice (1) correspond au superalliage, considéré ici comme isotrope, élastique, dont le coefficient de dilatation thermique est  $\alpha^{(1)}$ . Il est considéré comme infiniment épais. L'indice (2) fait référence au revêtement, lui aussi élastique isotrope (module d'Young  $E^{(2)}$ , coefficient de poisson  $\nu^{(2)}$ , coefficient de dilatation thermique  $\alpha^{(2)}$  et épaisseur  $h^{(2)}$ ). La transformation martensitique du revêtement est prise en compte à l'aide d'un coefficient de dilatation apparent. L'aspect inélastique est décrit par une loi de fluage puissance (vitesse de fluage  $\dot{\varepsilon}_R^{(2)}$ , contrainte de référence  $\sigma_R^{(2)}$  et  $n^{(2)}$ ). Enfin l'indice (3) fait référence à la couche d'oxyde de croissance, modélisée par un comportement élastique isotrope, parfaitement plastique (module d'Young  $E^{(3)}$ , coefficient de poisson  $\nu^{(3)}$ , coefficient de dilatation thermique  $\alpha^{(3)}$ , épaisseur  $h^{(3)}$  et limite d'élasticité  $\sigma_R^{(3)}$ ). Sans rentrer dans les détails des

formulations adoptées par les auteurs, au cours du cyclage thermique, le substrat est supposé imposer ses déformations thermiques au revêtement de sorte que la contrainte dans ce dernier soit donnée équation 2.1 :

$$\dot{\sigma}^{(2)} = \frac{E^{(2)}}{1 - \nu^{(2)}} * \left[ -\frac{\dot{\varepsilon}_0^{(2)}}{2} \left( \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma_0^{(2)}} \right)^{n^{(2)}} e^{\frac{-T_R^{(2)}}{T}} + \text{sign}(\sigma_{11}^{(2)}) (\alpha^{(1)} - \alpha^{(2)}) \dot{T} \right] \quad (2.1)$$

où T est la température,  $T_R^{(2)}$  le coefficient de dépendance à la température du fluage et  $\sigma^{(2)}$  est la contrainte équi-biaxiale. Dans le modèle, la surface n'est pas plane mais perturbée de manière sinusoïdale, de demie amplitude initiale  $\delta_0$  ( $\delta$  pour un instant t) et de demie longueur d'onde L. Lors du cyclage thermique, la contrainte dans la couche d'oxyde est donnée équation 2.2 :

$$\dot{\sigma}^{(3)} = \text{sign}(\sigma_{11}^{(3)}) \left[ E^{(3)} \left( \frac{\pi^2(\delta_0 + \delta) * \dot{\delta}}{L^2} - \dot{\varepsilon}_G \right) + \frac{E^{(3)}}{1 - \nu^{(3)}} (\alpha^{(1)} - \alpha^{(3)}) \dot{T} \right] \quad (2.2)$$

où  $\dot{\varepsilon}_G$  représente la déformation de croissance de l'oxyde au cours de l'oxydation. La couche d'oxyde et le revêtement sont modélisés séparément, le couplage entre les couches étant effectué à l'aide de l'équation 2.3, en assurant la continuité de la contrainte normale à l'interface entre couches :

$$\dot{\delta} = L \dot{\varepsilon}_R^{(2)} \left( \frac{Q\delta + P\delta_0}{\sigma_R^{(2)}} \right) \left[ a(n^{(2)}) \left( \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma_R^{(2)}} \right)^{(n^{(2)}-1)} + b(n^{(2)}) \left| \frac{Q\delta + P\delta_0}{\sigma_R^{(2)}} \right|^{(n^{(2)}-1)} \right] \quad (2.3)$$

où P et Q sont des variables faisant intervenir  $\sigma^{(3)}$ ,  $a(n^{(2)})$  et  $b(n^{(2)})$  sont des fonctions à identifier. Ce modèle vérifie le fait que le cyclage thermique entraîne une augmentation plus forte de la rugosité du revêtement qu'une exposition isotherme à haute température. D'autre part, pour une surface rugueuse présentant différentes longueurs d'onde d'ondulations, certaines de ces longueurs d'onde vont croître plus vite que d'autres en fonction notamment de l'épaisseur de la couche d'oxyde : pour des épaisseurs faibles, les ondulations ayant une petite longueur d'onde vont croître plus vite que les autres. Le phénomène s'inverse lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente. Le système sélectionne les longueurs d'onde les plus favorables, celles qui permettent de minimiser l'énergie mécanique du système. Cette sélection de longueur d'onde suppose une variation de celle-ci, ce qui n'est pas observé expérimentalement par Tolpygo et al. [46], qui montrent plutôt une certaine constance de la longueur d'onde des ondulations. Mais la mesure expérimentale directe de la longueur d'onde du revêtement est bien souvent entachée d'un bruit de mesure important, il est donc difficile de conclure sur la validité de ce modèle en ne considérant que cet argument. Balint et Hutchinson montrent également que plus la période de chauffage est courte et plus l'amplitude du rumpling diminue. Cet effet n'a pas été montré expérimentalement. Finalement, ils montrent que la transformation martensitique, et plus particulièrement les valeurs des températures de transformation ont un impact de premier ordre sur l'amplitude du rumpling.

Ce modèle analytique permet de tester l'importance relative de certains mécanismes conduisant au rumpling. Ici, la combinaison du désaccord dilatométrique entre le superalliage et le revêtement, ainsi que la transformation martensitique, produit une contrainte équi-biaxiale importante dans le revêtement. Cette contrainte sera relaxée par fluage et conduira à une amplification de la rugosité. Les mécanismes moteurs de ce modèle sont donc le fluage et les déformations de dilatations différentielles, qu'elles soient d'origine thermique ou liées à la formation de martensite.

Néanmoins ce modèle présente des limitations importantes. Il doit être alimenté par de nombreux paramètres qu'il n'est pas toujours possible d'évaluer expérimentalement. D'autre part, les auteurs montrent que cette solution analytique n'est correcte que pour un ratio  $\frac{h^{(2)}}{L} \geq 2$ . Or dans notre cas, l'épaisseur du revêtement étant de  $\sim 45 \mu\text{m}$  et la longueur d'onde estimée de  $\sim 100 \mu\text{m}$ , le ratio  $\frac{h^{(2)}}{L} = 0.45$  est bien en-dessous de la limite de validité du modèle analytique. D'autre part, les auteurs ont utilisé la théorie des plaques de von Karman pour dériver un certain nombre d'équations, ce qui suppose que le déplacement hors-plan doit être beaucoup plus petit que l'épaisseur du revêtement. Ceci n'est pas vérifié expérimentalement car l'amplitude du rumpling dans certains de nos essais est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du revêtement.

En résumé, ce modèle semble peu adapté à notre cas d'étude, mais a été utilisé par ses auteurs pour tester certaines hypothèses quant aux mécanismes influençant le rumpling. Nous présentons à présent un autre type de modèle inspiré des bi-couches de polymères.

**Les modèles "polymères"** Ces modèles traitent du problème d'une couche élastique déposée sur un substrat visqueux [50–54]. C'est un problème qui apparaît lorsqu'une couche de polymère est déposée à chaud sur une autre : le substrat étant plus rigide que le film déposé, au cours du refroidissement, ce dernier se retrouve en compression, ce qui conduit à l'ondulation de la surface. Les équations constitutives de ce type de modèle s'appuient également sur la théorie des plaques minces de von Karman et les équations régissant la déformation en 2D dans le film élastique sont les suivantes 2.4, 2.5, 2.6 :

$$q = -\frac{E * h^3}{12 * (1 - \nu^2)} * (1 + \nu) * \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + N * \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \tau * \frac{\partial w}{\partial x} \quad (2.4)$$

$$\tau = \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.5)$$

$$N = \frac{E * \epsilon_0 * h}{1 - \nu} + \frac{E * h}{1 - \nu^2} * \frac{\partial u}{\partial x} \quad (2.6)$$

où  $w$  représente le mouvement hors-plan de la surface,  $h$  est l'épaisseur du film,  $E$  est le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de poisson du film.  $N$  représente l'effort dans le plan du film mince,  $p$  la pression normale au film et  $\tau$  le cisaillement. Le couplage entre le film élastique et le substrat visqueux est obtenu en assurant la continuité du champ de vitesse dans et hors plan, ce qui peut être écrit en linéarisant les équations régissant un écoulement isotrope et incompressible d'un substrat visqueux (viscosité  $\eta$ ) 2.7, 2.8 :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{H^2}{2 * \eta} * \nabla q + \frac{H}{\eta} \Delta \bullet N \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{H^3}{3 * \eta} * \Delta q - \frac{H^2}{2 * \eta} * \text{div}(\nabla \bullet N) \quad (2.8)$$

La contrainte déstabilisant le système est apporté par un désaccord dilatométrique, ou comme dans notre cas par une déformation liée à la croissance de l'oxyde. En résolvant ces équations couplées, certains auteurs [50, 52, 54] modélisent l'augmentation de la rugosité du revêtement étudié. Comme précédemment, ce type de modèle est basé sur la sélection et la croissance de la longueur d'onde la plus favorable à la dissipation d'énergie élastique stockée dans le système. Le point intéressant de ces modèles est la forme que prend la courbe présentant l'évolution temporelle de la rugosité, figure 2.12.

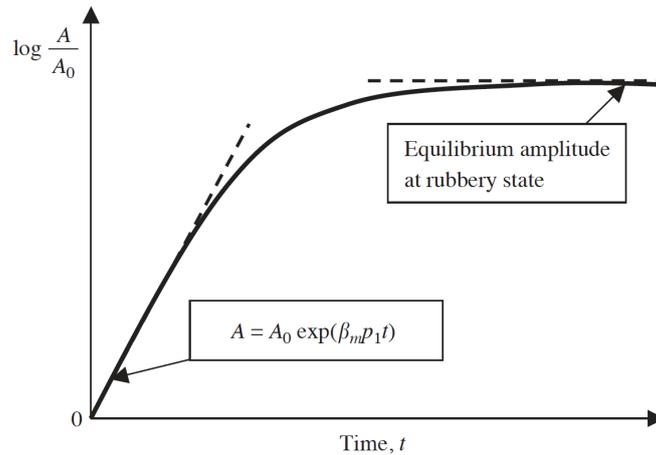


FIGURE 2.12 – Evolution schématique de l'amplitude de la rugosité pour une surface initialement sinusoïdale, d'amplitude  $A_0$ , selon le modèle utilisé dans [50]

Nous retrouvons la phase transitoire de prise de rugosité suivi d'un plateau observé expérimentalement. Il est donc intéressant de constater qu'un modèle simple, comportant peu de paramètres matériaux, basé exclusivement sur l'analyse d'un film mince en compression sur un substrat visqueux, va développer des ondulations dont la cinétique et la morphologie sont proches de ce que nous observons expérimentalement. Nous pouvons faire l'analogie entre ce problème et ce qui se passe durant le palier haute température d'un cycle thermique, pendant lequel l'oxyde est en compression à cause de sa croissance et le revêtement est visqueux à la température d'utilisation. L'analogie entre ces deux problèmes semble indiquer l'importance dans le phénomène de rumpling de la croissance de l'oxyde et du fluage du revêtement.

Néanmoins, l'utilisation de ce modèle pour modéliser complètement le phénomène de rumpling pour les systèmes NiAlPt / superalliage est difficile à cause notamment des limitations émises précédemment pour le modèle "Balint & Hutchinson", c'est-à-dire la condition de faibles déformations hors-plan, qui permet de linéariser les équations, est vite dépassée dans notre cas d'étude. Ceci vient en partie du fait que le transport de matière des "creux" vers les "sommets" de la surface n'est pas pris en compte par les équations actuelles. Or ce phénomène devient très important vu les amplitudes de rugosité atteintes pour nos essais.

Nous nous sommes donc intéressés à d'autres modèles basés sur la diffusion et présenté dans le paragraphe suivant.

**Les modèles de transport par diffusion** Ce type de modèle est aussi connu sous le nom d'instabilité de Grinfeld, mais a surtout été développé par Mullins, qui est un des premiers à avoir établi les équations régissant les flux de matières liés à la diffusion et a les avoir testées et identifiées sur des cas concrets [55]. Cette approche a ensuite été reprise par de nombreux auteurs [40, 56–64], et plus récemment par Panat [65] pour analyser le phénomène de rumpling dans le cas de revêtements NiAlPt sous vide. La philosophie de ce type de modèle est la suivante : une couche de matière soumise à une contrainte de compression à haute température va voir sa rugosité augmenter afin de relaxer l'énergie élastique stockée. Certains auteurs comme Suo [66] ou Thouless [67] montrent que cette énergie est stockée principalement à proximité de la surface et devient négligeable lorsqu'on s'éloigne de celle-ci, dans l'épaisseur du revêtement. Le modèle de Mullins impose la relaxation des contraintes par diffusion de la matière des zones les plus contraintes vers les zones les moins contraintes. Ce flux de matière est alimenté à la fois par la diffusion en volume (type loi de Fick), mais surtout par un terme de diffusion en surface, prépondérant au niveau de l'interface (cf. figure 2.13).

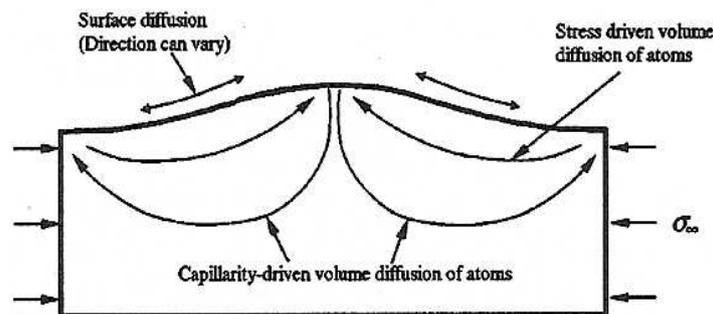


FIGURE 2.13 – Les différents processus de diffusion près d'une interface contrainte [68]

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'énergie élastique stockée dans la couche est égale à l'énergie de surface créée au cours de l'augmentation de la rugosité. Le flux de surface est donné par la relation 2.9 :

$$J_s = -\frac{D_s * C_s}{kT} * \frac{\partial \mu}{\partial s} \quad (2.9)$$

où  $C_s$  est la concentration de surface des atomes du revêtement,  $D_s$  le coefficient de diffusion surfacique,  $T$  la température,  $\mu$  le potentiel chimique dans le revêtement et  $s$  l'abscisse curviligne liée à la surface. Le flux en volume est donné par la relation 2.10 :

$$J_v = -D_v * \frac{\partial C(x, y)/\Omega}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad (2.10)$$

où  $D_v$  est le coefficient de diffusion en volume,  $\Omega$  le volume molaire occupé par les atomes de revêtement et  $C(x, y)$  la concentration des atomes. Le potentiel chimique du revêtement peut-être exprimé comme suit :

$$\mu = (U - \kappa * \gamma) * \Omega \quad (2.11)$$

où  $U$  représente l'énergie élastique stockée dans le substrat,  $\kappa$  la courbure locale de la surface et  $\gamma$  l'énergie de surface. En raisonnant sur une fraction de sous-couche près de la surface et en faisant le bilan des flux de matière, figure 2.13, l'équation du mouvement (postulée par Mullins) régissant le déplacement hors plan de la surface libre est exprimée à l'aide de l'équation 2.12 :

$$V_n = \frac{\partial h(x, y, t)}{\partial t} = -\Omega * \frac{\partial J_s}{\partial s} - \Omega * J_v \quad (2.12)$$

Dans le cas des faibles mouvements hors-plan, la surface libre peut être modélisée par une suite finie de fonction sinus et cosinus, de fréquences variables et d'amplitudes données par 2.13 :

$$A(t) = A_0 * \exp[(B * \omega^2 + C * \omega^3 + D * \omega^4) * t] \quad (2.13)$$

où  $A_0$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont des constantes,  $t$  est le temps passé à haute température. Comme précédemment, une longueur d'onde de rugosité critique peut être définie, au-dessus de laquelle l'instabilité de surface va être amplifiée et en-dessous de laquelle elle se résorbe.

L'avantage de ce modèle est qu'il est simple à comprendre et à mettre en place. Il permet en outre de montrer l'impact du transport de matière sur l'augmentation de la rugosité. Par contre, là encore, il est peu adapté à notre cas d'étude, car les hypothèses qui sont faites pour l'établir sous cette forme sont très restrictives. Il suppose que l'énergie stockée est purement élastique, que les déplacements de la surface sont faibles par rapport à l'épaisseur de la couche, mais surtout que l'instabilité, si elle est amplifiée (longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde critique), va croître exponentiellement sans être bornée, ce qui n'est physiquement pas réaliste.

En conclusion, nous avons exposé au cours de cette partie les principaux modèles permettant de rendre compte de l'augmentation de rugosité de la surface d'un revêtement. Les hypothèses permettant d'expliquer ce phénomène sont l'influence du fluage du revêtement, la croissance de la couche d'oxyde, la diffusion ou encore la transformation martensitique du revêtement. Dans tous les cas, la qualité de la prédiction de ces modèles est limitée par le faible niveau de déplacement hors-plan qu'ils autorisent par rapport aux déplacements observés expérimentalement. Il est donc toujours difficile aujourd'hui de définir un mécanisme dominant conduisant à l'augmentation de la rugosité du revêtement. Par contre tous ces modèles font intervenir de manière plus ou moins explicite un terme de compression dans la couche d'oxyde (ou le film), qui peut être assimilé dans notre cas à la contrainte résultant d'une déformation de croissance. C'est l'influence de ce terme de croissance que nous allons tenter d'illustrer expérimentalement par la suite.

## 2.2.2 Constatations expérimentales

Au cours d'un essai de cyclage thermique, nous avons mis en lumière un phénomène inattendu pour des conditions (100/1100°C, 15 min). Cet essai avait pour objectif initial d'obtenir l'évolution de la microstructure du revêtement au cours du cyclage thermique. Mais deux facteurs extérieurs ont participé à l'obtention d'un résultat surprenant.

Le premier concerne le revêtement déposé sur l'éprouvette utilisée. Certaines éprouvettes utilisées au cours de cette étude présentaient au niveau du revêtement des "balafres", plus ou moins profondes, comme celle présentée sur l'éprouvette utilisée au cours de cet essai figure 2.14.

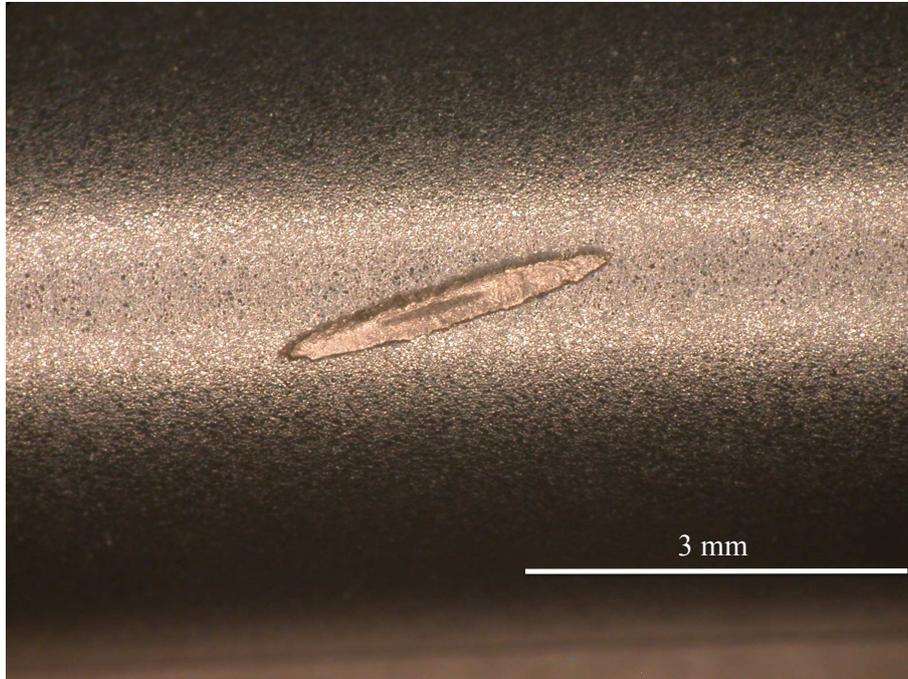


FIGURE 2.14 – Etat de surface du revêtement observé au microscope

Nous constatons que cette "balafre" est assez profonde et que la différence de contraste semble indiquer qu'elle est débouchante sur le superalliage. Le deuxième facteur à prendre en compte est le système de fixation des thermocouples d'asservissement à la surface de l'éprouvette. Dans les fours à lampes utilisés pour nos essais, le thermocouple est maintenu plaqué à l'éprouvette au moyen d'une boucle de fil de platine enserrant l'éprouvette et le thermocouple. Ce dispositif est fixé, à une extrémité, au bâti du four par un ressort qui permet d'appliquer un effort constant sur la tête de thermocouple, qui passe dans la boucle à l'autre extrémité. Ce système visible figure 2.15 impose une contrainte locale, maximale au niveau du thermocouple, qui va affecter la surface du revêtement et qui est une zone sur laquelle aucun prélèvement ne peut être effectué. Au cours de cet essai, le thermocouple était plaqué juste en-dessous de la balafre du revêtement. Nous présentons figure 2.15 ce que nous avons obtenu après 97 cycles (100/1100°, 15 min) avec ce montage.

Nous constatons qu'une boule de métal s'est formée au niveau de la balafre présentée précédemment. L'état de surface proche de cette boule de métal semble aussi très affecté comme le montre la figure 2.16.

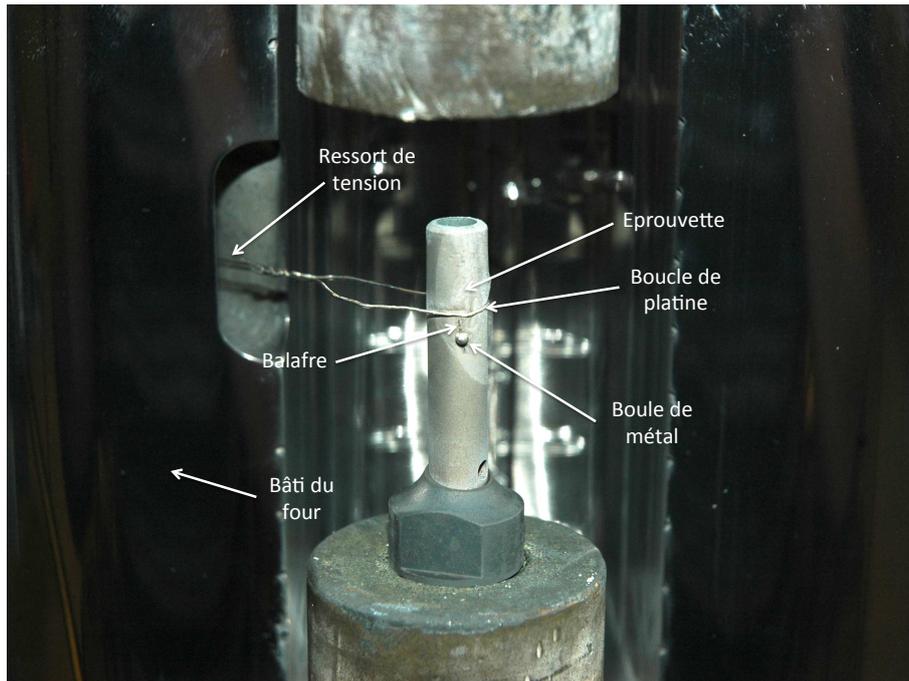


FIGURE 2.15 – Etat de surface du revêtement observé dans le four de cyclage thermique après 97 cycles (100/1100°C, 15 min)



FIGURE 2.16 – Etat de surface du revêtement près de la boule de métal après 97 cycles (100/1100°C, 15 min)

Nous constatons que la boucle de platine a marqué la surface, qui présente une rugosité macroscopique prononcée (à droite de la boule). D'autre part, nous constatons qu'une couche d'oxyde s'est formée (aspect mat de la pièce). Pour comprendre ce qui s'est passé,

une coupe transverse du revêtement a été préparée et observée, après avoir nickelé la surface de l'échantillon pour protéger la couche d'oxyde formée lors de la découpe. La reconstitution de la coupe après attaque chimique est représenté figure 2.17.

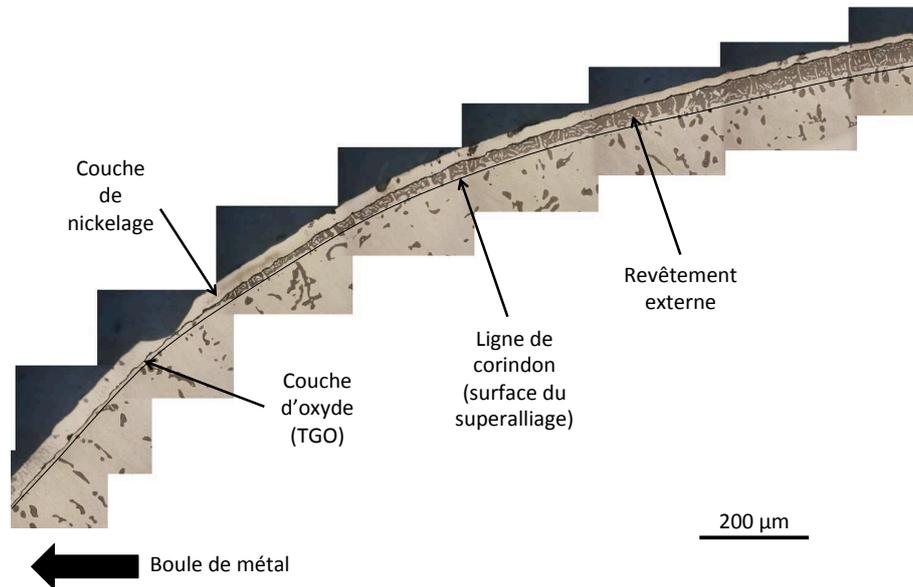


FIGURE 2.17 – Etat de surface du revêtement près de la boule de métal après 97 cycles (100/1100°C, 15 min)

A proximité de la balafre, et donc de la boule de métal formée en surface, le revêtement externe a disparu et il ne reste plus que la couche d'oxyde, formée initialement en surface du revêtement, en contact direct avec le superalliage. Tout se passe comme si on avait "vidé" l'espace entre la couche d'oxyde et le substrat, et que la matière enlevée était sortie par la "balafre", donnant lieu à la formation à la boule de métal.

Cette expérience nous a permis d'envisager le phénomène de rumpling sous un angle différent. En effet, à haute température, il est plus juste de voir le système comme une couche mince et flexible d'oxyde d'alumine liée au revêtement externe, qui est extrêmement visqueux à cette température, que comme un empilement de couches rigides couplées les unes aux autres. Pour imaginer ce que nous percevons, nous pouvons voir l'assemblage couche d'oxyde / revêtement externe à haute température comme la peau qui se forme sur le lait frais. En terme de modèle, nous nous rapprochons des modèles de type "polymères" évoqués précédemment. Le mécanisme hypothétique imaginé ici peut être résumé comme suit : le film mince d'alumine croît à haute température sur un revêtement externe visqueux, dont le volume reste constant. Pour accommoder l'augmentation de la surface libre imposée par la croissance de l'oxyde tout en conservant un volume constant de revêtement externe, la surface du revêtement se met à onduler, donnant naissance au rumpling. Le cyclage thermique permet de créer des défauts dans la couche d'alumine à basse température et d'accélérer sa croissance à haute température. Tout ce qui vient d'être dit n'est que supposition, et un très petit nombre de points abordés précédemment peuvent être prouvés expérimentalement pour appuyer cette théorie. Néanmoins cette analyse met en

avant le fait que c'est la croissance de l'oxyde qui pilote l'augmentation de la rugosité. C'est ce point que nous allons essayer d'appuyer expérimentalement par la suite.

### 2.2.3 Influence de l'environnement

Nous avons cherché à démontrer expérimentalement l'importance de la croissance de la couche d'alumine sur le rumpling. L'alumine est un oxyde formé à haute température par oxydation de l'aluminium contenu dans le revêtement externe par l'oxygène contenu dans l'atmosphère de travail. Privé d'oxygène, le film d'alumine ne peut se développer. Nous avons donc mis au point un banc d'oxydation thermique permettant de réaliser du cyclage thermique sous atmosphère contrôlée. Nous présentons par la suite l'installation ainsi que les résultats obtenus.

#### Cyclage thermique sous argon

**Montage expérimental** Le montage expérimental est constitué d'un four résistif vertical qui possède une partie chaude (zone chauffée par les résistances) et une partie froide. Les résistances chauffent un tube en silice étanche qui est alimenté en argon à une extrémité. L'échantillon va évoluer dans ce tube, entre les zones chaude et froide, grâce à l'asservissement en position, et donc en température, de la tige d'alumine le supportant. Le point clef de cette installation réside dans la pièce qui permet à la tige d'alumine de sortir du four. Cette pièce permet à la tige d'aller et venir pour qu'il y ait cyclage thermique tout en assurant une bonne étanchéité entre le tube de silice et l'environnement extérieur. Ceci est réalisé par un jeu de joints. D'autre part elle permet le refroidissement de la tige d'alumine de manière à ne pas brûler ces joints d'étanchéité. Un schéma présentant le fonctionnement de l'installation est présenté figure 2.18. L'avantage de ce four, outre le contrôle de l'atmosphère de travail, est la possibilité d'atteindre des températures très élevées ( $>1200^{\circ}\text{C}$ ) pendant des temps de maintien longs ( $>1\text{h}$ ).

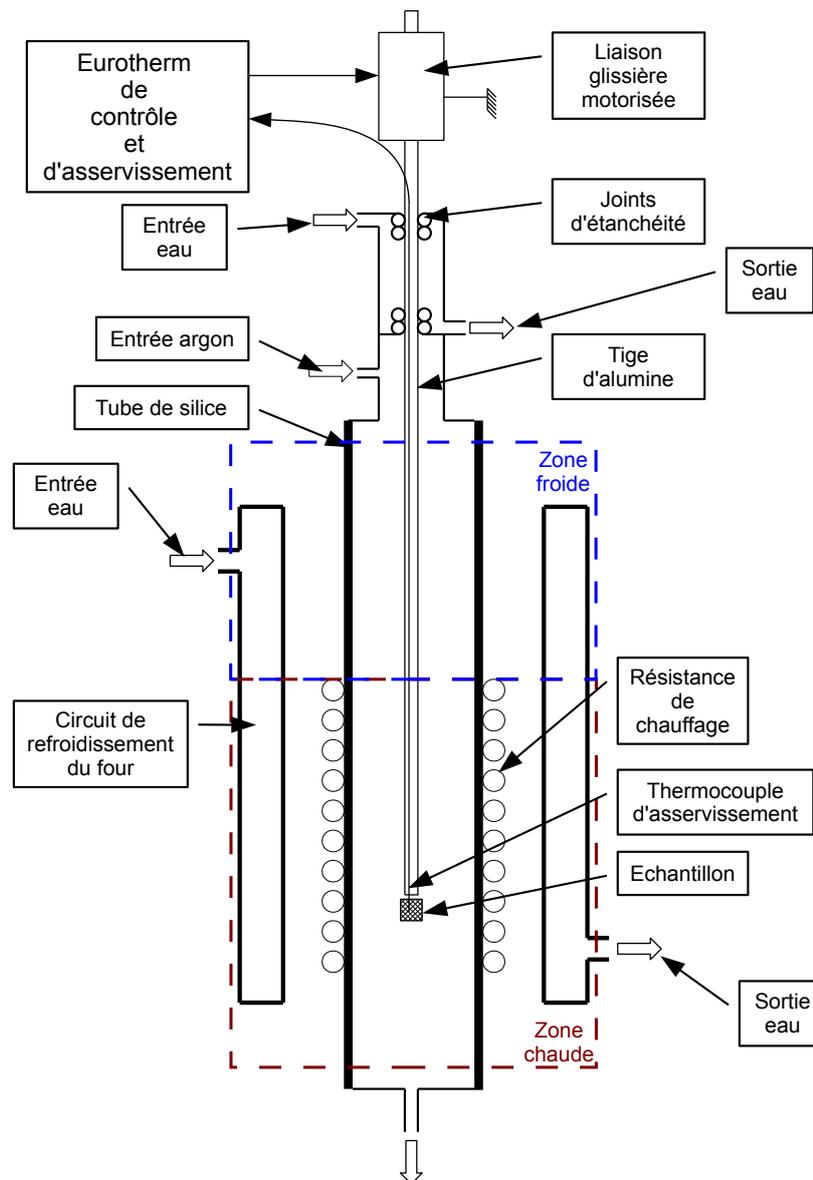


FIGURE 2.18 – Installation de cyclage thermique sous atmosphère contrôlée

Il est important de noter que nous n'avons pas essayé de contrôler avec précision la pression partielle d'argon dans l'atmosphère de travail. Un simple balayage à l'argon est utilisé, après avoir effectué un vide secondaire dans le four, pour supprimer le plus d'oxygène possible. Par conséquent, il reste toujours de l'oxygène dans l'atmosphère de travail, mais dans des proportions moindres que pour des conditions sous air.

**Présentation des résultats** Pour tester l'hypothèse selon laquelle la croissance de l'oxyde aurait une influence sur la rugosité du revêtement, nous avons décidé d'appliquer un chargement thermique 100/1100°C avec un temps de maintien de 5 min à 1100°C. C'est un chargement thermique très endommageant pour le revêtement sous air et ce pour des

temps relativement courts. Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus au cours de cet essai et par soucis de comparaison, nous incluons aux différentes figures les points expérimentaux obtenus dans le cas des essais sous air pour les mêmes conditions de chargement thermique.

La figure 2.19 présente l'évolution de la rugosité du revêtement au cours du cyclage thermique.

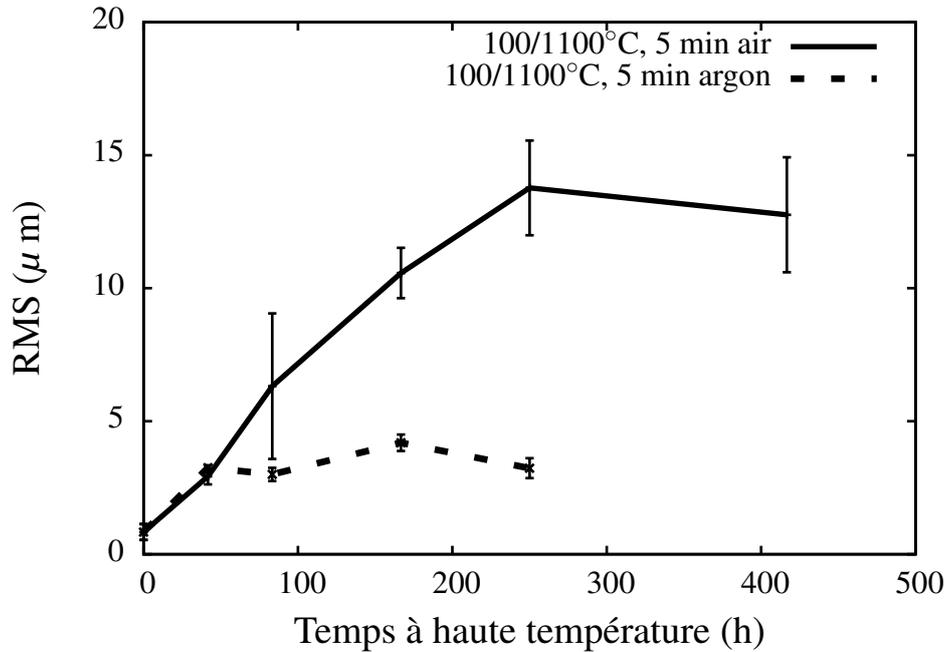


FIGURE 2.19 – Evolution de la rugosité en fonction du temps passé à haute température

Nous constatons que dans les deux cas la rugosité commence par augmenter, avant d'atteindre un palier. La partie transitoire de la prise de rugosité est équivalente pour les deux conditions testées. Par contre le niveau du palier ainsi que le moment où ce dernier est atteint varient d'un essai à l'autre. Le niveau de rugosité du palier sous argon ( $\approx 3\mu\text{m}$ ) est bien inférieur à celui atteint pour l'essai sous air ( $\approx 13\mu\text{m}$ ). Le palier sous argon est aussi atteint bien plus tôt que dans le cas sous air : 50 h sous argon contre 250 h sous air. En d'autres termes le rumpling est plus prononcé pour l'essai sous air que pour l'essai sous argon.

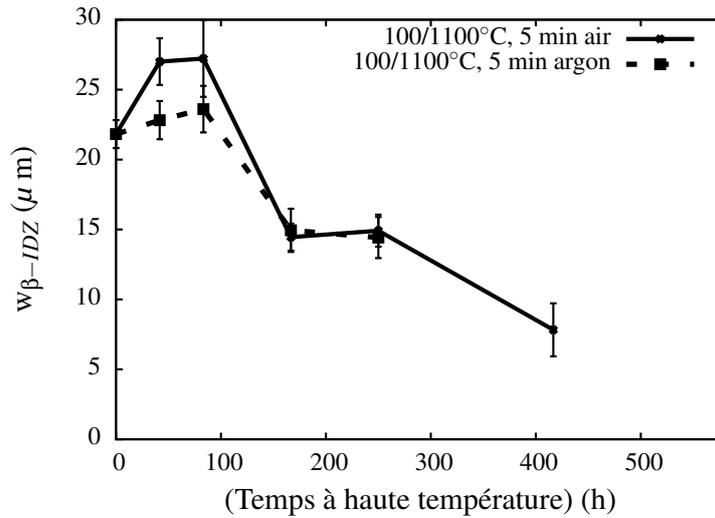


FIGURE 2.20 – Evolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ en fonction du temps cumulé à haute température ( $t_{HT}$ )

La figure 2.20 présente l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ définie au paragraphe 1.5.1, figure 1.11 en fonction du temps cumulé à haute température ( $t_{HT}$ ) pour les essais sous argon et sous air. Nous constatons que son évolution est quasiment identique dans les deux cas. La différence observée entre les deux essais entre 6 et 10 h de traitement peut être expliquée par l'homogénéisation du revêtement. En effet, pour réaliser ces essais, deux éprouvettes différentes ont été utilisées, pour lesquelles le profil de composition initial en éléments peut varier. Aussi, l'homogénéisation du revêtement peut varier d'une éprouvette à l'autre et modifier les premières valeurs d'épaisseur de couche  $\beta$ -IDZ mesurées.

Nous présentons figure 2.21 l'évolution de la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$  en fonction du temps pour les deux essais.

Nous constatons que dans les deux cas la fraction de phase augmente avec le temps passé à haute température. Au cours des 100 premières heures de traitement, l'évolution de la fraction surfacique transformée est plus importante pour les premiers cycles de l'essai sous argon que pour celui sous air. Passé 100 heures, la fraction surfacique de phases transformées sous argon a tendance à rejoindre les valeurs obtenues sous air.

Pour finir, nous présentons figure 2.22 les microstructures en coupe obtenues après 2000 cycles (100/1100°C, 5 min) sous air et sous argon.

Nous constatons que les épaisseurs de couche  $\beta$ -IDZ sont comparables et que la rugosité est moindre pour le cyclage sous air que pour celui sous argon. Par contre nous constatons que la transformation de phase est relativement plus homogène dans l'ensemble du revêtement externe pour l'essai sous argon.

En résumé, nous observons une évolution de la rugosité du revêtement très différente d'un essai à l'autre, sans pour autant constater de différences fondamentales du point de vu microstructural entre les deux essais.

Si nous admettons que le changement d'atmosphère n'a pas d'impact majeur sur l'évolution microstructurale du revêtement externe, la seule variable susceptible de varier dans cet essai est la croissance de la couche d'oxyde : en fournissant moins d'oxygène pour

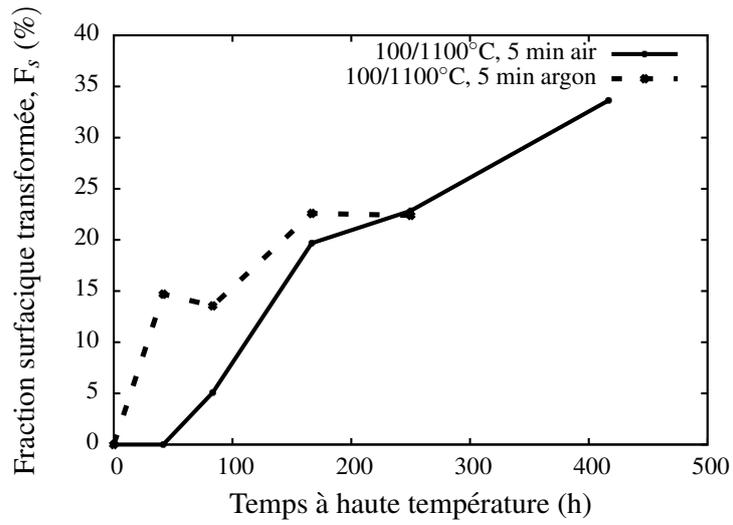


FIGURE 2.21 – Evolution de la fraction surfacique de phase transformée en fonction du temps passé à haute température

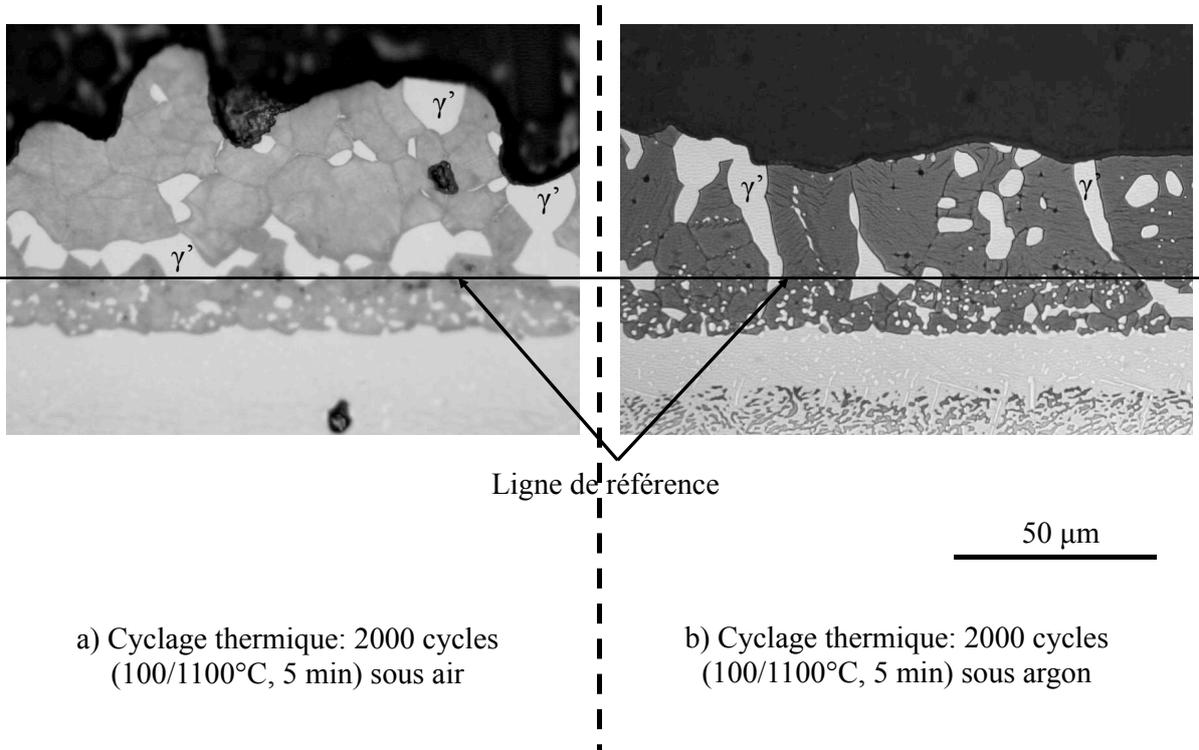


FIGURE 2.22 – Comparaison des microstructures obtenues sous air et sous argon pour 2000 cycles 5 min ( $\approx 170$  h)

l'oxydation du revêtement, il est possible que nous ayons modifié les cinétiques de formation de l'alumine ou que nous ayons favorisé l'apparition d'oxydes de natures différentes, ayant des cinétiques de croissances et une adhérence différente. Cette expérience met néanmoins en évidence l'impact significatif de la couche d'oxyde sur le rumpling. Il convient à présent d'étudier les modifications apportées à cette couche d'oxyde lors du changement d'atmosphère.

**Etude de la nature des oxydes formés** Pour répondre à la question de la nature des oxydes formés en surface au cours des deux essais, nous avons analysé leur structure en utilisant les rayons X (RX) en conditions  $\theta - 2\theta$ , sous incidence rasante en collaboration avec V. Ji (LEMHE, Université d'Orsay, Paris XI). En effet, les RX sont couramment utilisés pour identifier les phases cristallographiques présentes dans un matériau donné [69]. Le balayage angulaire  $\theta - 2\theta$  consiste en la rotation de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau incident, modifiant ainsi les conditions de diffraction des phases présentes. Pour chaque position angulaire, le nombre de photons diffractés est compté et reporté sur un graphique présentant le nombre de photons détectés en fonction de l'angle  $\theta$ , appelé diffractogramme. Un diffractogramme classique est constitué d'une succession de pics d'intensité pour des positions angulaires données. La position et l'intensité de ces pics dépendent de la structure atomique de la matière : l'intensité des photons diffractés est maximale quand le cristal constituant la matière étudiée respecte les conditions de Bragg. A chaque phase cristallisée est associée un diffractogramme unique, la position des pics dépendant des dimensions de la maille élémentaire et l'intensité des pics dépendant de l'arrangement atomique dans le cristal. Pour identifier les phases présentes dans un matériau multiphasé, le diffractogramme obtenu est comparé à ceux des matériaux monophasés répertoriés dans une base de données. Ainsi nous pouvons en déduire les différentes phases présentes, ainsi que leurs proportions dans le matériau.

L'angle d'incidence quant à lui va permettre de modifier la pénétration du rayonnement RX dans la matière : en incidence normale, le rayonnement arrive parallèlement à la normale à la surface de l'échantillon, et pénètre donc profondément dans celui-ci. Ceci est problématique dans notre cas si la couche d'oxyde est très fine : le rayonnement va la traverser et la majorité du signal proviendra du revêtement externe, ce qui rendra l'analyse des oxydes de surface difficile, voir impossible. Pour un angle rasant en revanche, le rayonnement arrive avec un angle compris entre 2 et 3 ° avec la surface de l'échantillon, ce qui limite la pénétration de ce dernier. Ainsi, une part plus importante du signal provient de la surface de l'échantillon, et donc de la couche d'oxyde. La figure 2.23 présente la méthode utilisée pour les rayons X rasants.

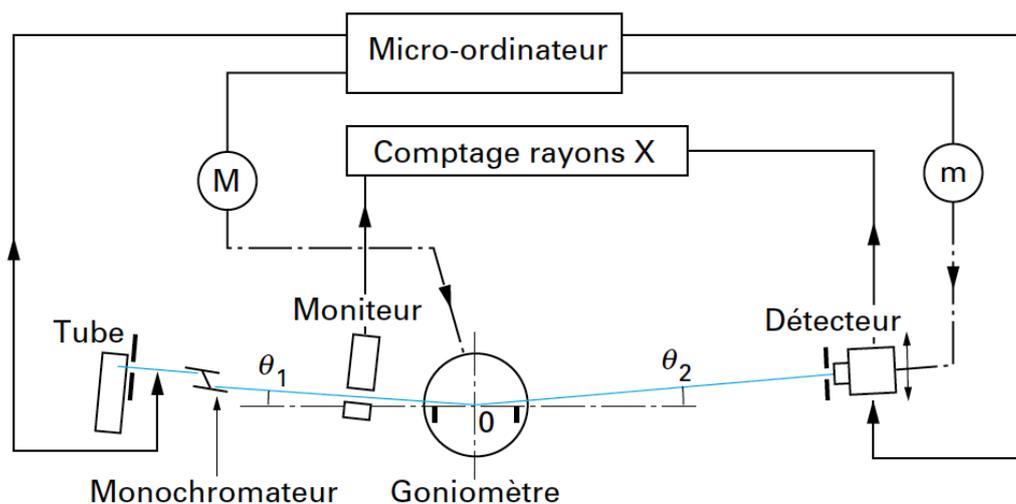


FIGURE 2.23 – Schéma présentant la méthode des RX rasants [70]

Les diffractogrammes obtenus en RX rasants pour les deux essais sont présentés figure 2.24.

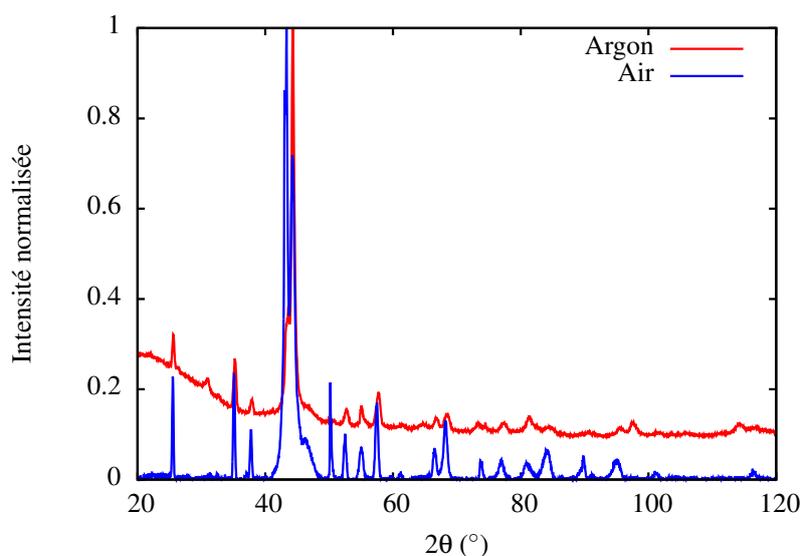


FIGURE 2.24 – Diffractogrammes obtenus sur des échantillons cyclés 1000 cycles (100/1100°C, 5 min) sous air et sous argon

Les principales raies caractéristiques des phases présentes sont indiquées sur le diffractogramme figure 2.24. En analysant plus avant l'intensité relative de chaque pic, il est possible d'estimer la proportion relative de chaque phase détectée dans l'échantillon. Ces résultats sont présentés figure 2.25.

Nous remarquons que sous air, la proportion d'alumine formée est plus importante que dans le cas sous argon : l'échantillon cyclé sous air développe plus d'alumine que celui cyclé sous argon. Nous constatons que sous argon, la couche d'oxyde est aussi constituée d'oxydes riches en chrome ( $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ ) ou d'oxydes de titane ( $\text{TiO}_2$ ). D'autre part nous

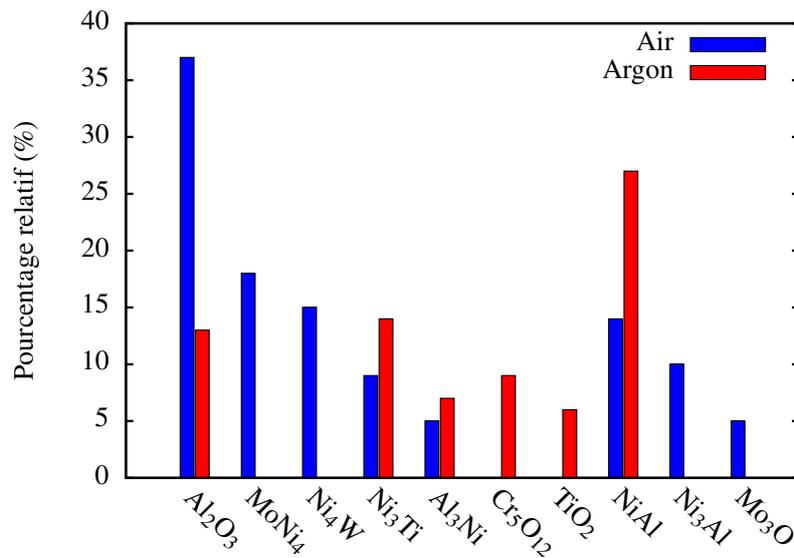
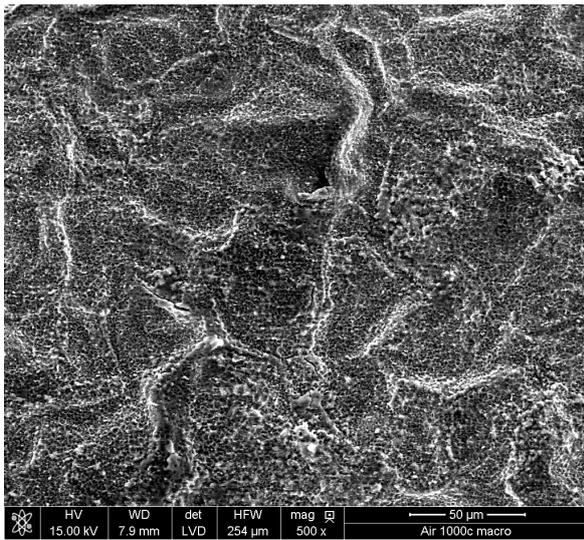
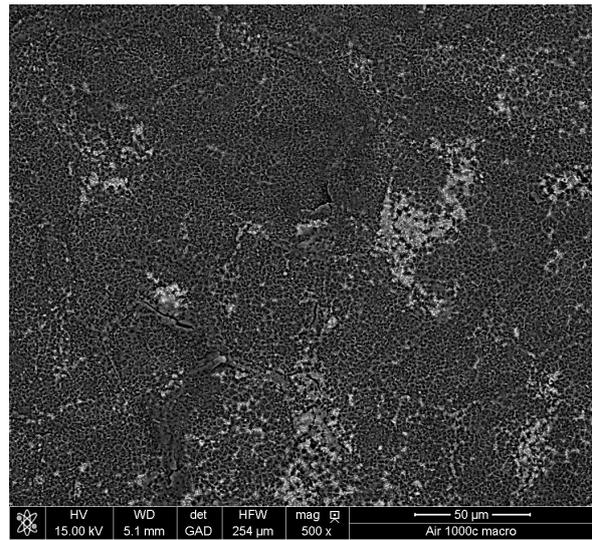


FIGURE 2.25 – Phases présentes dans la couche d’oxyde formé sur deux échantillons cyclés 1000 cycles (100/1100°C, 5min) sous air et sous argon, ainsi que la proportion de ces phases dans la couche d’oxyde

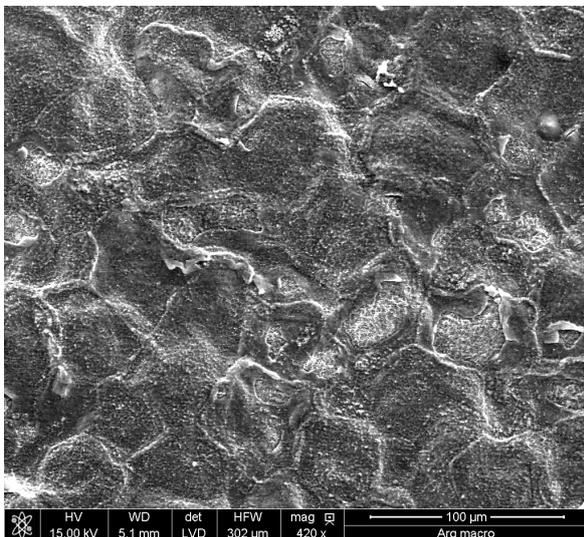
remarquons la présence de la phase NiAl (le revêtement externe). Ceci indique que dans les deux cas, soit ce signal est la résultante de la pénétration du faisceau d’électrons dans le revêtement externe, soit que des zones plus ou moins importantes de la surface sont à nues, non couvertes par l’oxyde. Pour vérifier ce dernier point, nous avons réalisé une étude des oxydes de surface obtenus, à l’aide d’un MEB environnemental, permettant de travailler sous un vide peu poussé afin d’observer sans effet de chargement la couche d’oxyde isolante en surface. Nous présentons figure 2.26 la morphologie de la surface oxydée ainsi observée.



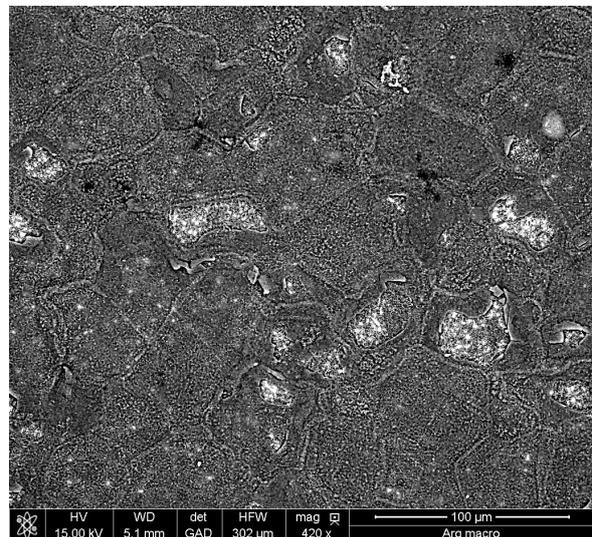
(a) Air : image électrons secondaires (ES)



(b) Air : image électrons rétrodiffusés (ER)



(c) Argon : image électrons secondaires (ES)



(d) Argon : image électrons rétrodiffusés (ER)

FIGURE 2.26 – Morphologie de la surface oxydée pour deux échantillons cyclés 1000 cycles (100/1100°C, 5 min) sous air et sous argon

Nous constatons que la surface de l'échantillon cyclé sous air est plus convoluée que celle de l'échantillon cyclé sous argon. D'autre part l'échantillon cyclé sous argon présente des zones en surface où la couche d'oxyde est différente, repérée par des tâches blanches figure 2.26(d), que nous ne retrouvons pas pour l'échantillon cyclé sous air. La figure 2.27 présente un zoom sur une de ces tâches. Nous constatons qu'une couche dense d'oxyde est en croissance au-dessus d'un réseau d'oxydes fins, formés sur le revêtement.

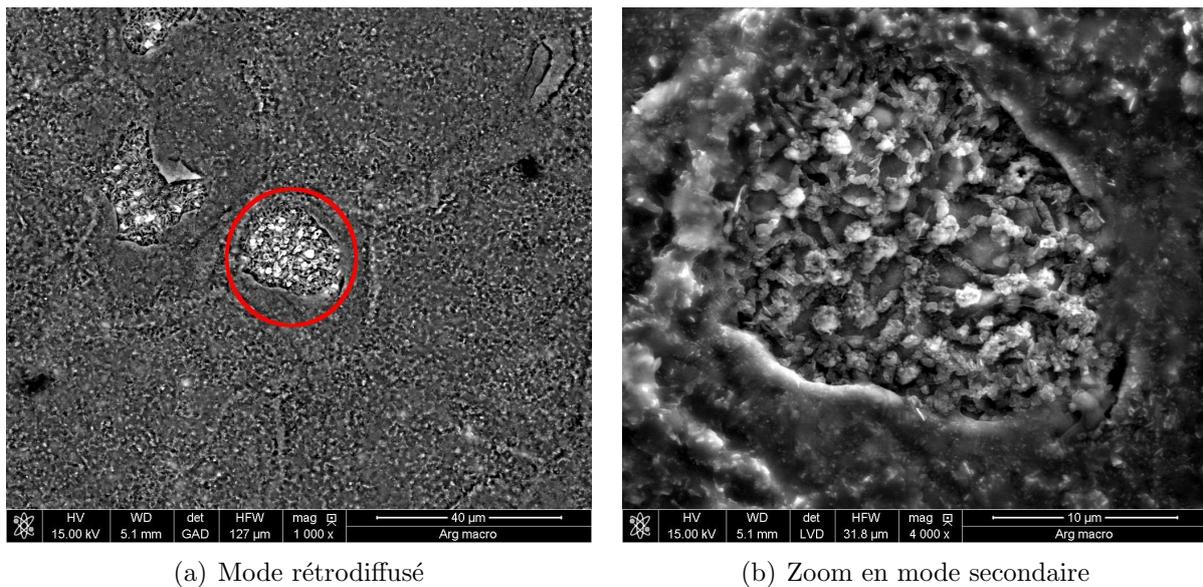


FIGURE 2.27 – Détail d’une zone blanche, figure 2.27(b), pour un échantillon cyclé 1000 cycles (100/1100°C, 5 min) sous argon

En conclusion, avec cette expérience nous mettons bien en évidence l’influence de la croissance de la couche d’oxyde sur le phénomène de rumpling : l’échantillon qui présente la couche d’oxyde la moins couvrante, c’est-à-dire moins de zones où l’oxyde est potentiellement en train de croître, présente un niveau de rugosité inférieur à celui obtenu pour une couche d’oxyde couvrant entièrement la surface de l’échantillon. Ceci nous permet de dire que la croissance de l’oxyde est le mécanisme principal dans l’augmentation de la rugosité pour le système NiAlPt. Balint et al. [47] sont parvenus à cette conclusion en observant l’anisotropie de la rugosité obtenue en condition FMT. Après avoir montré l’importance de la croissance de la couche d’oxyde sur le phénomène de rumpling, analysons l’évolution de son épaisseur.

## 2.3 Epaisseurs d’oxydes

L’épaisseur d’oxyde est souvent mesurée dans la littérature sur un système barrière thermique complet, c’est-à-dire le superalliage, le revêtement utilisé comme sous-couche et la barrière thermique [71–73]. La cinétique d’augmentation de l’épaisseur d’oxyde est bien souvent modélisée par une loi de croissance quadratique, dont la cinétique est fonction de la température et de l’état de contrainte du revêtement [74]. Ces lois de croissance d’oxyde sont utilisées en entrée de modèles visant à modéliser la durée de vie du système barrière thermique et pour lesquels il est crucial de connaître l’épaisseur de cette couche [71–73]. D’autres études ont utilisé la piezo-spectroscopie, et plus particulièrement la luminescence des ions  $\text{Cr}^{3+}$  incorporés à l’alumine au cours de sa croissance, pour mesurer les contraintes dans la couche d’oxyde [75–78]. Sridharan et al. [78] ont aussi relié l’état de contrainte de la couche d’oxyde à son épaisseur, tandis que Wen et al. [77] ont relié l’état de contrainte de l’oxyde à la durée de vie de la barrière thermique. Dans notre cas, c’est-à-dire sans la barrière thermique, le problème qui est souvent avancé, et que nous avons aussi rencontré, est que l’épaisseur de la couche d’oxyde n’est pas homogène sur toute la longueur de la

surface et présente de nombreux accidents qui rendent l'erreur de mesure comparable à l'épaisseur moyenne ayant crû. Cette difficulté a été surmontée dans notre cas en travaillant au microscope optique, sur de grandes longueurs d'interface, et en utilisant la résolution maximale de la caméra permettant de prendre les photos. En utilisant un traitement d'image sur chacune des photos obtenues, nous obtenons une épaisseur d'oxyde moyenne avec une erreur de mesure raisonnable, c'est-à-dire inférieure à la valeur moyenne mesurée. La figure 2.28 présente un exemple d'image à partir de laquelle nous travaillons ainsi que le résultat du traitement d'image superposé à l'image initiale.

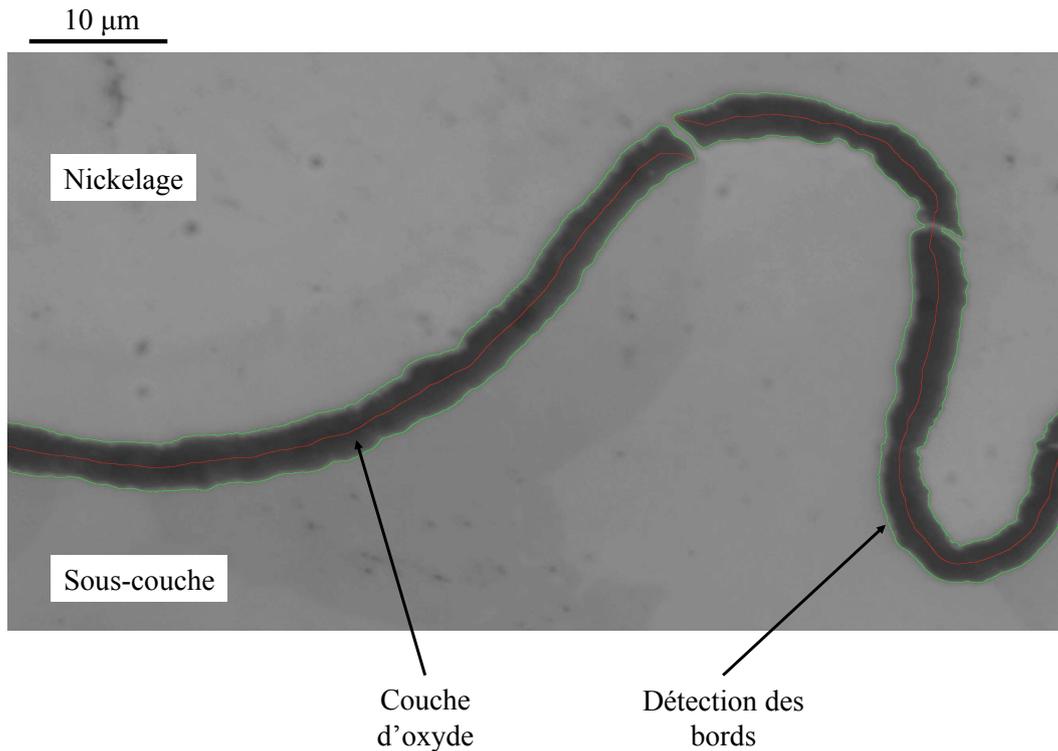


FIGURE 2.28 – Résultat du traitement d'image permettant de mesurer l'épaisseur d'oxyde à partir d'images optiques

La longueur totale analysée par échantillon est d'environ 1 mm. Les lignes vertes correspondent à la détection de la couche d'oxyde et la ligne rouge à la ligne d'égale distance entre les deux lignes vertes, figure 2.28. Comme nous l'avons fait précédemment, nous allons nous intéresser à l'influence des différents paramètres du cyclage sur l'évolution de cette épaisseur. La figure 2.29 présente l'influence de la température maximale de cyclage thermique sur l'évolution de l'épaisseur d'oxyde. Nous supposons que la cinétique apparente de l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde suit une loi de Wagner, c'est-à-dire du type :

$$e^2 = e_0^2 + \alpha * t \quad (2.14)$$

où  $e_0$  est l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde, supposée nulle ici, et  $\alpha$  est une constante d'oxydation.

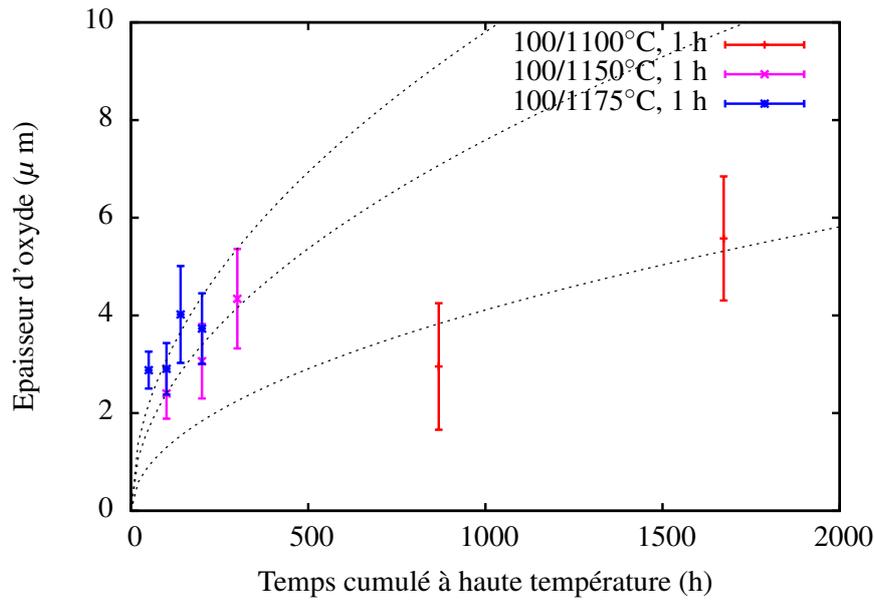


FIGURE 2.29 – Influence de la température maximale du cycle thermique sur l'épaisseur d'oxyde, en ligne pointillée le modèle équation 2.14

Nous remarquons là encore que la cinétique de croissance de l'oxyde est thermiquement activée et que l'épaisseur de l'oxyde est d'autant plus importante que la température du cycle est élevée. Les valeurs ajustées de  $\alpha$  sont résumées dans la table 2.2.

Essai	$\alpha$ ( $\times 10^{-6} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
(100/1100°C, 1 h)	4.7
(100/1150°C, 1 h)	16
(100/1175°C, 1 h)	26.7

TABLE 2.2 – Valeurs ajustées de  $\alpha$  pour  $e_0 = 0$  équation 2.14

La figure 2.30 présente l'influence de la fréquence de cyclage sur l'épaisseur d'oxyde mesurée.

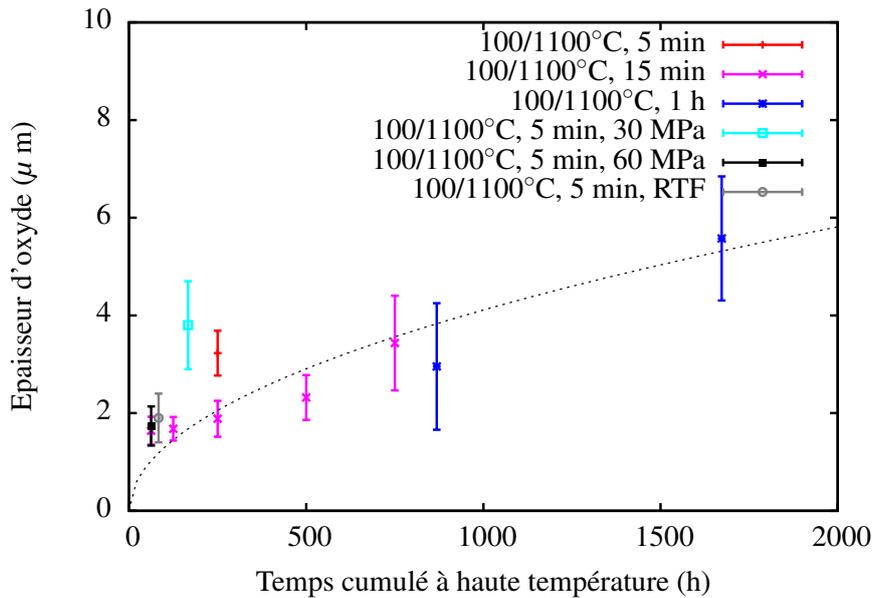


FIGURE 2.30 – Influence de la fréquence de cyclage sur l'épaisseur d'oxyde. Présentation des résultats obtenus pour les essais thermo-mécaniques

Là encore, l'épaisseur et sa cinétique d'évolution sont d'autant plus importantes que la fréquence est élevée. Concernant les essais thermomécaniques, nous ne possédons pas suffisamment de points au mêmes temps de cyclage pour dégager une tendance claire. Nous présentons les mesures à disposition figure 2.30. Nous constatons néanmoins que l'essai (100/1100°C, 5 min, 30 MPa) semble conduire à une épaisseur d'oxyde plus importante que pour l'essai (100/1100°C, 5 min). Il n'apparaît pas de différence significative entre les essais (100/1100°C, 15 min) et (100/1100°C, 1 h).

Après avoir présenté l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de différents paramètres de cyclage thermique, nous allons nous intéresser à l'écaillage de cette couche d'oxyde au cours d'essais dédiés effectués à température ambiante et décrits précédemment.

## 2.4 Ecaillage à température ambiante de la couche d'oxyde

Cette technique de mesure d'écaillage de la couche d'oxyde par compression par paliers à froid est une technique originale développée au Centre des Matériaux au cours de la thèse de M. Harvey [35]. Cette expérience permet de lier la fraction de surface oxydée écaillée en fonction de la déformation appliquée au revêtement. Une loi de probabilité de Weibull à deux paramètres a été utilisée avec succès [79] pour lier à une déformation donnée une probabilité d'écaillage directement liée à la fraction surfacique écaillée. Cette méthode permet aussi d'estimer l'adhérence des oxydes formés en surface du revêtement. Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux types de dépouillement pour obtenir l'évolution de la fraction surfacique écaillée en fonction de la contrainte locale mesurée par corrélation d'image : une méthode globale (10 x 7 mm<sup>2</sup>) et locale (3 x 2 mm<sup>2</sup>), cf. chapitre 1. Nous

commençons donc par présenter les résultats obtenus avec ces deux méthodes, figure 2.31.

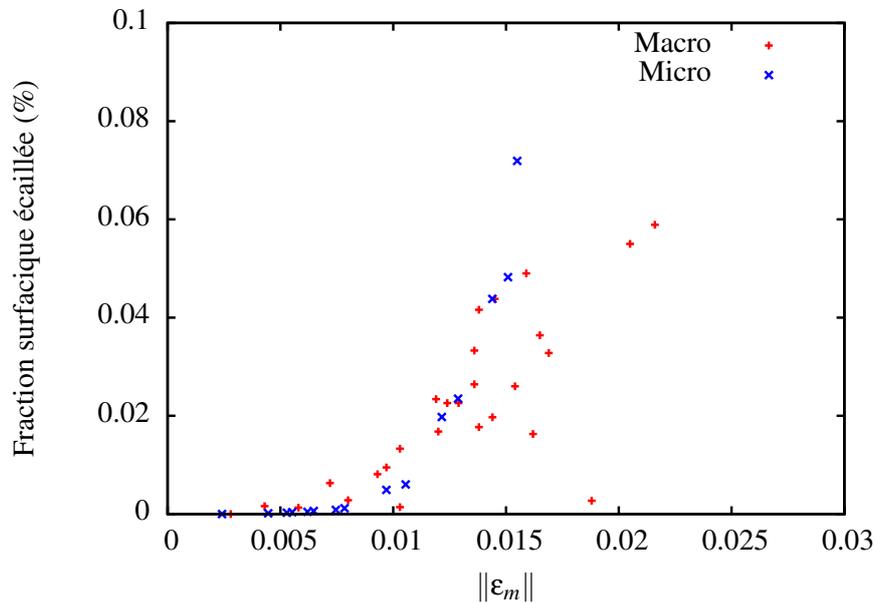


FIGURE 2.31 – Comparaison de l'évolution de la fraction écaillée en fonction de la déformation locale appliquée pour les deux méthodes de dépouillement

Nous constatons figure 2.31 que les résultats obtenus avec les deux méthodes sont assez proches. La méthode globale fournit plus de points, mais avec un fort bruit de mesure. De plus cette méthode nécessite un positionnement des cartographies d'écaillage vis à vis du champ de déformation local. Ceci est plutôt aisé lorsque l'oxyde s'écaille facilement et pour lequel les zones de déformations maximales correspondent bien aux zones les plus écaillées. Par contre si l'écaillage est trop homogène, alors le repositionnement entre champ de déformation et zones écaillées est quasiment impossible ou entraînant une telle erreur de mesure qu'aucune conclusion ne peut être tirée. La méthode locale ne nécessite pas de repositionnement des différentes cartographies obtenues, elle est donc plus aisée à mettre en oeuvre, mais est moins représentative. Néanmoins, le choix d'une méthode plutôt qu'une autre n'entraînant pas de modification significative dans la qualité des résultats, c'est la méthode locale que nous utiliserons par la suite. Nous présentons figure 2.32 l'évolution de la fraction surfacique écaillée en fonction de la déformation en utilisant la méthode locale pour les différentes conditions de vieillissement testées.

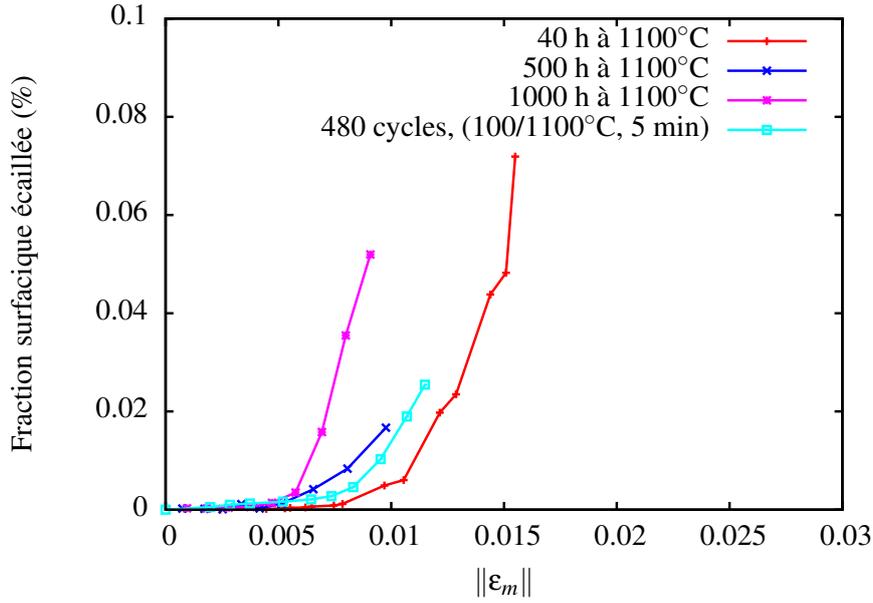


FIGURE 2.32 – Evolution de la fraction surfacique écaillée pour les différents essais réalisés dans cette étude

Nous constatons que dans tous les cas, la fraction surfacique écaillée augmente avec le niveau de déformation mesurée localement. Pour les essais isothermes, l'augmentation est d'autant plus rapide que le temps passé à haute température est élevé, c'est-à-dire que l'épaisseur d'oxyde est importante. L'oxydation cyclique semble elle aussi accélérer le phénomène. Ces résultats peuvent être analysés de manière plus précise en utilisant le formalisme de Weibull, particulièrement adapté à l'étude de fiabilité des matériaux fragiles comme les céramiques [79]. En faisant l'hypothèse que la fraction surfacique écaillée mesurée expérimentalement pour un niveau de déformation  $\epsilon$  donné représente la somme des fractions surfaciques écaillées aux déformations inférieures, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$F_X(\epsilon) = P(X \leq \epsilon) = \sum (f_X \leq \epsilon) = f_s(\epsilon)$$

où  $f_X$  représente la fraction surfacique d'oxyde écaillée pour un niveau de déformation donné  $\epsilon$  et  $f_s$  représente la fraction surfacique écaillée expérimentale. En utilisant la loi de probabilité de Weibull à deux paramètres pour décrire ces phénomènes d'écaillage, nous modélisons la fraction écaillée par une formulation en déformation, équation 2.15 :

$$F_X(\epsilon) = \left( 1 - \exp \left[ - \left| \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} \right|^m \right] \right) \quad (2.15)$$

où  $m$  est l'exposant de Weibull et  $\epsilon_0$  est un paramètre modèle. Nous présentons figure 2.33 les résultats expérimentaux tracés dans un diagramme de Weibull.

Sur ces courbes, la pente des droites de régression est égale à l'exposant de Weibull, tandis que l'ordonnée à l'origine permet de calculer  $\epsilon_0$ . Nous constatons que dans le cas isotherme 40h à 1100°C, le revêtement présente un module de Weibull unique. Cet essai constituera notre essai de référence. Pour les autres essais isothermes, nous constatons une rupture de pente : pour des valeurs de déformations inférieures à une valeur de transition

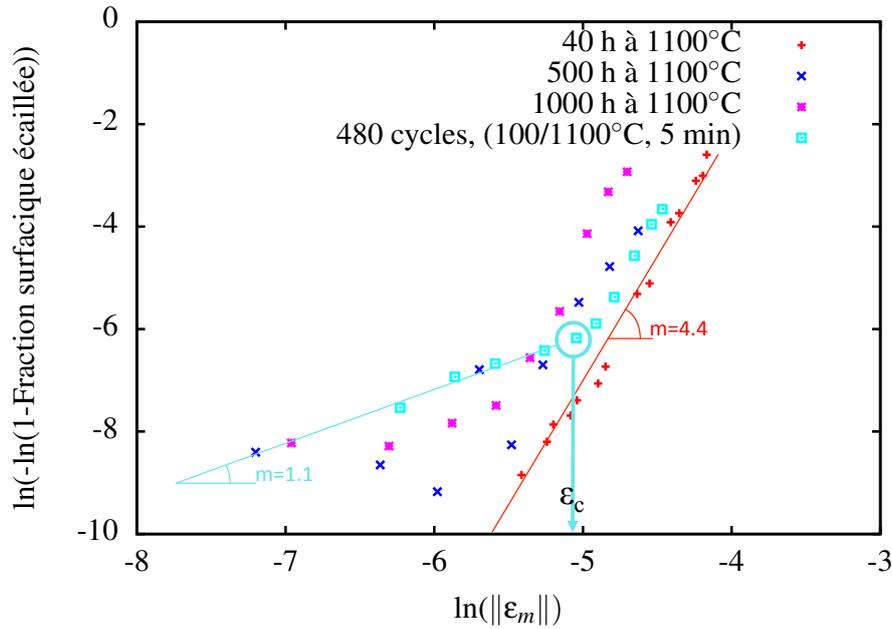


FIGURE 2.33 – Evolution de la fraction surfacique écaillée pour les différents essais réalisés dans cette étude dans un diagramme de Weibull

( $\varepsilon_t$ ), le module de Weibull est inférieur à celui obtenu dans l'essai de référence. Une fois cette déformation dépassée, le module de Weibull converge vers celui de référence. Dans tous les cas, le module de Weibull obtenu pour  $\varepsilon$  inférieur à  $\varepsilon_t$  semble indépendant du type d'essai considéré. Les valeurs obtenues pour les modules de Weibull et pour  $\varepsilon_t$  sont présentées table 2.3.

Essai	$\varepsilon_t$ (%)	$m$ ( $\varepsilon < \varepsilon_t$ )	$m$ ( $\varepsilon > \varepsilon_t$ )
500 h à 1100°C	0.51	1.1	4.4
1000 h à 1100°C	0.45		
480 cycles (100/1100°C, 5 min), équivalent à 40h à 1100°C	0.7		

TABLE 2.3 – Valeurs mesurées pour  $\varepsilon_t$  et les exposants de Weibull

Nous constatons aussi que pour les essais isothermes à fraction écaillée donnée, les niveaux de déformation appliqués sont d'autant plus faibles que le temps à haute température est long, i.e. que l'épaisseur d'oxyde est épaisse. Ceci semble indiquer que plus l'oxyde est épais et plus l'adhérence de ce dernier est réduite. Ceci a été illustré par Gray et al. [80] qui ont montré que pour l'oxyde formé en surface d'un revêtement MCrAlY oxydé de manière isotherme à 1100°C, sa fraction écaillée lors du refroidissement à température ambiante était d'autant plus élevée que l'épaisseur d'oxyde était importante (figure 2.34).

Evans et al. [81, 82] ont proposé un formalisme permettant d'expliquer l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur l'écaillage de l'oxyde. Pour une couche fine sollicitée en déformations biaxiales pendant le refroidissement du revêtement, ils ont notamment exprimé l'énergie interfaciale entre le revêtement et l'oxyde par la relation 2.16 :

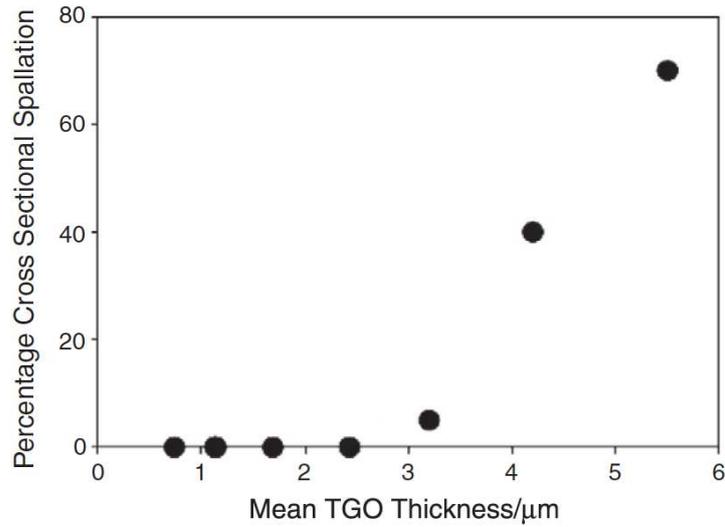


FIGURE 2.34 – Evolution de la fraction d’oxyde écaillée à la surface d’un revêtement MCrAlY lors du refroidissement à l’ambiante en fonction de l’épaisseur de la couche d’oxyde développée de manière isotherme à 1100°C [80]

$$\gamma = \frac{[\sigma_g + E_{ox}(\Delta T)(\Delta\alpha)]^2 (1 - \nu_{ox})h}{E_{ox}} \quad (2.16)$$

où  $\sigma_g$  est la contrainte de croissance de l’oxyde,  $\Delta T$  est la différence de température lors du refroidissement,  $E_{ox}$  est le module d’Young de l’oxyde,  $\nu_{ox}$  est le coefficient de Poisson de l’oxyde,  $\Delta\alpha$  est la différence de coefficients de dilatation thermique entre le revêtement et l’oxyde,  $h$  est l’épaisseur de la couche d’oxyde et  $\gamma$  est l’énergie d’interface revêtement / oxyde par unité de surface. Le raisonnement développé dans [81] est le suivant : lorsque l’énergie d’interface  $\gamma$  devient supérieure à une énergie critique,  $\gamma_f$ , la couche d’oxyde commence à s’écailler. Nous constatons équation 2.16 que pour un revêtement donné et un différentiel de température fixé, cette énergie critique  $\gamma_f$  est directement liée à l’épaisseur de la couche d’oxyde. Tout ceci permet d’interpréter les résultats obtenus.

Pour le vieillissement cyclique 480 cycles (100/1100°C, 5 min), dont le temps cumulé à 1100°C est équivalent à celui obtenu pour l’essai de référence 40 h isotherme à 1100°C, nous constatons que l’adhérence de l’oxyde diminue par rapport au cas isotherme.

Nous clôturons cette partie en revenant sur la comparaison entre le revêtement NiAlPt et NiAlCr étudié par M.Harvey [35]. Nous pouvons comparer les résultats obtenus par la méthode globale, pour des vieillissements isothermes cumulant le même nombre d’heure à haute température (40 h). Les résultats sont présentés figure 2.35 dans un diagramme de Weibull.

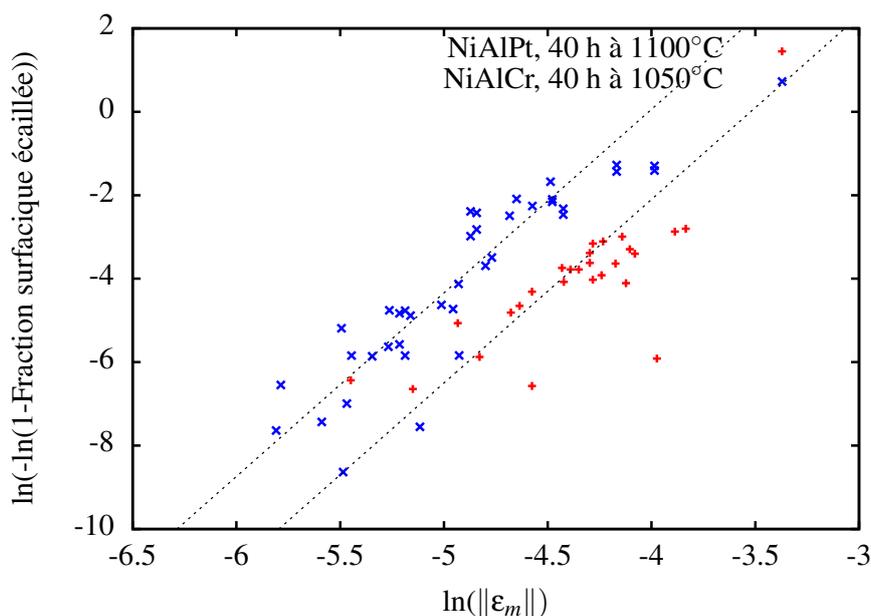


FIGURE 2.35 – Evolutions comparées de la fraction surfacique écaillée pour les essais réalisés sur NiAlPt et NiAlCr dans un diagramme de Weibull

Nous constatons qu'à fraction écaillée donnée, les niveaux de déformation appliqués sont plus élevés pour NiAlPt que pour NiAlCr, ce qui confirme la meilleure adhérence de l'oxyde sur NiAlPt que sur NiAlCr, alors même que la température d'oxydation est plus élevée pour NiAlPt que pour NiAlCr. Après nous être intéressés à la surface du revêtement, nous nous intéressons aux transformations de phases ayant lieu dans le revêtement externe.

## 2.5 Transformations de phases et composition du revêtement

Au cours du vieillissement du revêtement externe à haute température, un certain nombre de transformations de phase vont avoir lieu à cause de la diffusion des éléments d'alliages dans le système NiAlPt / AM1. Les principales transformations de phases référencées dans la littérature et identifiées au cours de cette étude sont la transformation  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$   $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et la transformation réversible martensitique de la phase  $\beta$ -NiAl. Ces transformations de phase étant très liées à la composition chimique de la phase  $\beta$ , nous commencerons par présenter l'évolution de la composition chimique du revêtement avant de nous intéresser aux changements de phase à proprement parler.

### 2.5.1 Composition chimique du revêtement

Dans cette partie nous nous intéressons à la composition chimique de la phase  $\beta$  du revêtement. Celle-ci a été réalisée sur des coupes du revêtement, au moyen d'une microsonde de Castaing en utilisant un faisceau défocalisé. La défocalisation permet de balayer une surface plus grande d'échantillon, et de moyennner le signal provenant de l'échantillon. Ceci permet de minimiser le signal pouvant provenir de précipités ou de phases transformées sous la surface analysée, et donc d'obtenir une mesure plus fiable de la composition chimique de la matrice  $\beta$ . Le principe de cette méthode est présenté figure 2.36.

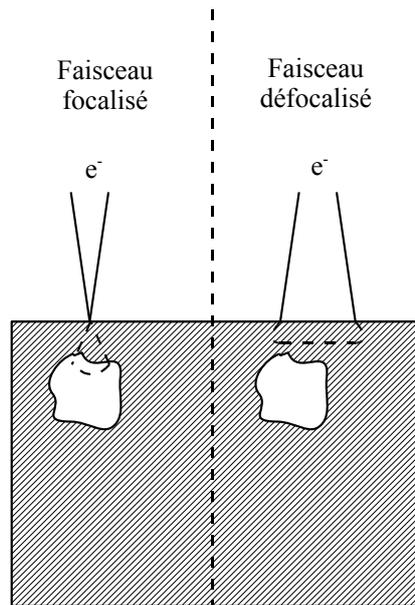


FIGURE 2.36 – Méthode du faisceau défocalisé

La figure 2.37 présente l'évolution de la concentration de la phase  $\beta$ -NiAl du revêtement au cours du temps cumulé à haute température. Il est important de noter que sur cette figure, tous les essais sont présentés, pour toutes les conditions thermo-mécaniques testées dans cette étude.

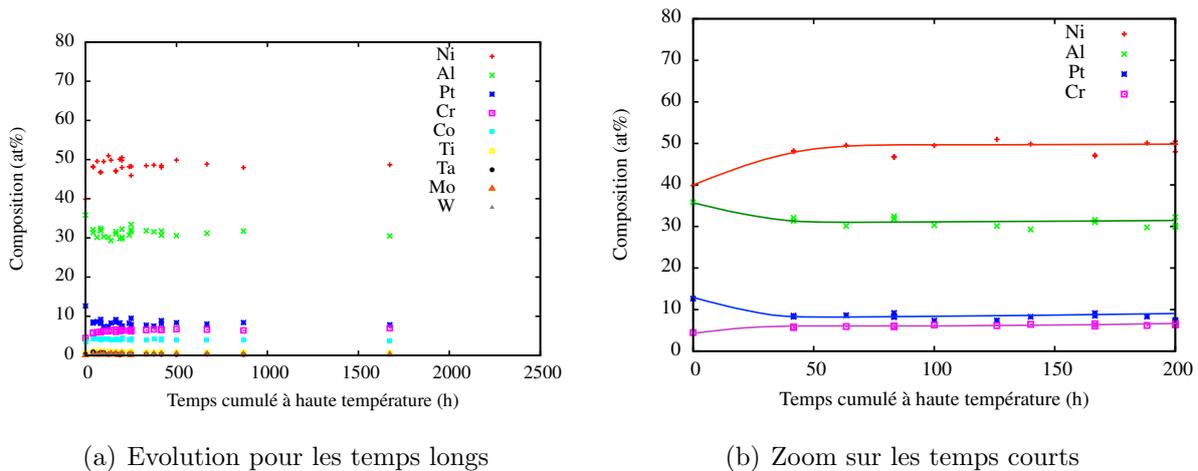


FIGURE 2.37 – Evolution de la composition chimique de la phase  $\beta$ -NiAl du revêtement en fonction du temps cumulé à haute température pour tous les essais de cette étude

Nous constatons figure 2.37(a) que la concentration en éléments d’alliage dans le revêtement se stabilise après 50 heures cumulées à haute température pour les différents éléments analysés. Le chrome et le cobalt diffusent rapidement du substrat vers le revêtement externe, puis leur concentration se stabilise. D’autres éléments tels que le titane ou le tantale restent à l’état de trace dans le revêtement externe. La figure 2.37(b) met l’accent sur l’homogénéisation de la composition du revêtement au cours des premières heures en service. La composition d’équilibre des différents éléments sont présentés dans le tableau 2.4. Nous présentons dans le même tableau les compositions obtenues dans la littérature. L’erreur de mesure de la composition dans notre cas est de 0.5 at %.

Référence	Al	Ni	Pt	Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti
<b>Cette étude</b>	30.9	48.7	8.4	6.7	3.9	0.3	0.2	0.3	0.7
<b>Darzens et al. [83]</b>	35	47	8.4	3.3	4.5			0.2	
<b>Basuki et al. [84]</b>	28	51	0	9					
<b>Chen et al. [85]</b>	30	52	7						

TABLE 2.4 – Composition d’équilibre du revêtement (at %)

Ces résultats sont plutôt en accord avec la composition obtenue dans la littérature pour la phase  $\beta$ -NiAl. Maintenant que nous connaissons la composition chimique nous pouvons étudier la transformation de phase  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$   $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.

## 2.5.2 La transformation de phase $\beta$ -NiAl $\rightarrow$ $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al

Au cours de son vieillissement à haute température, la phase  $\beta$ -NiAl va progressivement s’appauvrir en aluminium à cause de la consommation de celui-ci en surface pour former la couche d’alumine protectrice et par interdiffusion avec le superalliage. D’autre part, le nickel provenant du superalliage va diffuser vers le revêtement. L’appauvrissement en aluminium et l’enrichissement en nickel va provoquer la déstabilisation de la phase  $\beta$ -NiAl en phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, comme prévu par le diagramme de phases Ni-Al, figure 2.38.

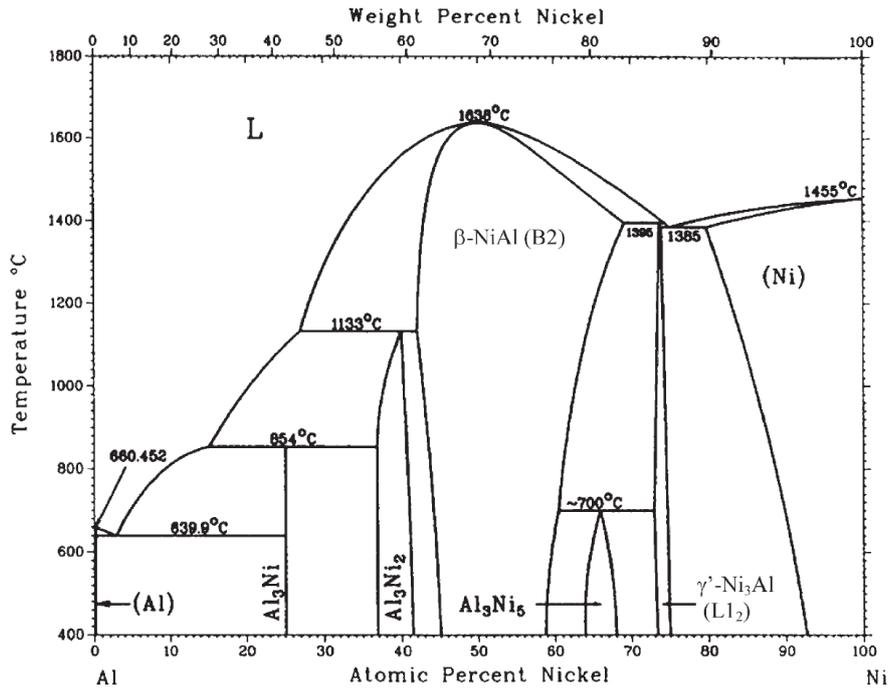


FIGURE 2.38 – Diagramme de phase binaire Ni-Al [86]

Nous pouvons noter que la fraction surfacique transformée est mesurée à température ambiante, mais que la fraction de phases réellement présentes à haute température est différente. En effet, Chen et al. [87] ont montré en analysant in-situ les spectres RX d'échantillons revêtus NiAlPt et cyclés thermiquement que conformément au diagramme binaire figure 2.38, la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se dissolvait en phase  $\beta$  à haute température. Ceci peut entraîner l'apparition de déformations supplémentaires au cours du cyclage thermique à cause de la variation de volume de chacune des phases. La figure 2.39 présente l'évolution de la fraction volumique de phase transformée en phase  $\gamma'$  en fonction de la température de mesure.

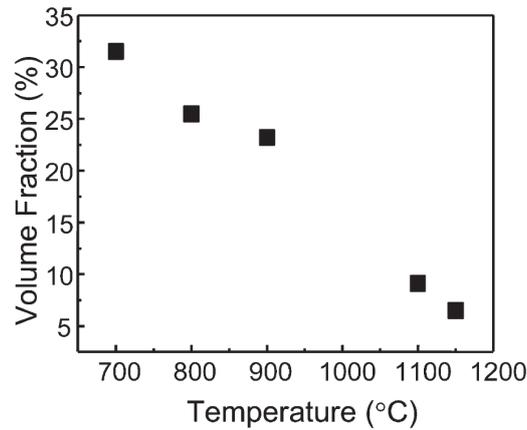


FIGURE 2.39 – Evolution de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  transformée en fonction de la température [87]

L'évolution de la fraction volumique ou surfacique de revêtement externe transformée en phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al n'est pas bien quantifiée dans la littérature. Darzens et al. [83] montrent que la fraction transformée augmente avec le vieillissement du revêtement. Dans notre cas, nous avons systématiquement mesuré sur les coupes obtenues la fraction surfacique de revêtement externe transformée en phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. De la même manière que pour la rugosité présentée précédemment, nous présentons dans un premier temps l'influence de la température maximale sur la cinétique de transformation en phase  $\gamma'$ , figure 2.40.

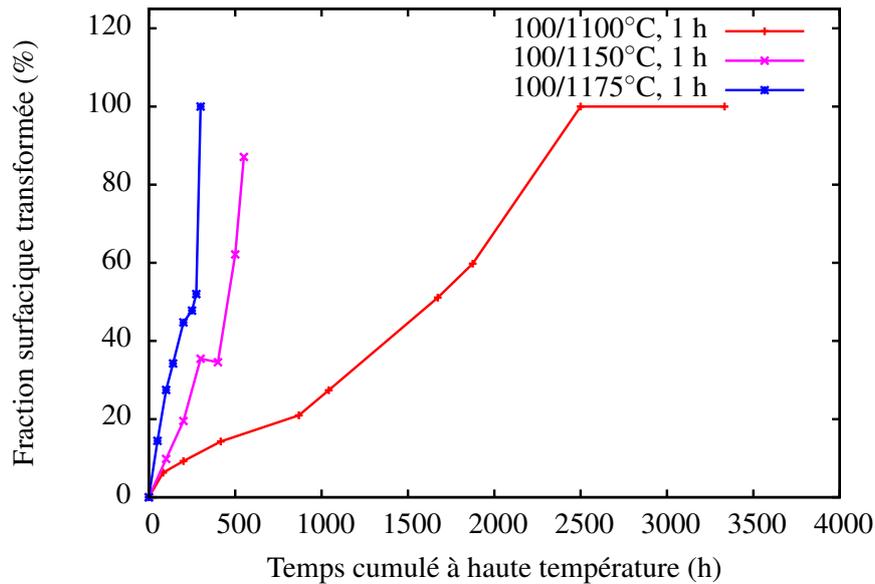


FIGURE 2.40 – Influence de la température maximale du cycle thermique sur la fraction surfacique de revêtement externe transformée, observée en coupe

Nous remarquons que là encore, le phénomène est thermiquement activé : la cinétique de transformation est d'autant plus rapide que la température maximale du cycle est élevée. La figure 2.41 présente l'influence de la fréquence de cyclage sur la transformation de phase.

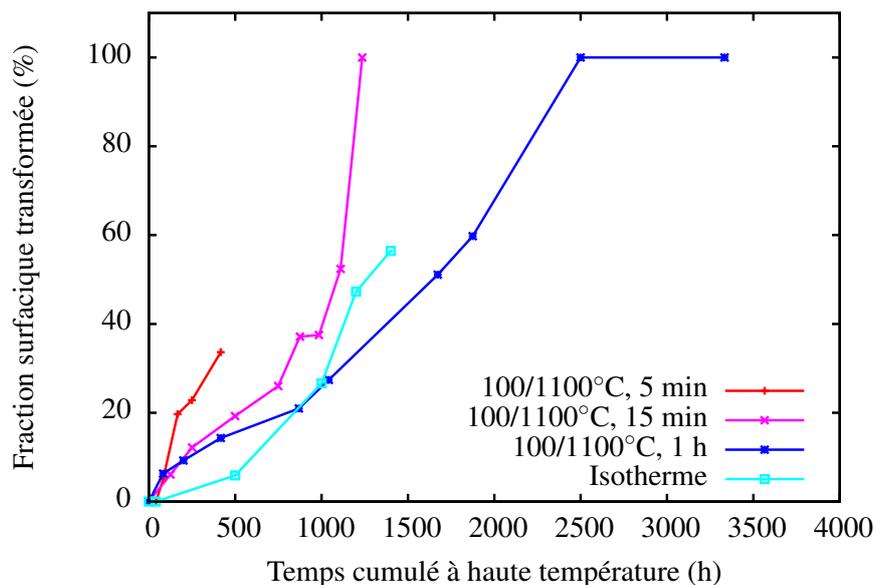


FIGURE 2.41 – Influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution de la fraction surfacique de revêtement externe transformée, observée en coupe

Nous constatons que plus la fréquence du cycle est élevée et plus la cinétique de transformation est élevée. Le cas isotherme est surprenant car la cinétique de transformation de phase observée est d'abord plus faible que pour le cyclage (100/1100°C, 1h) pour des temps inférieurs à 1000h, la tendance s'inversant pour des temps plus longs. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence dans le mode de transformation, figure 2.42. En effet, dans le cas du cyclage thermique, la transformation de phase s'effectue par germination et croissance de germes  $\gamma'$  répartis de manière plus ou moins homogène dans l'épaisseur du revêtement externe. Par contre dans le cas isotherme, c'est un front de transformation se déplaçant du superalliage vers la surface du revêtement qui transforme majoritairement le revêtement, avec l'apparition de lattes de phase  $\gamma'$  transformées dans les grains  $\beta$ -NiAl.

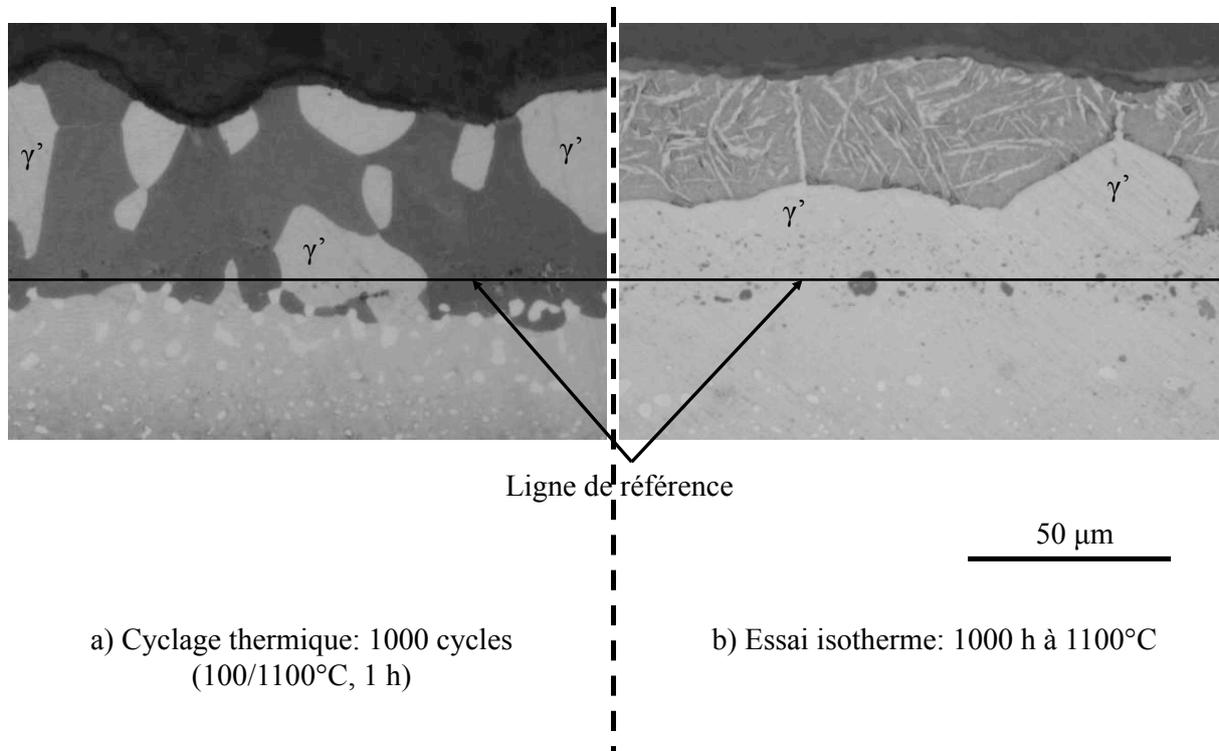


FIGURE 2.42 – Comparaison entre la microstructure obtenue en cyclage thermique (a) et en condition isotherme (b)

La dilatation thermique entre les différentes couches du revêtement et les contraintes associées doivent contribuer à cette différence entre essais isotherme et cyclique.

Nous pouvons à présent nous demander si l'ajout d'éléments réactifs au substrat a un impact ou non sur la transformation de phase  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ . Nous présentons figure 2.43 l'évolution temporelle de la fraction surfacique transformée pour un revêtement déposé sur un substrat dopé ou non en Hf, pour le système NiAlPt/AM1.

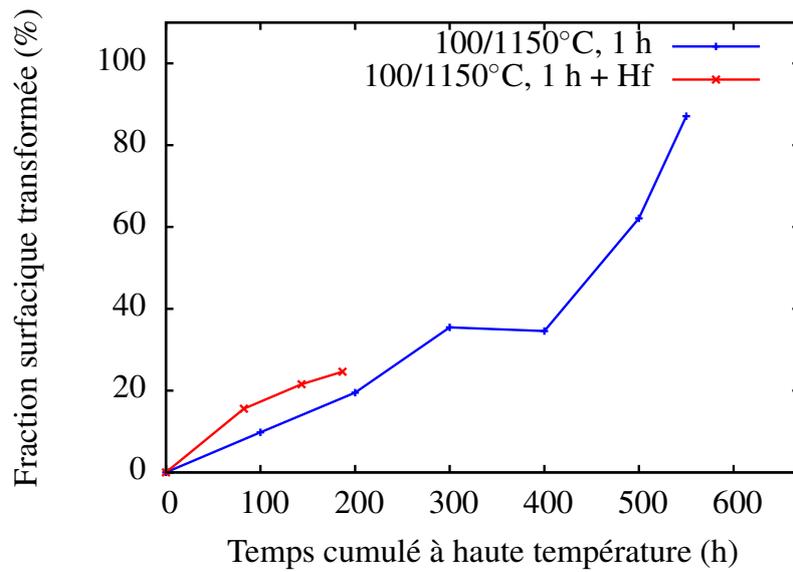


FIGURE 2.43 – Evolution temporelle de la fraction surfacique transformée pour un AM1 dopé ou non en Hf

Malgré le faible nombre de points expérimentaux dont nous disposons pour l'essai avec Hf, nous constatons que la cinétique de transformation est assez proche que l'AM1 soit dopé ou non. Aussi l'Hf ne semble pas avoir une influence significative sur la transformation de phase dans le revêtement externe. Nous présentons à présent les résultats obtenus pour les essais FMT, figure 2.44.

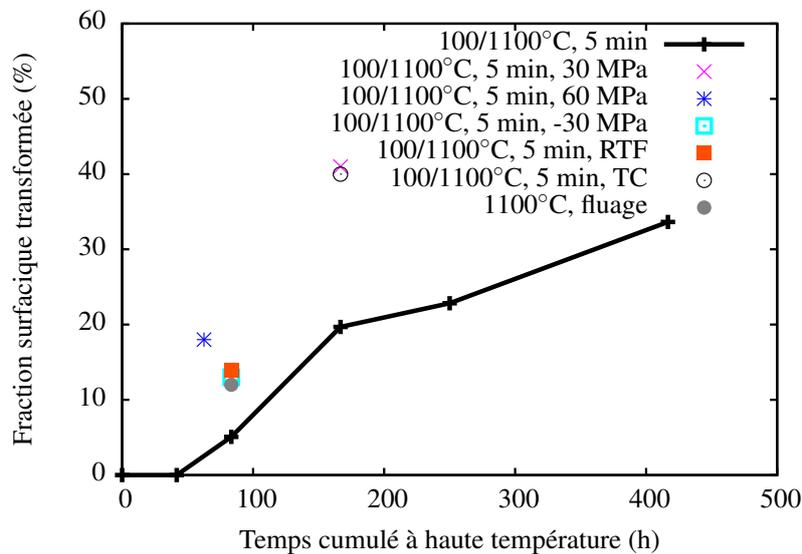


FIGURE 2.44 – Valeur de la fraction surfacique transformée pour les différents essais thermo-mécaniques, comparés à l'essai de cyclage thermique de référence, observée en coupe

Nous constatons que l'ajout de contraintes sur le substrat accélère la transformation

de phase dans le revêtement externe. D'autre part, les déformations à froid (essai de fatigue à basse température) induisent une plus forte transformation de phase que l'essai de cyclage thermique de référence. Nous présentons figures 2.45 et 2.46 une vue en coupe des différentes microstructures obtenues au cours des cycles thermo-mécaniques testés.

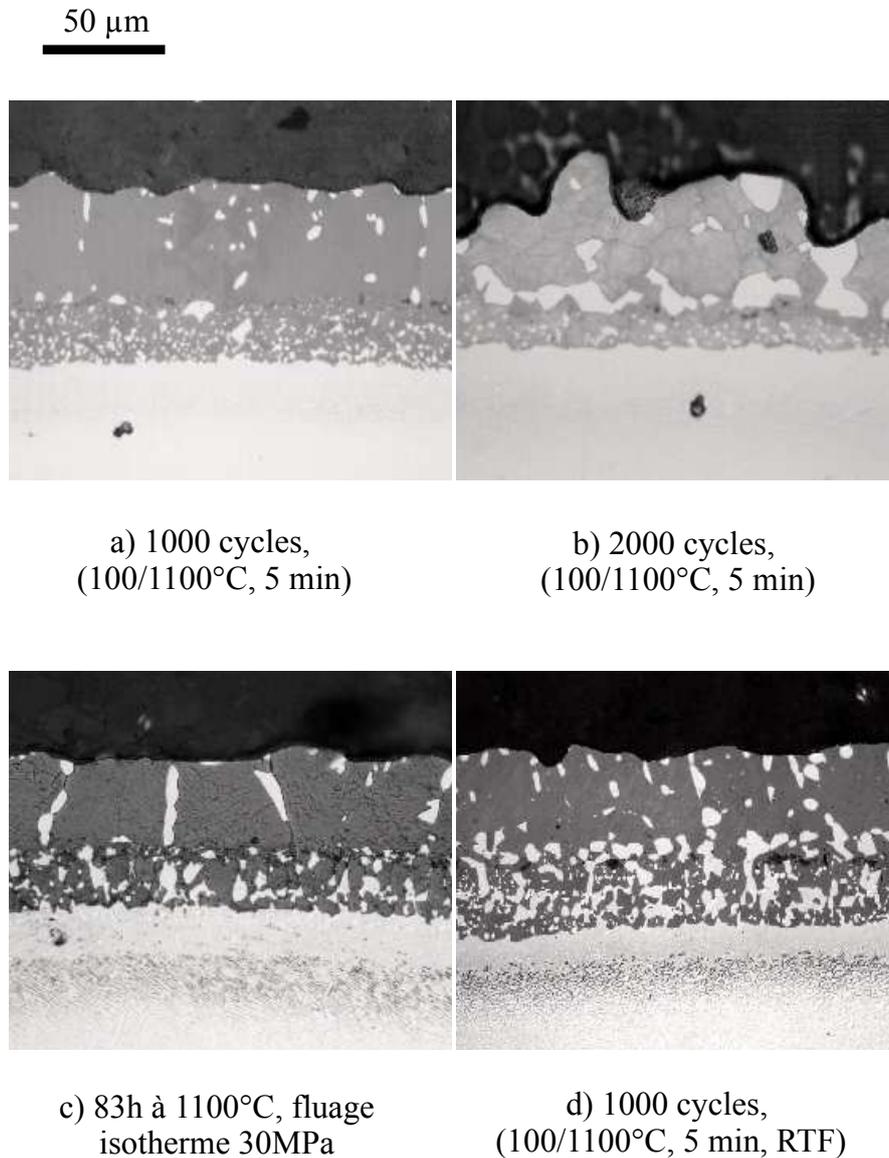
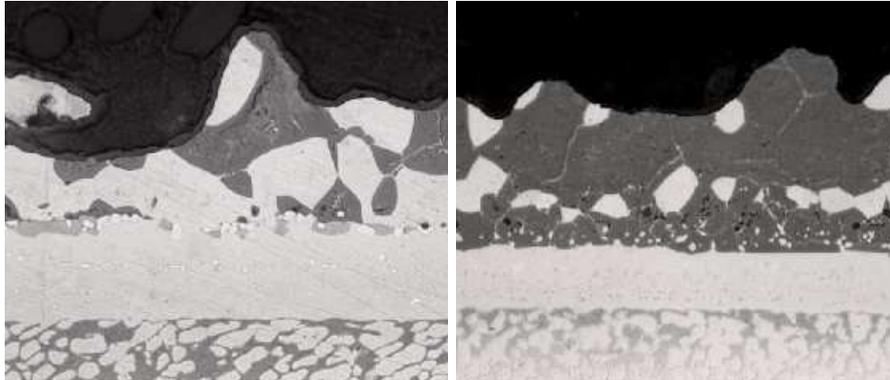


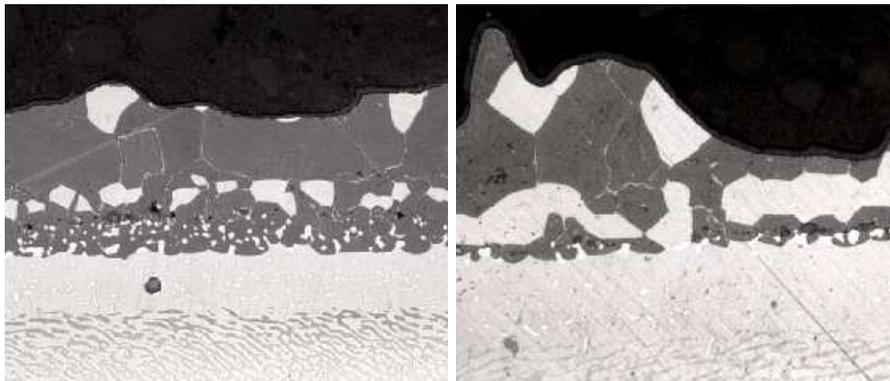
FIGURE 2.45 – Vue en coupe des différentes microstructures obtenues après les essais thermo-mécaniques réalisés dans cette étude. RTF fait référence au cycle de fatigue à basse température. Pour l'essai de fluage, les 83h à 1100°C correspondent à l'équivalent en temps à 1000 cycles (100/1100°C, 5 min)

50  $\mu\text{m}$



a) 2000 cycles,  
(100/1100°C, 5 min, 30 MPa)

b) 750 cycles,  
(100/1100°C, 5 min, 60 MPa)



c) 1000 cycles,  
(100/1100°C, 5 min, -30 MPa)

d) 2000 cycles,  
(100/1100°C, 5 min, TC)

FIGURE 2.46 – Vue en coupe des différentes microstructures obtenues après les essais thermo-mécaniques réalisés dans cette étude. TC fait référence au cycle triangle

Les microstructures obtenues, figures 2.45 et 2.46, sont assez comparables du point de vue de la répartition des phases transformées, si ce n'est pour l'essai de fatigue à basse température qui présente une répartition plus fine et plus hétérogène de ces dernières.

Après avoir étudié l'impact des différents paramètres de cyclage sur la transformation de phase dans le revêtement externe, nous allons nous concentrer sur la seconde transformation de phase identifiée dans le système étudié, la transformation martensitique de la phase  $\beta$ -NiAl.

### 2.5.3 Transformation martensitique

Smialek et Hehemann [30] ont montré qu'une transformation martensitique avait lieu dans les alliages binaires NiAl et que la température de début de transformation ( $M_s$ ) augmentait avec la composition en nickel de la phase NiAl. Cette transformation est donc théoriquement possible dans les revêtements utilisés à haute température. En effet, la concentration en aluminium de la phase  $\beta$  étant relativement faible à cause des pertes liées à l'oxydation et à l'interdiffusion, ceci implique une composition en nickel relativement élevée et donc une température de début de transformation importante. La transformation martensitique est une transformation de phase ne faisant pas intervenir la diffusion mais un réarrangement des atomes au sein de la matrice. Cette transformation s'accompagne d'un changement de volume. Concernant la phase  $\beta$ -NiAl, la phase initiale (B2) est cubique simple, et après transformation martensitique, la structure cristallographique devient cubique à face centrée ( $L1_0$ ). La figure 2.47 présente l'évolution schématique de la structure cristallographique.

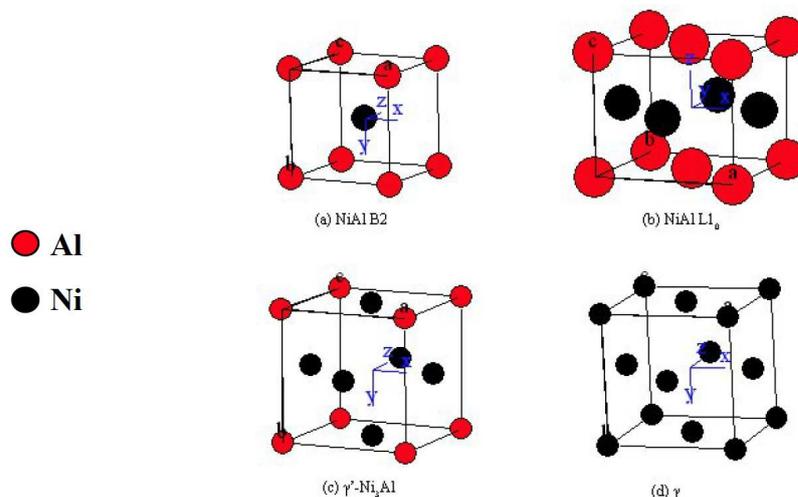


FIGURE 2.47 – Structure cristallographiques de la martensite et des différentes phases présentes dans le diagramme NiAl [88]

Cette transformation de phase a été identifiée dans le cas des revêtements NiAlPt utilisés industriellement [87, 89, 90] et étudiée du fait de son aspect réversible. En effet, le fait de passer d'une structure cristallographique à une autre à chaque cycle thermique, et surtout la contraction de volume associée à chaque cycle a été proposée comme étant un paramètre déterminant dans le phénomène de rumpling [87]. C'est donc surtout les températures de début de transformation lors de la chauffe ( $A_s$ ) et de refroidissement

( $M_s$ ) qui sont déterminantes, car modifiant la déformation générée par l'effet combiné de la dilatation différentielle des couches lors du cyclage thermique et de la transformation martensitique, figure 2.48.

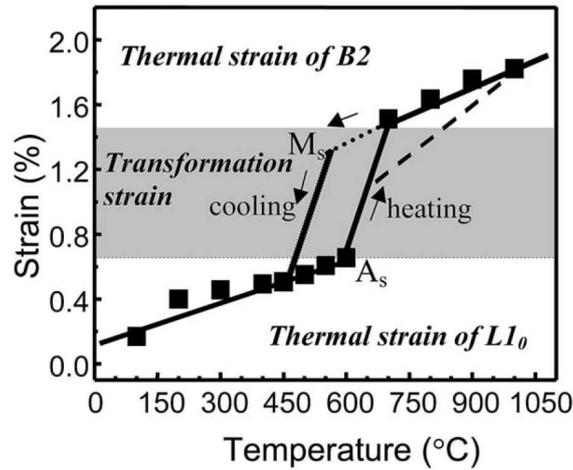


FIGURE 2.48 – Déformation cyclique imposée au revêtement causé par la dilatation thermique et la transformation martensitique [87]

Le positionnement de ces deux températures ( $A_s$ ) et ( $M_s$ ) est important car pouvant amplifier ou non l'effet de la dilatation différentielle. C'est pourquoi certains auteurs ont cherché à déterminer ces températures de transformation et à étudier les différents paramètres les influençant. Peu de données sont disponibles, mais il est à noter que sur des échantillons massifs, dont la composition chimique est contrôlée, l'ajout de platine a tendance à augmenter la valeur de  $M_s$  [91, 92], figure 2.49.

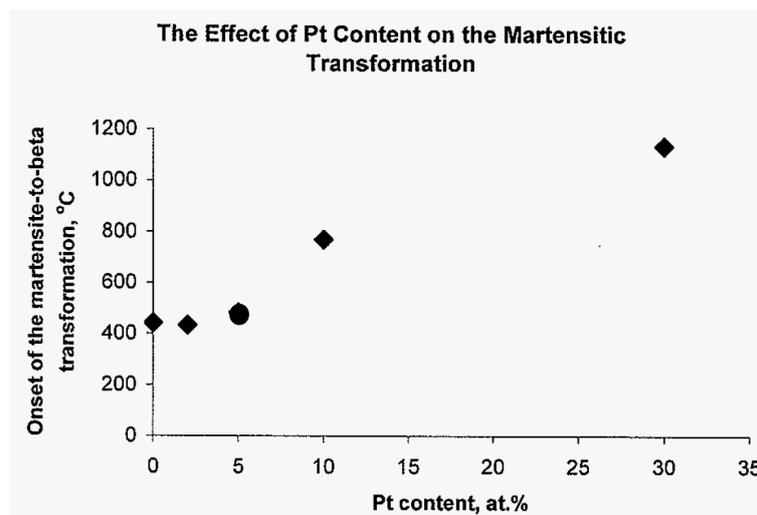


FIGURE 2.49 – Valeur de  $M_s$  en fonction de la composition en platine d'un échantillon massif Ni-37-xPt [91]

Le même effet a été observé pour le cobalt. À l'inverse, les éléments comme Ti, Cr, Ta et W ont tendance à réduire la valeur de  $M_s$  [93]. Nous constatons donc que la température

de début de transformation  $M_s$  est très sensible à la concentration en éléments d'alliage. Or dans le cas des revêtements utilisés pour protéger des superalliages, tous les éléments présentés précédemment et ayant une influence sur  $M_s$  diffusent vers la phase  $\beta$ , et vont donc avoir un impact sur la valeur finale de  $M_s$ . Deux études expérimentales sur des revêtements industriels ont tentées de déterminer les températures  $A_s$  et  $M_s$  en utilisant des rayons-X in-situ. Les résultats obtenus sont présentés tableaux 2.5.

Référence	$A_s$ (chauffage)	$M_s$ (refroidissement)
Chen et al. [87]	620°C	300°C
Hovis et al. [94]	750°C	170°C

TABLE 2.5 – Température de début de transformation  $A_s$  et  $M_s$

L'apparition de cette phase martensitique étant intimement liée à la composition du revêtement, nous avons voulu savoir si cette phase était réellement présente dans le système NiAlPt / AM1 étudié ici. C'est ce que nous avons voulu contrôler à l'aide d'observations réalisées en microscopie en transmission (MET).

La figure 2.50 montre la présence de lattes de martensite dans la phase  $\beta$ -NiAl, pour un échantillon cyclé 1000 cycles, (100/1100°C, 1 h).

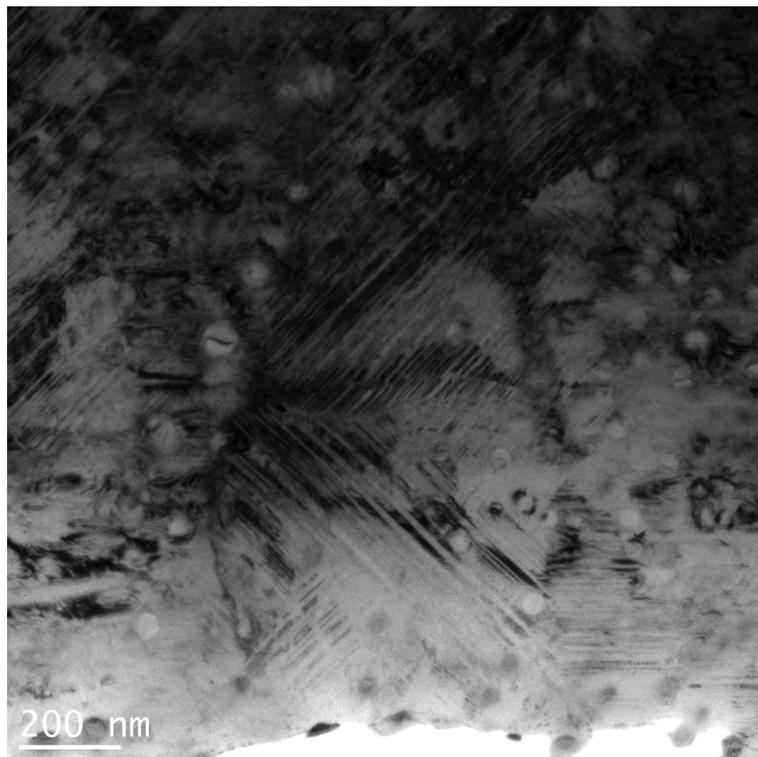


FIGURE 2.50 – Image obtenue en transmission sur une coupe d'échantillon 1000 cycles (100/1100°C, 1 h)

Cette image confirme bien que dans le système NiAlPt / AM1, et malgré ses différences de compositions chimiques avec les systèmes référencés dans la littérature, une phase martensitique se forme dans notre système. Nous distinguons aussi à l'intérieur des lattes

figure 2.50 des lattes encore plus petites, présentées figure 2.51, qui évoquent des structures de type "tweed" rencontrées dans certains aciers.

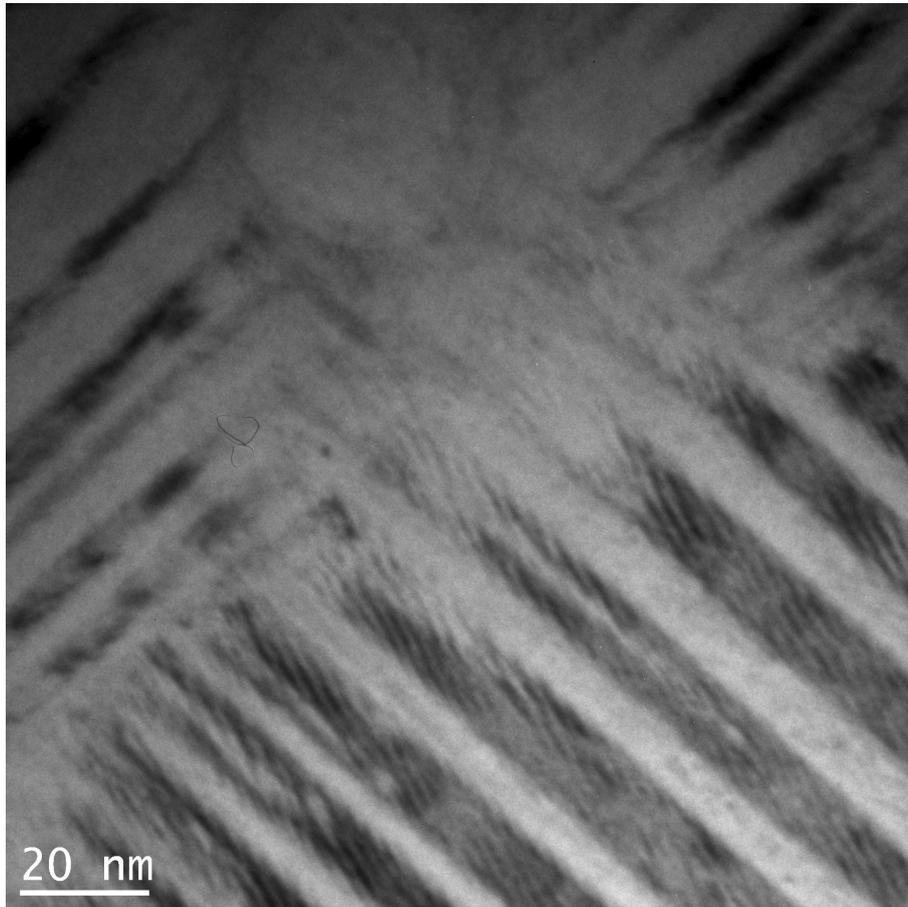


FIGURE 2.51 – Zoom sur l'intérieur des lattes de plus grande dimension pour un échantillon 1000 cycles (100/1100°C, 1 h)

De plus, nous constatons sur ces images l'absence de dislocations dans la microstructure. Ceci est étonnant car dans la vision actuelle des choses, résumée figure 2.48, la déformation liée à cette transformation de phase est maximale à basse température et devrait se manifester sur les images obtenues en transmission par une densité de dislocation élevée. Le fait que ce ne soit pas le cas peut indiquer que la transformation martensitique est auto-accommodante, c'est-à-dire qu'elle a lieu sans déformation, ce qui remettrait en cause un certain nombre de modèles visant à modéliser le phénomène de rumpling. Une étude approfondie du phénomène serait nécessaire pour conclure sur ce point.

En conclusion de ce chapitre, nous allons revenir sur les liens que nous pouvons établir entre l'évolution microstructurale du revêtement et sa durée de vie.

## 2.6 Etude des liens entre durée de vie et état microstructural du revêtement

Face aux limitations mises en évidence précédemment, nous avons adopté un protocole proche de celui proposé par Nesbitt et al. [23] : nous avons comparé la courbe de gain de masse, donnant la durée de vie du revêtement en condition de cyclage thermique, et non pas l'évolution des oxydes formés, mais l'évolution de la microstructure du revêtement. La figure 2.52 s'appuie sur la courbe de gain de masse obtenue en condition de cyclage thermique (100/1100°C, 1h) et montre l'évolution de la microstructure en fonction du gain de masse du revêtement.

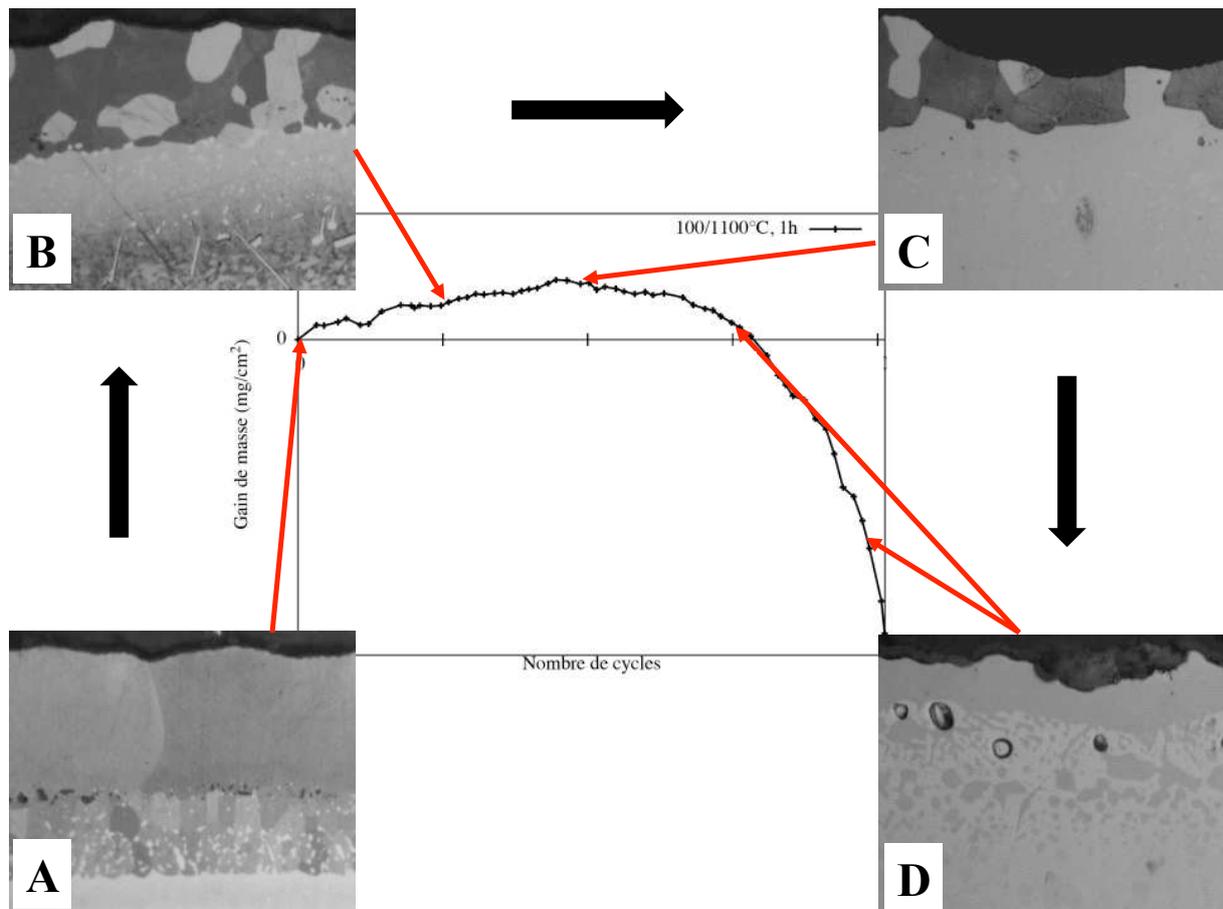


FIGURE 2.52 – Courbe de gain de masse et états microstructuraux associés en condition de cyclage thermique (100/1100°C, 1 h)

Nous retrouvons les trois principales phases décrites figure 2.52, pendant lesquelles nous observons les évolutions microstructurales suivantes :

- phase de gain de masse (phase 1) : la rugosité du revêtement augmente, la fraction surfacique de sous-couche externe transformée en phase  $\gamma'$  augmente (A & B) et l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ, définie au chapitre 1, diminue ;
- phase de perte de masse (phase 2) : la rugosité est forte, la couche  $\beta$ -IDZ a disparu et la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$  continue d'augmenter (C) ;

- phase de ruine du revêtement (phase 3) : la phase  $\beta$  a été entièrement convertie en phase  $\gamma'$ . La rugosité est forte mais n'évolue plus de manière significative par rapport à la phase précédente (D).

La distinction entre les phases 1 à 3 de la courbe de gain de masse n'est qu'indicative, les transitions entre ces phases étant plus ou moins nettes temporellement. Ce lien entre évolutions microstructurales et courbes de gain de masse est observé pour tous les essais pour lesquels nous disposons de ces courbes. Par soucis de concision, nous nous limiterons à l'utilisation de la condition de cyclage (100/1100°C, 1h) afin d'illustrer les liens entre microstructure et durée de vie, mais ceci est vrai pour les autres essais à disposition. Bien qu'indicatives, les phases 1 à 3 de la courbe de gain de masse, et plus particulièrement les microstructures qui leur sont associées, permettent de nous repérer au cours du vieillissement du revêtement. Trouver des indicateurs microstructuraux simples permettant de définir la transition entre ces phases de vieillissement du revêtement serait intéressant pour estimer sa durée de vie. C'est ce que nous essayons de faire par la suite.

### 2.6.1 Evolution de la rugosité de surface

Nous avons déjà montré précédemment que la rugosité du revêtement augmentait avec le nombre de cycles thermiques. Nous avons donc voulu nous rendre compte de l'évolution comparée du gain de masse et de la rugosité du revêtement en fonction du nombre de cycles, figure 2.53.

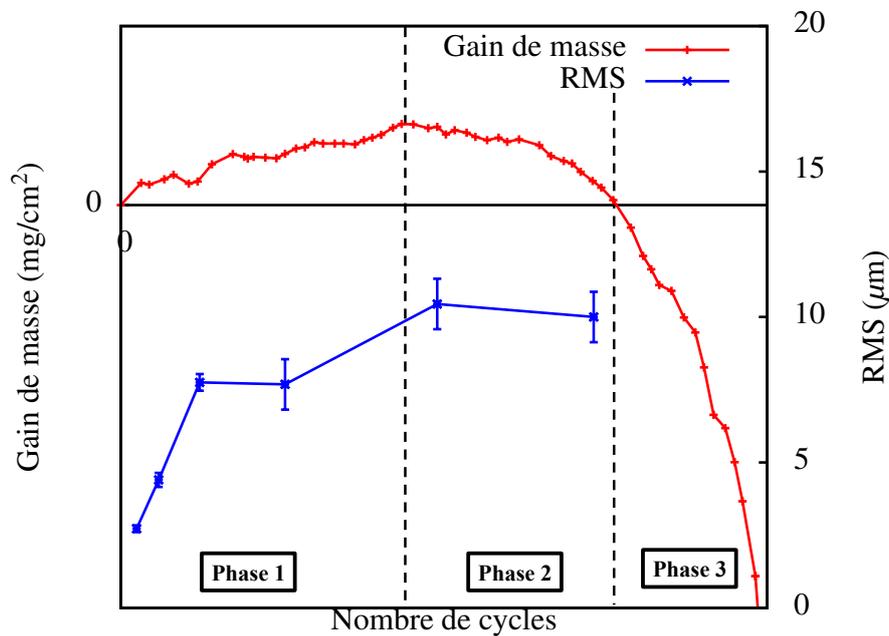


FIGURE 2.53 – Courbe de gain de masse et évolution de la rugosité du revêtement en fonction du nombre de cycles (100/1100°C, 1 h)

Nous constatons que la rugosité augmente essentiellement au cours de la phase 1 de la vie du revêtement, et qu'elle sature au cours de la phase 2. Ceci constitue un résultat intéressant mais difficilement exploitable pour définir une règle de transition. En effet,

atteindre un palier sur une évolution temporelle de rugosité est difficilement identifiable sur une simple coupe.

### 2.6.2 Evolution de la zone d'interdiffusion

Nous nous intéressons à présent à l'évolution comparée du gain de masse et des épaisseurs des couches d'interdiffusion  $\beta$ -IDZ et  $\gamma'$ -IDZ, présentées figure 1.11, en fonction du nombre de cycles (100/1100°C, 1h), figure 2.54.

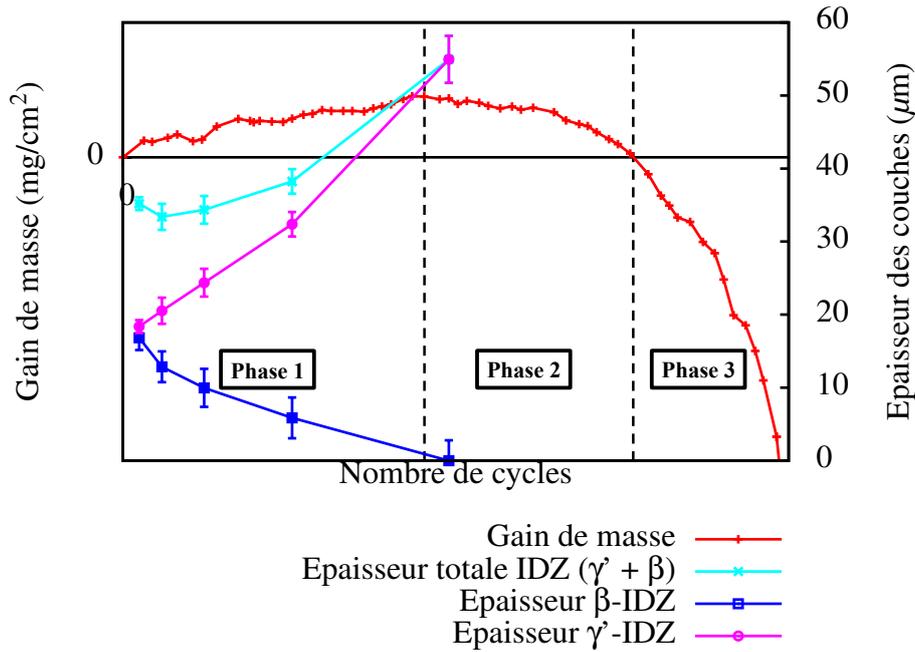


FIGURE 2.54 – Courbe de gain de masse et évolution de l'épaisseur des couches  $\beta$ -IDZ et  $\gamma'$ -IDZ en fonction du nombre de cycles (100/1100°C, 1 h)

Nous constatons que l'épaisseur globale de la zone d'interdiffusion augmente avec le temps cumulé à 1100°C. L'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ diminue avec le nombre de cycles au cours de la phase 1 de la durée de vie du revêtement, tandis que l'épaisseur de la couche  $\gamma'$ -IDZ augmente. La disparition de la couche  $\beta$ -IDZ à la fin de la phase 1 est un évènement microstructural clair et plus facile à repérer que l'augmentation de la couche  $\gamma'$ -IDZ, nous permettant de nous repérer sur la courbe de durée de vie. La disparition de la couche  $\beta$ -IDZ nous permet de définir une règle de transition nette entre les phases 1 et 2 de la durée de vie. Nous reviendrons dans le prochain chapitre sur ce lien.

### 2.6.3 Evolution de la fraction surfacique de sous-couche externe transformée

Nous présentons figure 2.55 l'évolution du gain de masse et de la fraction surfacique de sous-couche externe transformée en phase  $\gamma'$  en fonction du nombre de cycles.

Nous constatons que la fraction surfacique de phase transformée augmente avec le nombre de cycles. La cinétique de transformation s'accélère lors du passage de la phase 1

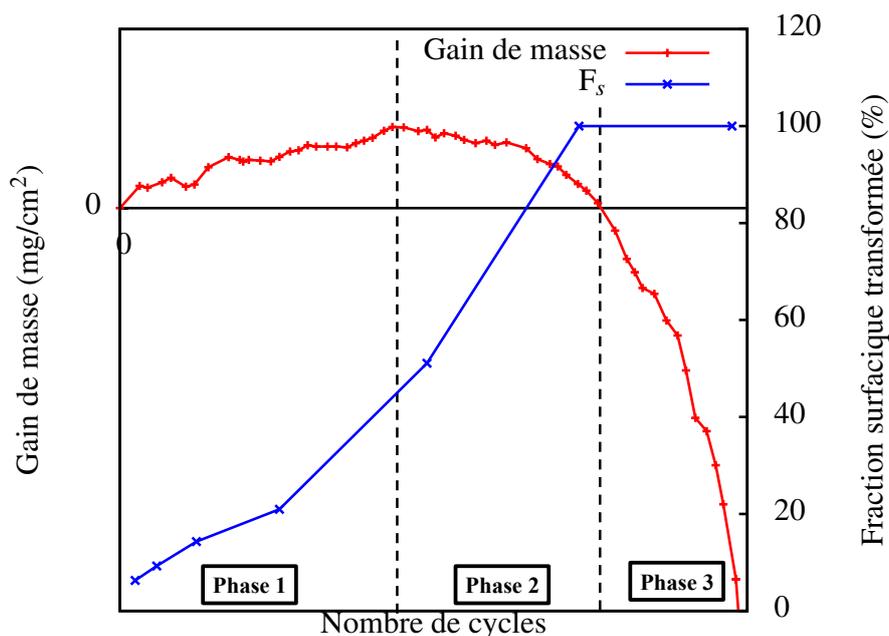


FIGURE 2.55 – Courbe de gain de masse et évolution de la fraction surfacique de sous-couche transformée en phase  $\gamma'$  en fonction du nombre de cycles (100/1100°C, 1 h)

à la phase 2, pour finalement saturer à la fin de la phase 2. La fin de la phase 2 semble donc correspondre à la transformation complète de la phase  $\beta$  de la sous-couche en phase  $\gamma'$ . Cette deuxième corrélation gain de masse / microstructure sera supposée dans la suite comme étant le critère de transition entre la phase 2 et 3. Nous reviendrons sur cette corrélation au chapitre 4.

**Conclusion** Dans cette partie, nous avons rappelé que la durée de vie des revêtements était estimée de façon standard en utilisant des courbes de gain de masse. Un certain nombre de modèles permettent de modéliser ces courbes, mais ils nécessitent l'obtention de paramètres expérimentaux parfois difficiles à évaluer à cause de la faiblesse des écailles de l'oxyde en croissance, ce qui est le cas pour le revêtement NiAlPt. D'autre part ces modèles ont été validés pour la plupart sur des matériaux modèles ne présentant pas les mêmes évolutions morphologiques ou microstructurales que les revêtements déposés sur un superalliage, ce qui va diminuer la qualité de leur prédiction. Enfin, ces modèles ne permettent pas d'estimer la durée de vie d'un revêtement en condition thermo-mécanique, qui est la condition représentative de l'utilisation de ces revêtements sur pièces aéronautiques. Pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé les courbes de gain de masse obtenues sur nos échantillons sur lesquelles nous avons identifié trois phases distinctes. Dans un deuxième temps, en comparant l'évolution de la microstructure avec ces courbes, nous avons pu identifier des règles de transitions entre ces phases basées sur des transformations microstructurales particulières et facilement identifiables. La microstructure nous permet de repérer des phases dans l'évolution du revêtement. Nous faisons l'hypothèse que ce repérage microstructural identifié dans le cas du cyclage thermique peut être extrapolé aux sollicitations de fatigue mécano-thermique, ce qui nous permettra

d'estimer la durée de vie du revêtement pour tout type de sollicitations. Autrement dit, on supposera qu'un état microstructural donné est significatif de l'endommagement du revêtement quel que soit les paramètres de sollicitation thermo-mécanique. Nous revenons par la suite sur la modélisation des variables permettant de définir les règles de transition définies précédemment.

# Chapitre 3

## Interdiffusion entre le revêtement et le superalliage

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la zone d'interdiffusion et plus particulièrement à son évolution. En effet nous avons montré au chapitre 2 que cet élément microstructural pouvait être corrélé à la courbe de gain de masse des échantillons, et donc à la durée de vie du revêtement. Cette couche d'interdiffusion est obtenue par co-diffusion des éléments d'alliage du revêtement vers le superalliage, et vice-versa, au cours du procédé de déposition du revêtement. Initialement le revêtement déposé n'est constitué que d'aluminium et de platine. Le nickel contenu dans le superalliage va donc diffuser vers le revêtement tandis que l'aluminium et le platine vont diffuser en sens inverse. C'est ce processus qui permet la formation du revêtement  $\beta$ -NiAl externe et de la couche d'interdiffusion (IDZ) qui apparaît dans la plupart des revêtements utilisés à haute température.

Les études portant sur l'analyse précise de l'interdiffusion entre un revêtement utilisé à haute température et son substrat sont rares. De plus, elles dépendent fortement du type de système revêtement/substrat utilisé ainsi que du processus de déposition employé. Néanmoins Göbel et al. [95] ont étudié l'interdiffusion d'un revêtement RT22 (NiAlPt) déposé sur deux superalliages monocristallins, le CSMX-6 et le SRR 99. Leur analyse chimique et micrographique en coupe de ces revêtements ont notamment mis en évidence une augmentation de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ, telle que définie au chapitre 1, pour des temps courts de maintien isotherme à 1100°C, puis une diminution de cette dernière. Ils ont associé cette diminution de la couche  $\beta$  à une transformation de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$  et/ou  $\beta \rightarrow \gamma$ . Chen et al. [85] ont mis en évidence le même effet sur un système NiAlPt / CMSX-4 et ont associé la diminution de cette couche à une transformation de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$ . Ils ont aussi relié la déstabilisation de la structure  $\gamma/\gamma'$  du superalliage vers la phase  $\gamma'$  à la diffusion du platine contenu dans le revêtement vers le superalliage.

Basuki et al. [84] ont étudié de manière approfondie l'évolution des couches d'interdiffusion dans le système NiAl / René 80H. Ils ont montré dans ce cas que l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ commençait par augmenter à cause de l'homogénéisation du revêtement fraîchement déposé. Une fois le revêtement homogénéisé, ils ont montré que cette couche se mettait à disparaître en formant une interface  $\beta/\gamma$ , contrôlée par la diffusion.

Itoh et al. [96] ont eux étudié l'évolution des couches d'interdiffusion sur le système Co-CrAlY / CSMX-2 pour des temps courts (<10h). Bien que l'interdiffusion soit différente dans ce système, ils ont montré que l'épaisseur de la couche d'interdiffusion augmentait

pour les temps courts à haute température et que ce phénomène était thermiquement activé. Ils ont proposé un modèle permettant de connaître l'évolution de l'épaisseur de la couche d'interdiffusion en fonction du temps passé à haute température et de la température des cycles thermiques. Ce modèle est basé sur la théorie de la diffusion en phase multiple, qui trouve son fondement dans les travaux de Wagner, repris par Buckle et Descamps [97]. Ce modèle implique que pour une interface entre 2 phases dont l'évolution est contrôlée par la diffusion, le mouvement de l'interface est lié au temps passé à haute température par la relation 3.1 :

$$w = k * \sqrt{t_{HT}} \quad (3.1)$$

où  $k$  est une constante cinétique,  $w$  est l'abscisse de l'interface et  $t_{HT}$  est le temps cumulé à haute température. Ce formalisme simple permet de modéliser de manière pratique l'évolution des couches d'interdiffusion, qui sont le plus souvent contrôlées par la diffusion aux interfaces.

En guise de résumé, nous pouvons faire les remarques générales suivantes :

- l'évolution de la couche d'interdiffusion globale s'accompagne le plus souvent d'une transformation de phase au niveau de l'interface en mouvement ;
- le mouvement de l'interface est contrôlé par la diffusion et l'épaisseur de la couche d'interdiffusion peut être modélisée par une loi parabolique en temps de la forme  $w = k * \sqrt{t}$  [97] ;
- l'épaisseur de la couche d'interdiffusion augmente pour des temps courts d'exposition à haute température à cause de l'homogénéisation du revêtement.

La zone d'interdiffusion a été étudiée en terme d'évolution microstructurale, son évolution a été modélisée pour des temps courts à haute température et cette évolution est contrôlée par la diffusion aux interfaces, ce qui rend tous ces résultats dépendant du système revêtement / substrat étudié. Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour le système NiAlPt / AM1, ce qui justifie une étude approfondie de l'interdiffusion pour ce système en particulier. Par la suite, nous commencerons par définir les différentes couches d'interdiffusion se formant dans notre système, avant de nous intéresser plus particulièrement à l'évolution de celle que nous avons nommée  $\beta$ -IDZ.

### 3.1 Définitions des différentes couches d'interdiffusion formées dans le système NiAlPt / AM1

Lors de l'analyse en coupe du revêtement, l'attaque chimique utilisée pour révéler les différentes phases présentes dans le revêtement permet aussi de mettre en évidence différentes couches dans la zone d'interdiffusion située sous la ligne de particules de corindon matérialisant la surface initiale du substrat avant dépôt du revêtement. Deux couches se distinguent entre le superalliage, repéré par les îlots de phase  $\gamma'$  et les canaux de phase  $\gamma$ , et la ligne de corindon. La première est formée majoritairement par des phases apparaissant en gris foncé après attaque chimique figure 3.1. Ceci indique que cette couche est majoritairement composée de phase  $\beta$ -NiAl. Nous l'appellerons dans la suite la couche  $\beta$ -IDZ.

La seconde couche d'interdiffusion apparaît en claire sous la couche  $\beta$ -IDZ, et est mouchetée de précipités blancs. La phase constituant cette couche a été identifiée comme

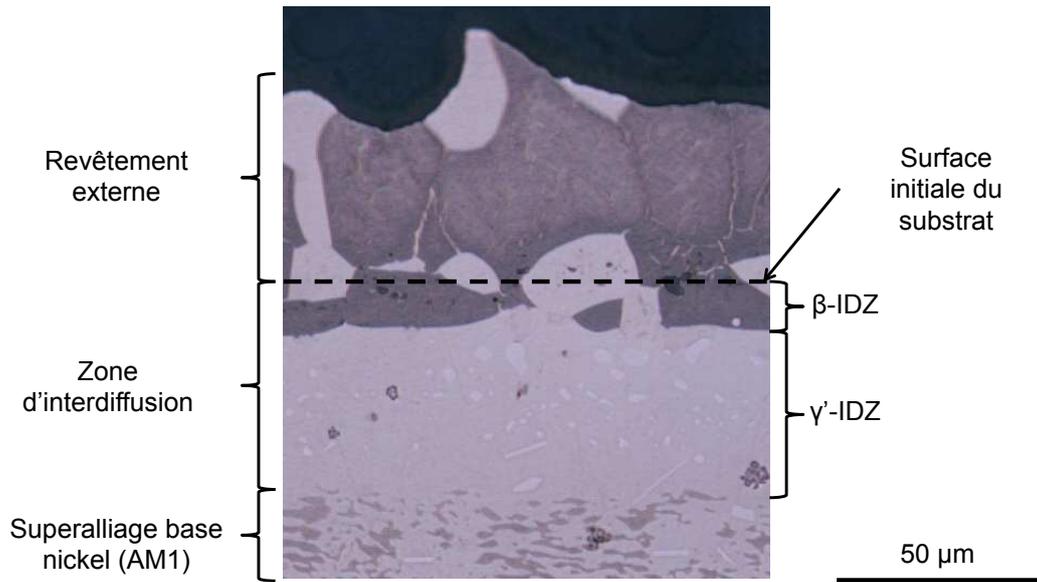


FIGURE 3.1 – Mise en évidence des différentes couches présentes dans la zone d'interdiffusion (100 cycles, (100/1150°C, 1h))

étant la phase  $\gamma'$  pour le système NiAlPt / CMSX-4 [85]. Les précipités ont été identifiés comme étant des phases  $\mu$ , riches en chrome [85, 98] et de composition "typique"  $(\text{CoNi})_7(\text{CrW})_6$  [99]. Nous avons vérifié la présence de cette phase  $\mu$  dans notre système lors d'une étude au microscope à transmission, dont une image en transmission ainsi que son cliché de diffraction sont présentés figure 3.2.

La composition moyenne des couches est analysée par examen du profil de concentration du revêtement ainsi que par les cartes de répartition des éléments obtenues en microsonde, figure 3.3.

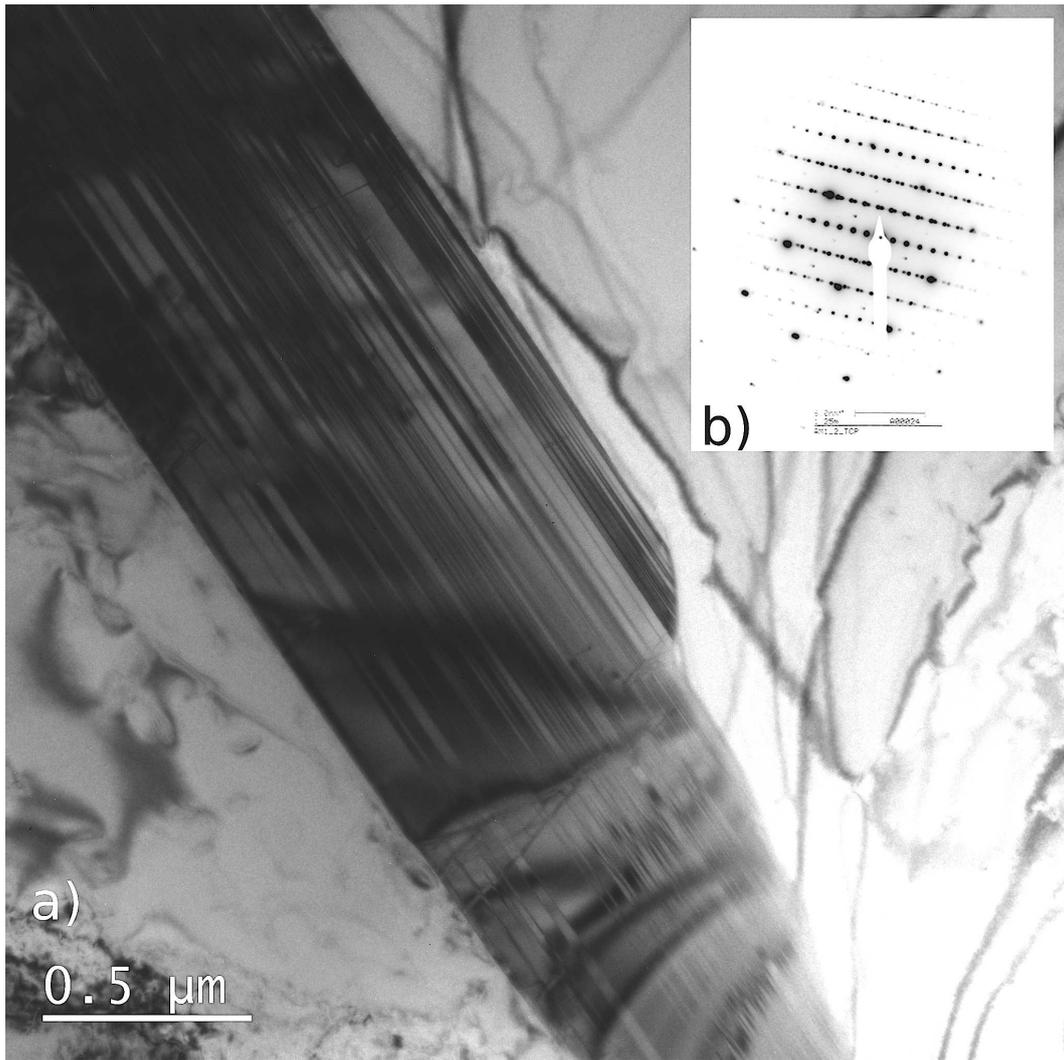


FIGURE 3.2 – Image en transmission (a) et figure de diffraction (b) de la phase  $\mu$  pour un échantillon 1000 cycles, (100/1100°C, 1 h)

Nous constatons figure 3.3(a) que la concentration en nickel et en aluminium dans la seconde couche d'interdiffusion est proche de la composition des phases  $\gamma'$  que l'on peut trouver dans la littérature [83–85, 92]. Nous l'appellerons donc la couche  $\gamma'$ -IDZ. D'autre part la figure 3.3(b) confirme que les précipités présents dans cette couche sont riches en Cr.

Ainsi, pour le système étudié, et conformément à la littérature, la couche d'interdiffusion initialement composée de la phase  $\beta$ -NiAl évolue par une transformation de phase  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$   $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. De plus l'évolution de cette interface  $\beta / \gamma'$  est probablement contrôlée par la diffusion des différents éléments à l'interface. Pour vérifier ce dernier point, nous nous intéressons à l'évolution de l'épaisseur de ces deux couches. Si nous considérons que les deux couches d'interdiffusion sont contrôlées par la diffusion des éléments à l'interface, nous pouvons supposer que l'évolution de leur épaisseur est décrite par la relation  $w = k * \sqrt{t}$  [97]. En faisant le rapport des épaisseurs de chaque couche, nous obtenons l'équation 3.2 :

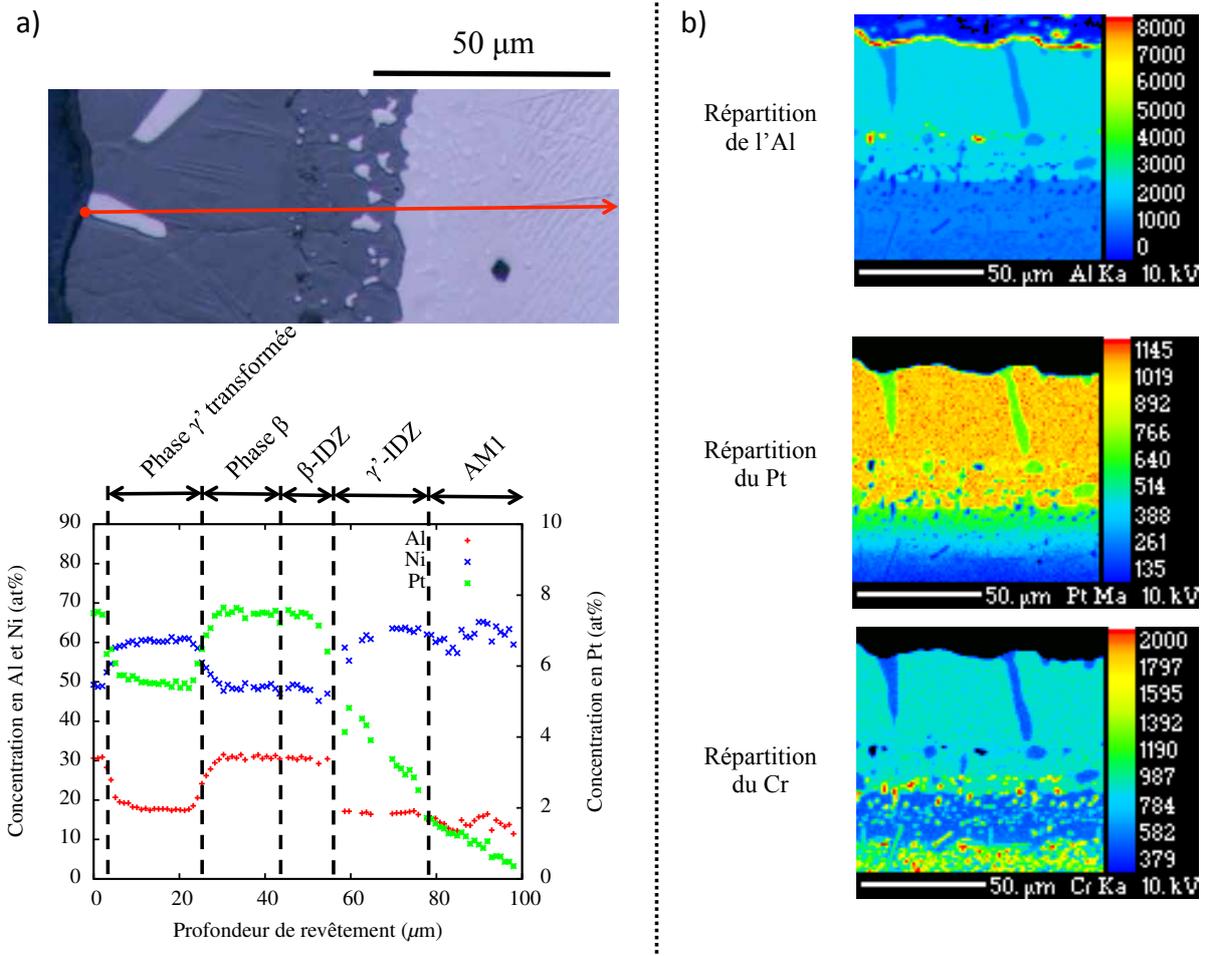


FIGURE 3.3 – (a) Profils de concentration en Ni, Al, Pt et (b) cartographie chimique des éléments Al, Pt et Cr dans le revêtement (100 cycles, (100/1150°C, 1h)) obtenue par analyse à la microsonde de Castaing

$$\frac{w_{\gamma'-IDZ}}{w_{\beta-IDZ}} = \frac{k_{\gamma'-IDZ}}{k_{\beta-IDZ}} \quad (3.2)$$

où  $w_{\gamma'-IDZ}$  et  $w_{\beta-IDZ}$  sont les épaisseurs des couches  $\gamma'-IDZ$  et  $\beta-IDZ$  respectivement,  $k_{\gamma'-IDZ}$  et  $k_{\beta-IDZ}$  sont les constantes de vitesse de réaction associées aux évolutions des couches  $\gamma'-IDZ$  et  $\beta-IDZ$  respectivement. Ainsi, si l'hypothèse d'un contrôle du mouvement de l'interface par la diffusion est vérifiée, l'épaisseur de la couche  $\gamma'-IDZ$  devrait être liée à celle de la couche  $\beta-IDZ$  par une relation linéaire.

Nous représentons figure 3.4 l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\gamma'-IDZ$  en fonction de la couche  $\beta-IDZ$ .

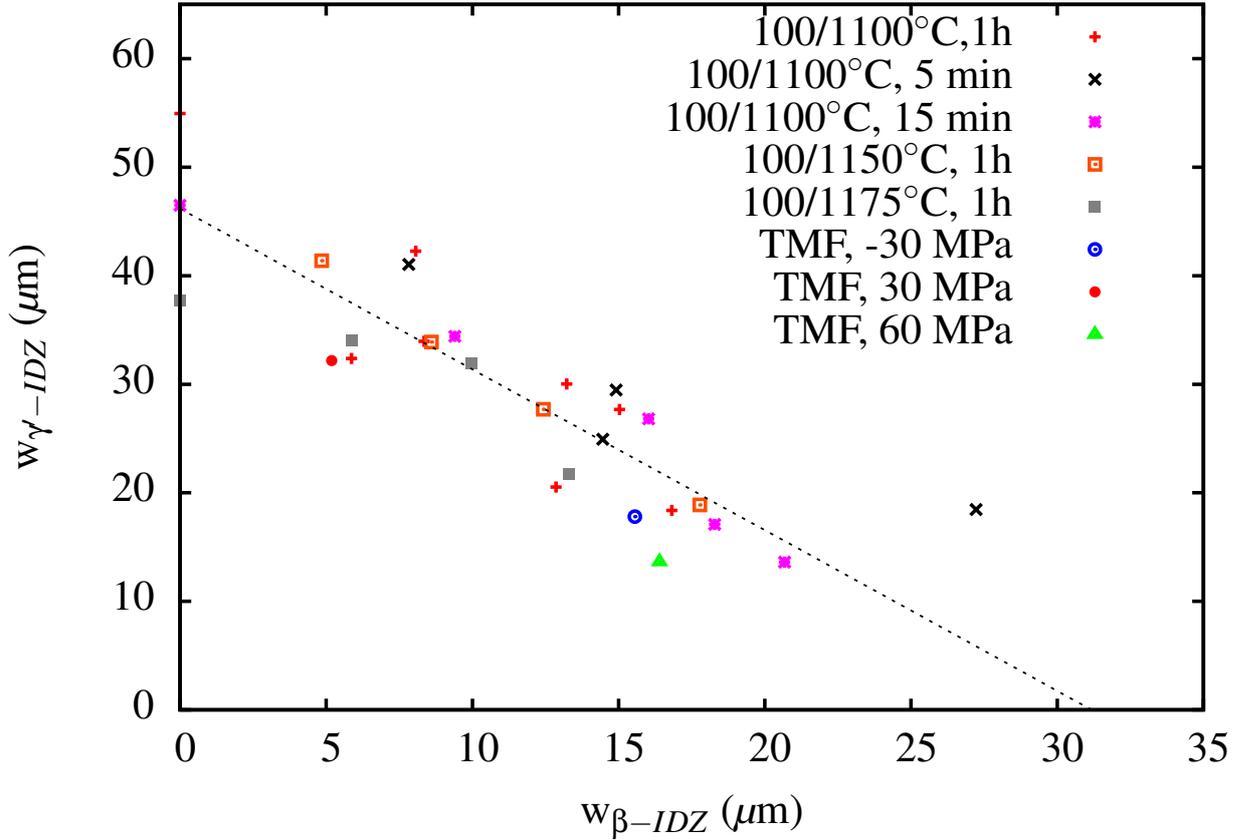


FIGURE 3.4 – Evolution de la couche  $\gamma'$ -IDZ en fonction de la couche  $\beta$ -IDZ pour différentes conditions d'essai

La tendance qui lie l'évolution de la couche  $\gamma'$ -IDZ à la couche  $\beta$ -IDZ est globalement linéaire ce qui semble confirmer que pour le système NiAlPt / AM1, le mouvement de l'interface entre les couches  $\gamma'$ -IDZ et  $\beta$ -IDZ est contrôlé par la diffusion, et que l'évolution des épaisseurs de ces couches peut être modélisée par la relation  $w = k * \sqrt{t}$  proposée par Buckle et Descamps [97].

Après avoir justifié la distinction entre les couches  $\gamma'$ -IDZ et  $\beta$ -IDZ et avoir montré que le mouvement de l'interface entre ces deux couches semblait être contrôlé par la diffusion, nous allons étudier plus particulièrement l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ pour différentes sollicitations thermo-mécaniques.

### 3.2 Evolution de la couche $\beta$ -IDZ

Nous avons montré précédemment que la couche d'interdiffusion évoluait au cours du temps. C'est le cas notamment de la couche  $\beta$ -IDZ dont nous allons étudier l'évolution dans cette partie. Cette étude porte sur des temps de vieillissement longs pour le revêtement, pour lesquels les mesures en coupes ont été réalisées pour des temps cumulés à haute température supérieurs à 50 heures. Nous considérerons donc que pour tous les échantillons observés, la composition du revêtement est homogénéisée. Nous reviendrons plus tard sur l'effet de l'homogénéisation sur l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ. Pour le moment, la phase

$\beta$  de la couche  $\beta$ -IDZ est considérée comme homogène et sa composition en Al, Ni et Pt est stable au cours du temps (30 at%, 50 at% et 8 at% respectivement), figure 2.37. L'existence d'une interface entre cette phase  $\beta$  et une phase  $\gamma'$  riche en Ni (60 at%) et pauvre en Al (15 at%), dont la composition est proche de celle du superalliage, va créer un flux d'atome d'Al de la phase  $\beta$  vers le superalliage et inversement, un flux d'atome de Ni du superalliage vers le revêtement. Ces flux de matière vont déstabiliser la phase  $\beta$  et conduire à sa disparition au profit de la phase  $\gamma'$ . C'est ce que nous avons observé expérimentalement et ce qui est présenté figure 3.5.

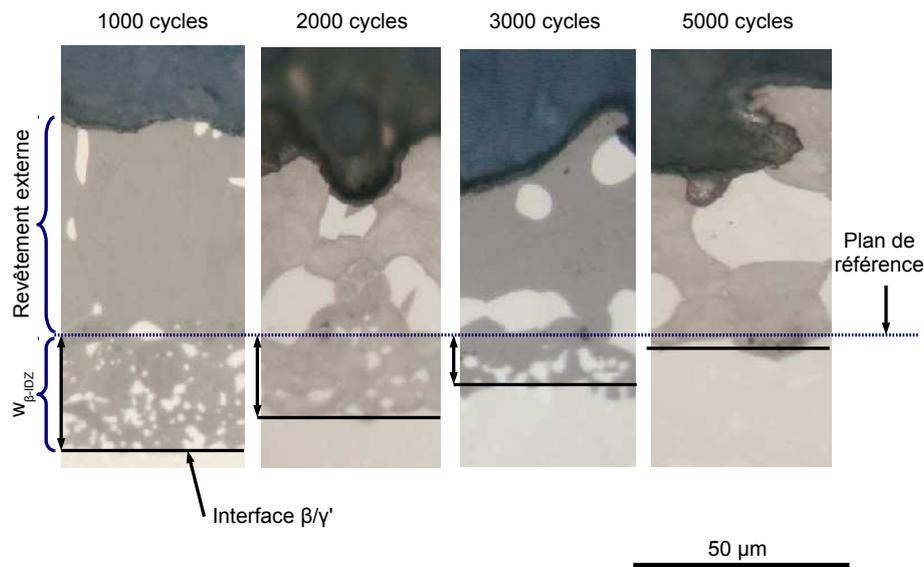


FIGURE 3.5 – Evolution de la couche  $\beta$ -IDZ au cours d'un essai de cyclage thermique (100/1100°C, 5 min)

L'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ est mesurée entre la ligne de corindon et la ligne moyenne passant par l'interface  $\beta$ -IDZ/ $\gamma'$ -IDZ, comme définie au chapitre 1. Nous constatons figure 3.5 que l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ diminue avec le nombre de cycles thermiques jusqu'à sa disparition complète, et ceci au profit de la couche  $\gamma'$ -IDZ. C'est ce phénomène de réduction de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ que nous avons suivi pour tous nos essais et que nous allons présenter par la suite. Intéressons nous tout d'abord à l'influence de la température maximale du cycle thermique sur l'évolution de cette épaisseur.

### 3.2.1 Influence de la température maximale du cycle thermique sur l'évolution de l'épaisseur de la couche $\beta$ -IDZ

Dans cette partie, nous nous plaçons en condition de cyclage thermique où le seul paramètre pris en compte est la température maximale ( $T_{max}$ ) du cycle. Nous avons effectué cette étude pour trois valeurs de températures maximales, 1100, 1150 et 1175°C, figure 3.6.

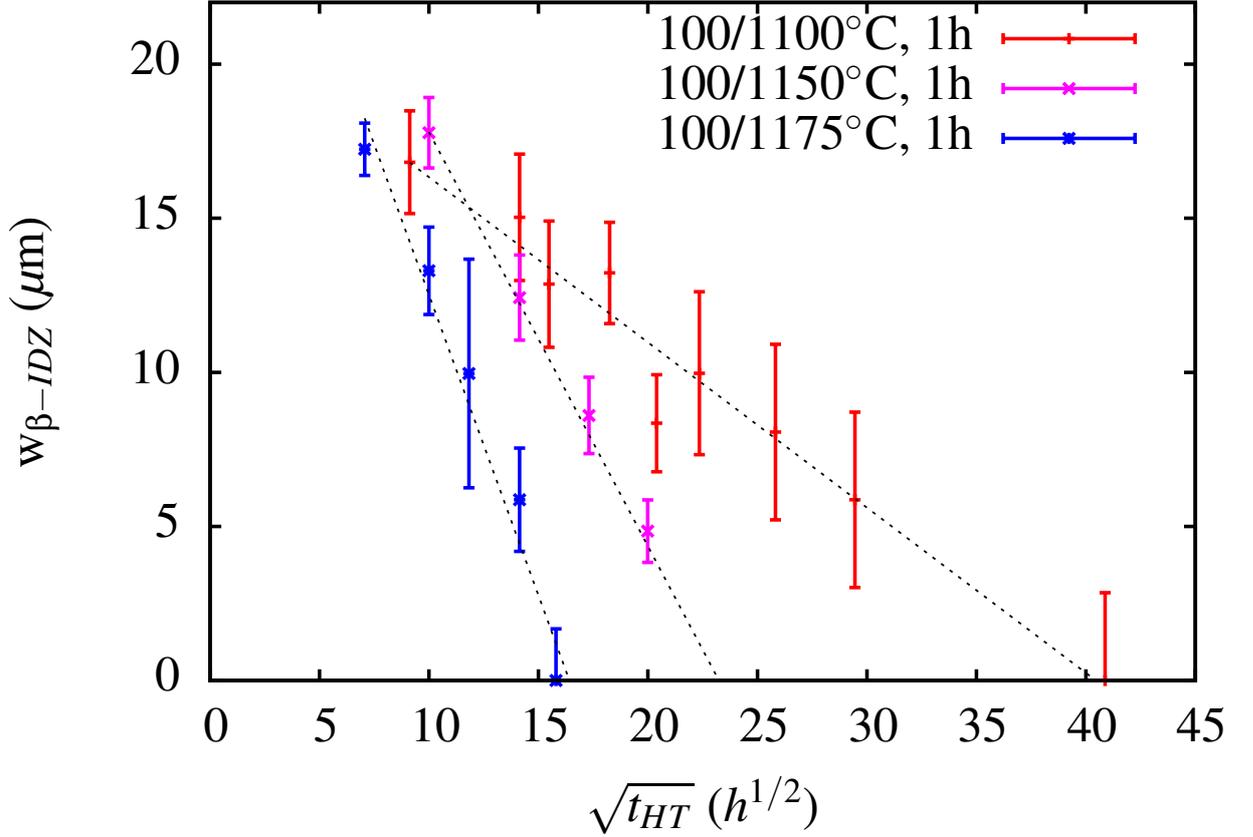


FIGURE 3.6 – Evolution l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ au cours des essais de cyclage thermique (100/ $T_{max}$ , 1h), avec  $T_{max} = 1100, 1150, 1175^\circ\text{C}$

Comme nous l'avons montré précédemment, nous pouvons supposer que le mouvement de l'interface  $\beta / \gamma'$  est contrôlé par la diffusion et donc que l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ peut être modélisée par une loi en racine carrée du temps passé à haute température. Nous traçons donc les épaisseurs mesurées en fonction de  $\sqrt{t}$  et nous constatons que l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ suit effectivement une tendance linéaire quelle que soit la température maximale du cycle. D'autre part, nous remarquons que la cinétique de diminution de la couche est thermiquement activée, c'est-à-dire que la couche  $\beta$ -IDZ disparaît d'autant plus vite que la température maximale du cycle est élevée.

En nous inspirant de la littérature [96, 97], nous choisissons de modéliser l'évolution temporelle de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ par la relation 3.3.

$$w_{\beta-IDZ} = w_0 - \sqrt{D_{eff} * t} \quad (3.3)$$

où  $w_{\beta-IDZ}$  est l'épaisseur à un instant  $t$  de la couche  $\beta$ -IDZ et  $w_0$ , homogène à une épaisseur, est considéré ici comme un paramètre modèle qui sera discuté par la suite. La formulation en  $\sqrt{t}$  est inspirée du contrôle diffusionnel du mouvement d'interface. Enfin  $D_{eff}$  est un coefficient de diffusion effectif ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), qui va contrôler la cinétique de l'interface. Ce coefficient est obtenu expérimentalement à partir de tracés comme celui

présenté figure 3.6, en calculant la pente de la droite de régression ajustée aux données expérimentales.

Les valeurs des paramètres  $D_{eff}$  et  $w_0$  identifiés en fonction du chargement sont regroupées table 3.1.

Température max (°C)	1100	1150	1175
$D_{eff}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$8.e^{-16}$	$4.6e^{-16}$	$1.e^{-15}$
$w_0$ ( $\mu m$ )	20.8	30.6	31.8

TABLE 3.1 – Valeurs expérimentales de  $D_{eff}$  et  $w_0$  obtenues pour différentes valeurs de  $T_{max}$

L'évolution de  $D_{eff}$  en fonction de la température maximale est estimée à l'aide d'une loi d'Arrhenius, équation 3.4 :

$$D_{eff} = D_0 * exp\left(-\frac{Q}{R * T_{max}}\right) \quad (3.4)$$

où  $D_0$  est une constante de diffusion,  $Q$  l'énergie d'activation pour la diffusion,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T_{max}$  la température maximale du cycle. L'utilisation du diagramme d'Arrhenius, figure 3.7 nous permet de calculer  $D_0$  et  $Q$ .

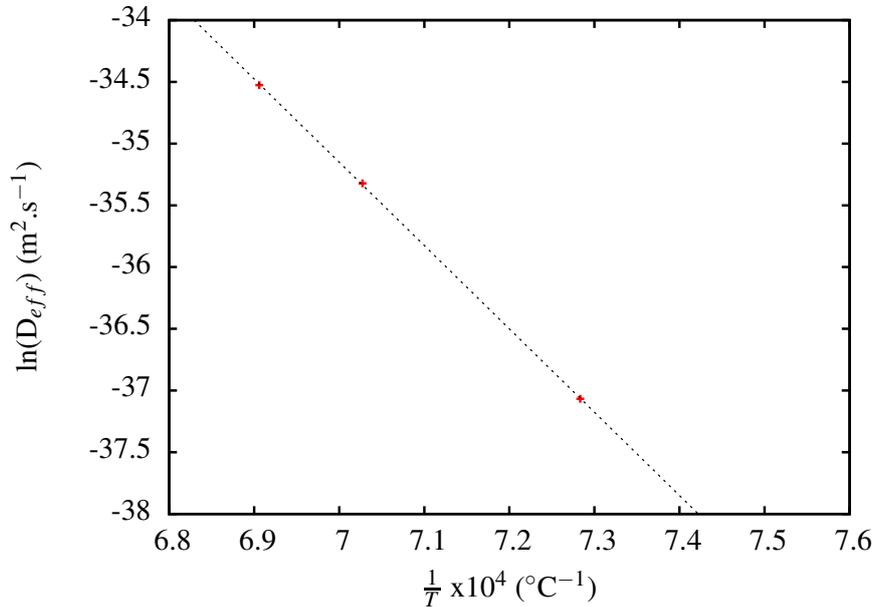


FIGURE 3.7 – Diagramme d'Arrhenius des valeurs de  $D_{eff}$

Nous en déduisons  $D_0=1.77e^5$  ( $m^2.s^{-1}$ ) et  $Q=561$  ( $kJ.mol^{-1}$ ).

Nous venons de montrer dans cette partie que la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ s'accélérait avec la température maximale du cycle thermique, que la réduction d'épaisseur était proportionnelle à  $\sqrt{t}$  et que l'évolution de cette épaisseur pouvait être efficacement décrite par des modèles inspirés de la diffusion, au moyen d'une variable effective  $D_{eff}$ .

Nous allons à présent étudier l'influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ.

### 3.2.2 Influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution de l'épaisseur de la couche $\beta$ -IDZ

Dans cette section, nous nous plaçons de nouveau en condition de cyclage thermique, mais cette fois-ci, la température maximale du cycle est fixée à  $1100^{\circ}\text{C}$ , et c'est la durée du palier à haute température qui varie. Nous suivons la même approche que précédemment, et nous présentons en fonction de  $\sqrt{t_{HT}}$ , où  $t_{HT}$  est le temps cumulé à haute température, l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ pour différents essais, figure 3.8.

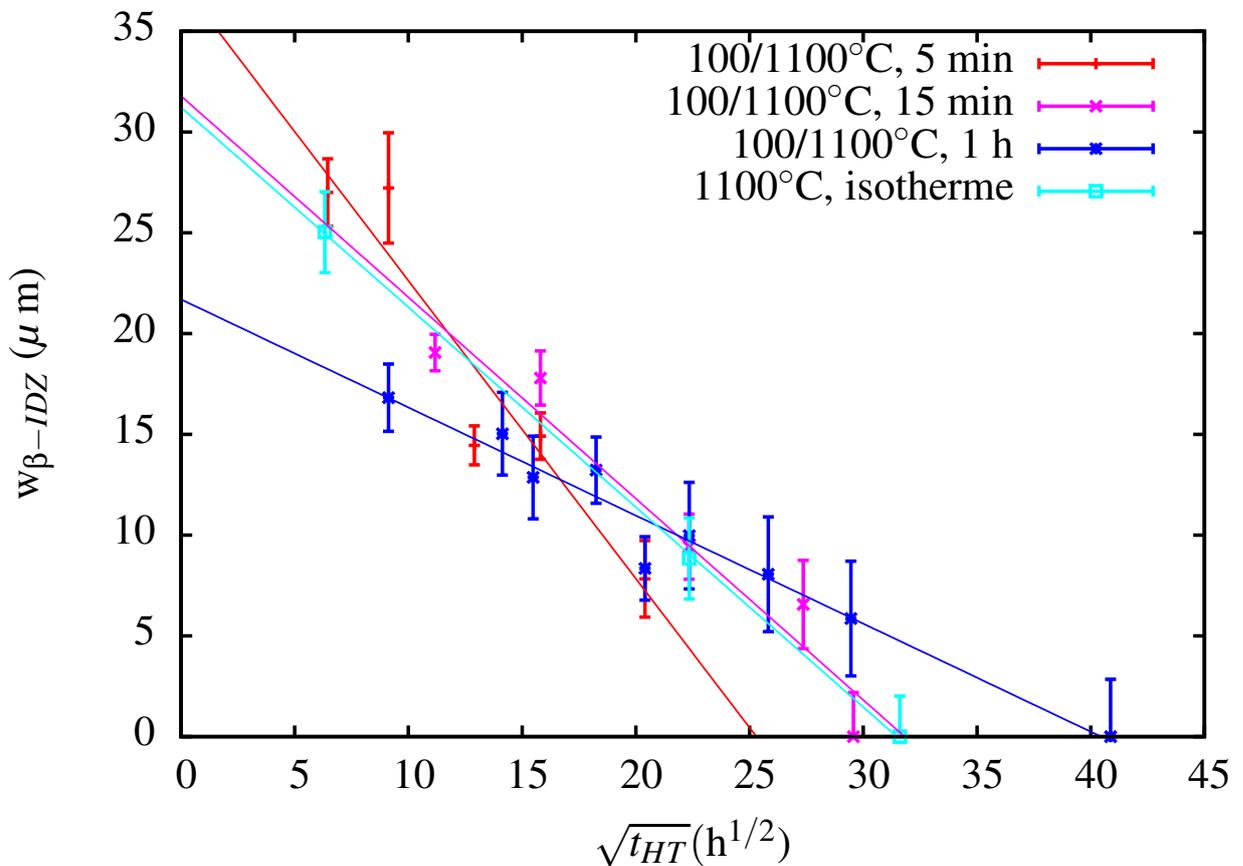


FIGURE 3.8 – Influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ

Nous constatons ici aussi que l'approximation linéaire est satisfaisante pour rendre compte de l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ en fonction de  $\sqrt{t_{HT}}$ . La vitesse de réduction de l'épaisseur de la couche dépend de la fréquence de cyclage : plus la fréquence est élevée et plus la réduction d'épaisseur est rapide. L'autre point d'importance sur cette figure est que la réduction d'épaisseur dans le cas isotherme est plus rapide que pour le cas (100/1100°C,1h). La raison de cet effet n'est pas tout à fait claire. L'absence d'incursions

à basse température dans le cas isotherme peut affecter la cinétique de transformation de phase  $\beta / \gamma'$  ou empêcher la transformation martensitique réversible identifiée dans les revêtements NiAlPt [89, 94], ce qui pourrait induire une différence dans la cinétique de réduction de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ. Un phénomène identique a été constaté au chapitre 2 dans le cas de l'évolution temporelle de la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$ .

Comme précédemment, nous pouvons calculer les valeurs de  $D_{eff}$  et  $w_0$  pour les différentes fréquences de cyclage testées. Les résultats sont présentés tableau 3.2.

Durée du palier haute température (min)	5	15	60	Isotherme
$D_{eff}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$6.e^{-16}$	$2.5e^{-16}$	$8.e^{-17}$	$2.5e^{-16}$
$w_0$ ( $\mu m$ )	37.4	30.2	20.8	30.2

TABLE 3.2 – Valeurs expérimentales de  $D_{eff}$  obtenues pour différentes fréquences de cyclage

Aucune formulation simple permettant de modéliser l'évolution de  $D_{eff}$  en fonction de la fréquence de cyclage n'a pu être identifiée. Nous reviendrons sur ce point par la suite. Après avoir étudié l'influence de la fréquence de cyclage sur l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ, nous allons étudier l'influence de l'ajout d'éléments réactifs au substrat.

### 3.2.3 Effet de l'hafnium sur l'évolution de la couche $\beta$ -IDZ

La figure 3.9 présente l'évolution temporelle de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ pour un revêtement déposé sur le substrat AM1 dopé ou non en Hf. La composition de l'AM1 dopé en Hf ne sera pas indiquée par soucis de confidentialité.

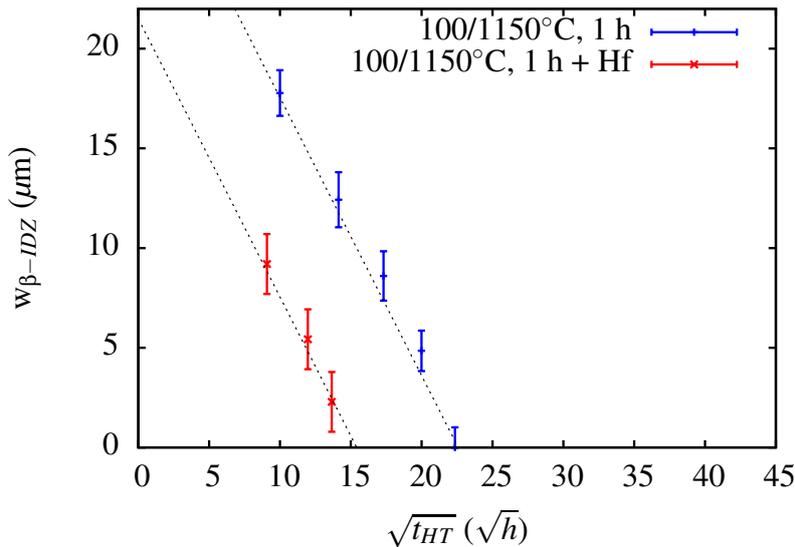


FIGURE 3.9 – Evolution temporelle de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ pour un AM1 dopé ou non en Hf

Nous constatons ici que la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ semble être la même d'une nuance d'AM1 à l'autre, c'est-à-dire que  $D_{eff}$  semble indépendant du dopage en Hf. Par contre, la valeur de  $w_0$  est beaucoup plus faible dans le cas de l'AM1 dopé à l'Hf,  $\approx 22 \mu\text{m}$  contre  $\approx 31 \mu\text{m}$  pour l'AM1 non-dopé. A présent, nous présentons l'influence de contraintes externes appliquées au substrat sur l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ.

### 3.2.4 Influence de la contrainte appliquée au substrat sur l'évolution de l'épaisseur de la couche $\beta$ -IDZ

Dans cette partie, nous fixons le temps passé à haute température à 5 minutes et la température maximale à  $1100^\circ\text{C}$ . Nous faisons varier la contrainte appliquée au substrat. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux résultats obtenus sur éprouvettes standards pour les essais de cyclage thermo-mécanique en-phase et hors-phase. Ces essais sont pilotés en contrôle de charge. La composante de la contrainte est estimée dans le substrat dans la direction de sollicitation au niveau de la section utile des éprouvettes testées. Les résultats des autres essais thermo-mécaniques seront présentés ultérieurement. Nous présentons figure 3.10 les épaisseurs de la couche  $\beta$ -IDZ mesurées pour les différents essais considérés dans cette partie.

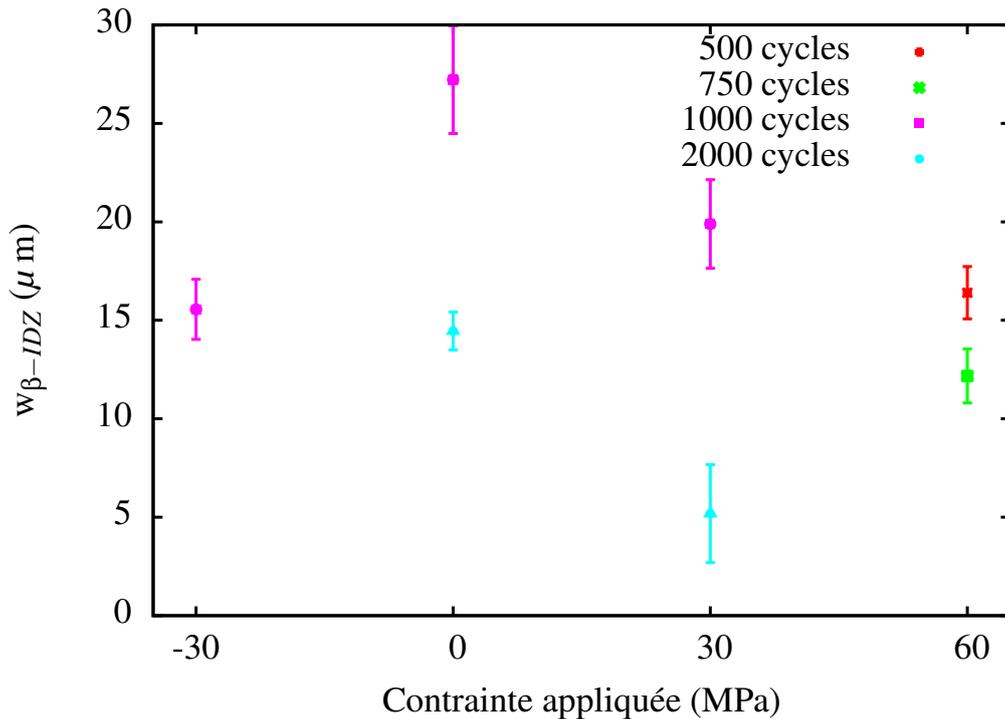


FIGURE 3.10 – Influence de la contrainte extérieure estimée dans le substrat sur l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ

Nous considérons les points obtenus pour une contrainte appliquée nulle, pour la même fréquence et la même température de cyclage thermique, comme étant l'état de référence ( $100/1100^\circ\text{C}$ , 5 min). En augmentant la contrainte appliquée en traction au substrat, la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ augmente. C'est un effet classique identifié dans

d'autres problèmes de diffusion [100, 101], où l'ajout de contrainte à haute température accélère la diffusion des éléments aux interfaces. D'autre part, nous constatons figure 3.10 que le chargement en compression semble jouer un rôle similaire aux chargements en traction sur la réduction de la couche  $\beta$ -IDZ : que ce soit en traction ou en compression, la réduction de la couche est accélérée. Cet effet peut mettre en évidence le contrôle des processus de diffusion par la plasticité dans la couche  $\beta$ -IDZ.

Néanmoins, à partir de ces résultats, il est délicat de proposer une évolution fiable des coefficients de diffusion effectifs en fonction du chargement mécanique appliqué, car nous n'avons que 2 points par essais en-phase et un seul pour les essais hors-phase. Nous avons donc testé des éprouvettes miniatures en conditions thermo-mécaniques afin d'augmenter le nombre de points expérimentaux. Après analyse des résultats obtenus sur ces éprouvettes miniatures, nous avons constaté une différence significative dans l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ : de part leur faible rayon, les flux de matières impliqués dans la disparition de cette couche sont modifiés par rapport à ceux obtenus pour des éprouvettes standard. Il faut donc prendre en compte le rayon de courbure de l'interface  $\beta$ -IDZ/ $\gamma'$ -IDZ pour pouvoir comparer les résultats obtenus pour les différents types d'éprouvettes. La méthode employée est décrite dans l'annexe C. Cette méthode considère le platine comme un marqueur, dont le profil est modifié par le mouvement de l'interface  $\beta$ -IDZ/ $\gamma'$ -IDZ et peut être modélisé par des lois de diffusion simple. L'analyse de ces profils nous permet de déduire le coefficient de diffusion du platine dans la couche  $\gamma'$ -IDZ et le substrat, et ainsi d'estimer l'influence de la courbure sur l'évolution de l'interface. L'introduction du coefficient de correction  $\beta$  permet de prendre en compte l'effet de courbure sur les épaisseurs de couche  $\beta$ -IDZ mesurées. Les résultats corrigés à l'aide de cette méthode sont présentés figure 3.11.

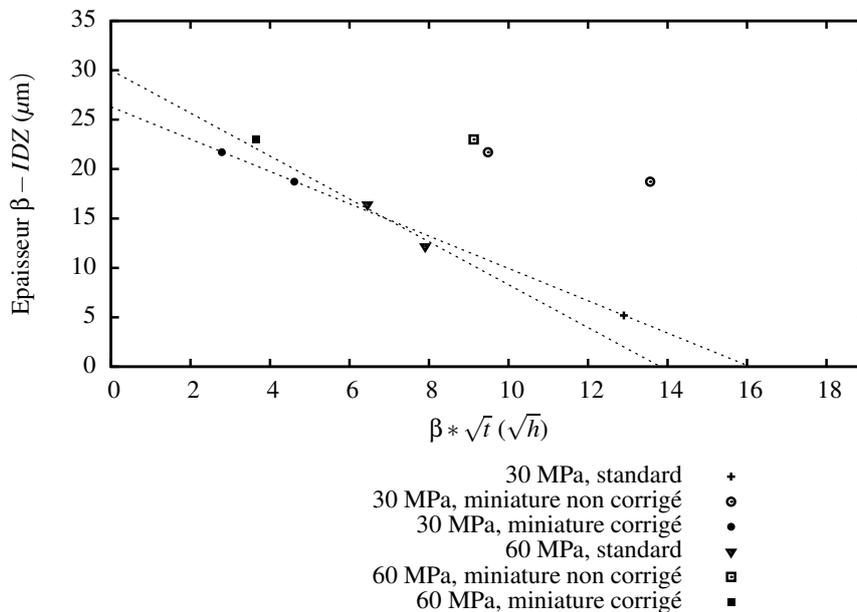


FIGURE 3.11 – Correction des résultats obtenus pour l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ

A partir de la régression linéaire effectuée sur les points expérimentaux présentés figure 3.11, nous obtenons le coefficient  $D_{eff}$  pour les essais thermo-mécaniques étudiés dans cette partie. Les valeurs de  $D_{eff}$  calculées sont présentées dans le tableau 3.3.

Essais	$D_{eff}$ ( $\times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$w_0$ ( $\mu\text{m}$ )
(100/1100°C, 5 min, 30MPa)	7.4	26.3
(100/1100°C, 5 min, 60MPa)	11.3	30

TABLE 3.3 – Coefficients  $D_{eff}$  et  $w_0$  obtenus pour les essais thermo-mécaniques réalisés

En conclusion des différents résultats présentés précédemment, nous avons constaté que la couche  $\beta$ -IDZ diminuait avec le temps passé à haute température et que l'évolution de cette épaisseur pouvait être correctement décrite comme une fonction linéaire de la racine carrée du temps passé à haute température. Le coefficient  $D_{eff}$  est une fonction de la température maximale du cycle, de sa fréquence de cyclage, mais aussi de la contrainte extérieure appliquée au substrat. Il nous a été possible de modéliser l'influence de la température sur  $D_{eff}$ , mais un travail de modélisation plus approfondi doit-être entrepris pour modéliser l'évolution de  $D_{eff}$  en fonction de la contrainte et de la fréquence de cyclage. De même, le terme  $w_0$  équation 3.3 joue aussi un rôle important qu'il convient d'étudier. C'est ce que nous nous proposons de faire dans la partie suivante.

### 3.3 Modélisation de la disparition de la couche $\beta$ -IDZ

Dans cette partie nous allons modéliser l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ au cours des différents essais présentés précédemment. Nous commencerons par l'étude de  $w_0$  et de l'homogénéisation du revêtement, pour finir par l'étude de  $D_{eff}$ .

#### 3.3.1 Etude de $w_0$ et homogénéisation du revêtement

Dans l'équation 3.3, la constante  $w_0$  est homogène à une épaisseur et peut être vue comme l'épaisseur initiale de la couche  $\beta$ -IDZ. A cinétique de disparition fixée ( $D_{eff}$  fixé), la couche  $\beta$ -IDZ disparaîtra d'autant plus tôt que  $w_0$  sera faible. Or nous constatons que les valeurs de  $w_0$  peuvent-être très différentes d'un essai à l'autre, tables 3.1, 3.2, et 3.3. Cette dispersion des épaisseurs initiales de la couche  $\beta$ -IDZ peut être expliquée par le processus de déposition du revêtement, qui induit une erreur sur les épaisseurs comprise entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, lorsque nous mesurons l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ sur un échantillon brut après revêtement, cette dernière est d'environ 21  $\mu\text{m}$ , ce qui est bien en deçà des valeurs mesurées après quelques cycles thermiques. Les questions qui se posent et auxquelles nous allons tenter de répondre dans cette partie sont les suivantes : d'où vient cette différence de  $w_0$  entre échantillons cyclés et bruts ? D'où vient la variabilité d'épaisseur observée ? Comment l'expliquer ?

Pour répondre à ces questions, nous comparons figure 3.12 les profils de concentration en nickel, aluminium et platine obtenus sur un échantillon brut de dépôt et cyclé 100 cycles (100/1150°C, 1 h).

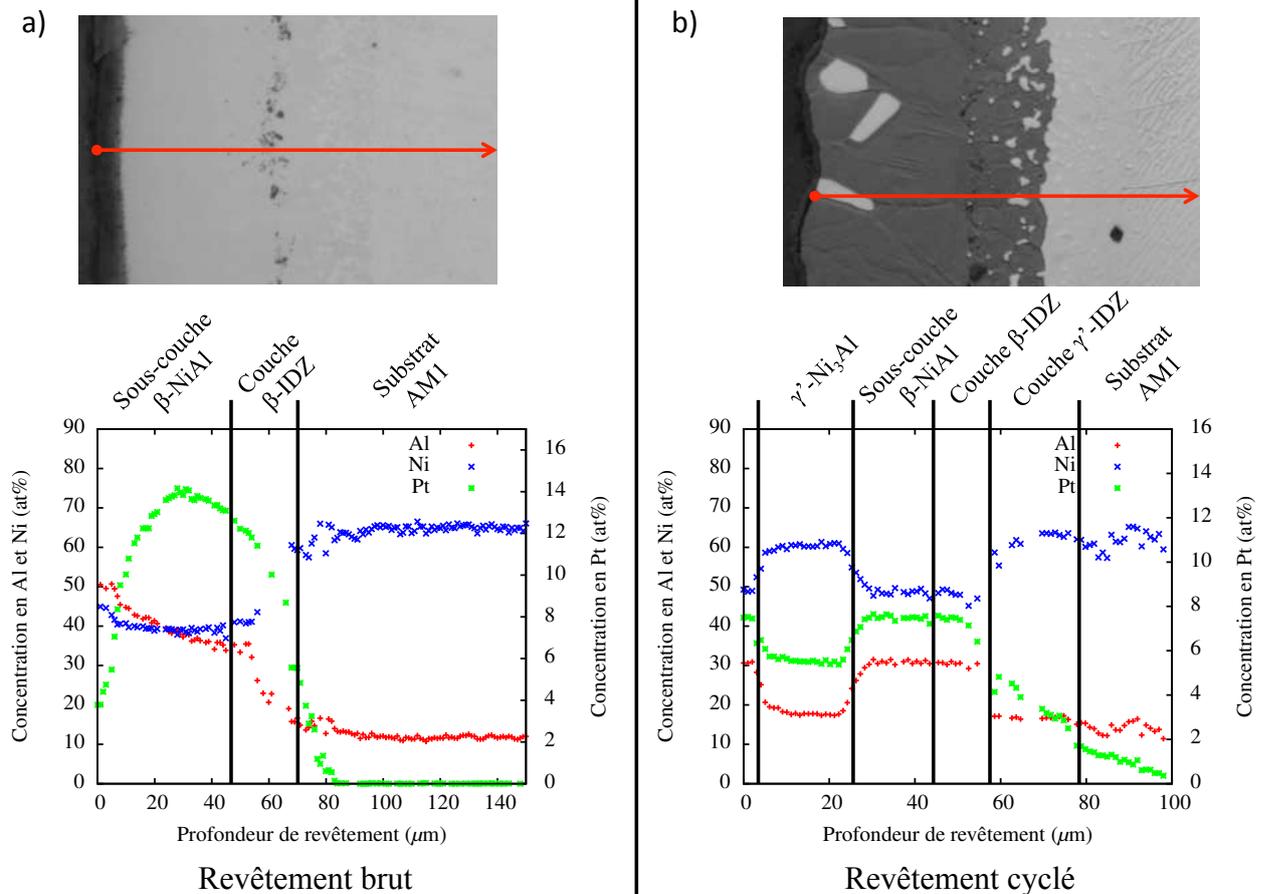


FIGURE 3.12 – Comparaison des profils de concentration en Al, Ni et Pt dans les revêtements brut (a) et cyclé 100 cycles (100/1150°C, 1h) (b)

Nous constatons que les profils de concentration obtenus sont complètement différents : la composition par phase est constante dans le cas de l'échantillon cyclé, alors que pour l'échantillon brut les gradients de composition sont très importants au sein d'une même phase. Ceci met en avant l'absence d'homogénéisation du revêtement dans son état initial [102].

A partir de la littérature [95,96,103] et des raisonnements déjà utilisés dans l'annexe C pour corriger les épaisseurs mesurées sur les éprouvettes miniatures, nous allons essayer de mieux comprendre l'évolution microstructurale du revêtement au cours des premières heures de son utilisation. Plus particulièrement, nous allons étudier l'évolution de l'interface  $\beta / \gamma'$ . Le mouvement de cette interface étant contrôlé par la diffusion, ce sont essentiellement les forts gradients de concentrations de part et d'autre de l'interface qui vont lui permettre d'évoluer. Ceci est résumé figure 3.13.

La différence de concentration chimique de part et d'autre de l'interface, associée à une différence de potentiel chimique, va fournir l'énergie nécessaire à la diffusion de la matière. Dans notre cas particulier, le fait que la concentration en nickel et aluminium de la phase  $\beta$  du revêtement initial soit respectivement trop faible et trop élevée comparée à sa composition d'équilibre (50 at% et 30 at% respectivement figure 3.12(b)), va entraîner une

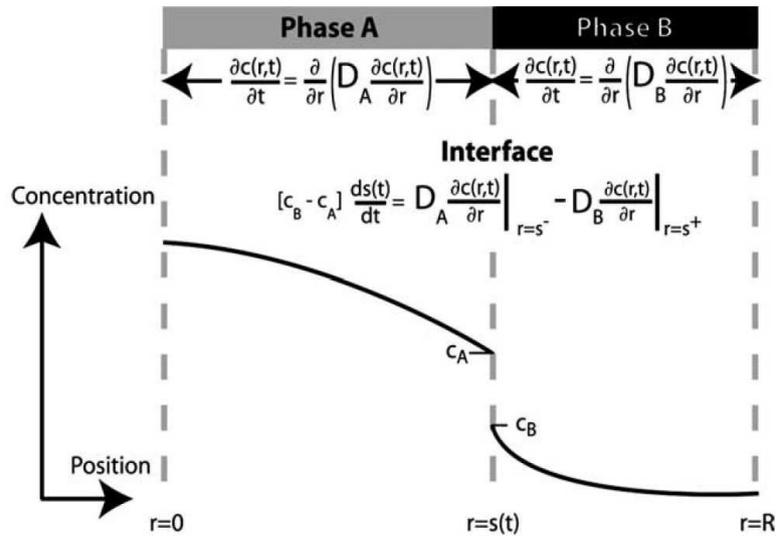


FIGURE 3.13 – Schématisation du problème de diffusion et du profil de concentration avec la présence d'une interface mobile [104]

augmentation de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ, afin de répartir de manière plus homogène les atomes initialement en excès dans la matrice  $\beta$ , et réduire ainsi l'énergie chimique du système. Aussi l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ va augmenter au cours des premières heures à haute température, jusqu'à ce que la composition d'équilibre des phases soit atteinte. Ce n'est qu'à partir de ce moment que la couche  $\beta$ -IDZ commencera à disparaître au profit de la phase  $\gamma$ '-IDZ.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous nous basons sur les travaux de Illingworth et al. [104], qui ont modélisé l'homogénéisation entre deux phase A et B. Ce modèle d'homogénéisation est basé sur les hypothèses suivantes :

- le flux de matière aux frontières est nul, c'est-à-dire que le modèle doit conserver le nombre d'atomes initiaux ;
- les coefficients de diffusion sont considérés comme étant indépendant de la concentration.

En utilisant le platine comme marqueur et en utilisant son profil de concentration initial, figure 3.12, nous avons appliqué le modèle d'Illingworth à cet élément afin de connaître l'évolution temporelle de son profil de concentration [104]. L'objectif est de modéliser le mouvement de l'interface  $\beta / \gamma$  au cours de l'homogénéisation du revêtement. Cependant, les hypothèses constituant le modèle ne sont pas entièrement vérifiées. En effet, dans ce modèle unidimensionnel, nous ne prenons pas en compte la transformation de phase dans le revêtement liée à la perte d'atomes lors de l'oxydation du revêtement. L'hypothèse de conservation de la matière dans la phase  $\beta$  est donc remise en cause. D'autre part, compte tenu des fortes variations de concentration en nickel et aluminium observées initialement dans le revêtement, nous ne pouvons pas considérer le coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\beta$  comme étant indépendant de la concentration.

Ces écarts aux hypothèses vont certes influencer les résultats donnés par le modèle,

mais ceci nous permettra tout de même d'estimer en première approche la façon dont évolue l'interface et illustrer l'homogénéisation du revêtement. Nous reviendrons par la suite sur l'importance des coefficients de diffusion sur le mouvement de l'interface au cours d'une étude de sensibilité.

Le modèle utilisé [104] a été implémenté dans un programme C++ accessible librement sur le site de téléchargement de l'université de Cambridge <http://www.msm.cam.ac.uk/MAP>. Les paramètres utilisés pour effectuer le calcul sont présentés tableau 3.4.

Paramètres	Valeurs
Concentration d'équilibre de la phase $\beta$ en contact avec la phase $\gamma'$ ( $c_A$ )	8 at%
Concentration d'équilibre de la phase $\gamma'$ en contact avec la phase $\beta$ ( $c_B$ )	5 at%
Coefficient de diffusion du platine dans la phase $\beta$ ( $D_A$ )	$11.5 \times 10^{-14} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Coefficient de diffusion du platine dans la phase $\gamma'$ ( $D_B$ )	$5.8 \times 10^{-16} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

TABLE 3.4 – Paramètres utilisés pour effectuer le calcul d'homogénéisation du revêtement

Les concentrations d'équilibre à l'interface ( $c_A$  et  $c_B$ ) ont été estimées sur des profils à l'interface  $\beta / \gamma'$  obtenus à la microsonde de Castaing. Nous considérerons que ces concentrations sont indépendantes des conditions thermo-mécaniques utilisées. Compte tenu de la précision de la méthode de mesure, c'est ce que nous avons effectivement constaté pour nos différents échantillons. Le coefficient de diffusion  $D_B$  est obtenu à partir des profils de concentration de platine dans la phase  $\gamma'$ . La méthode et les résultats pour nos différents essais sont présentés en annexe C. Finalement, le coefficient de diffusion  $D_A$  a été estimé en ajustant l'évolution modélisée à celle obtenue en cyclage thermique (100/1100°C, 5 min). La valeur de  $D_A$  utilisée dans le modèle peut être comparée aux valeurs provenant de l'étude menée par Minamino et al. [105]. Ils ont étudié l'évolution du coefficient de platine dans la phase B2-NiAl en fonction de sa composition en aluminium et de la température de diffusion, figure 3.14.

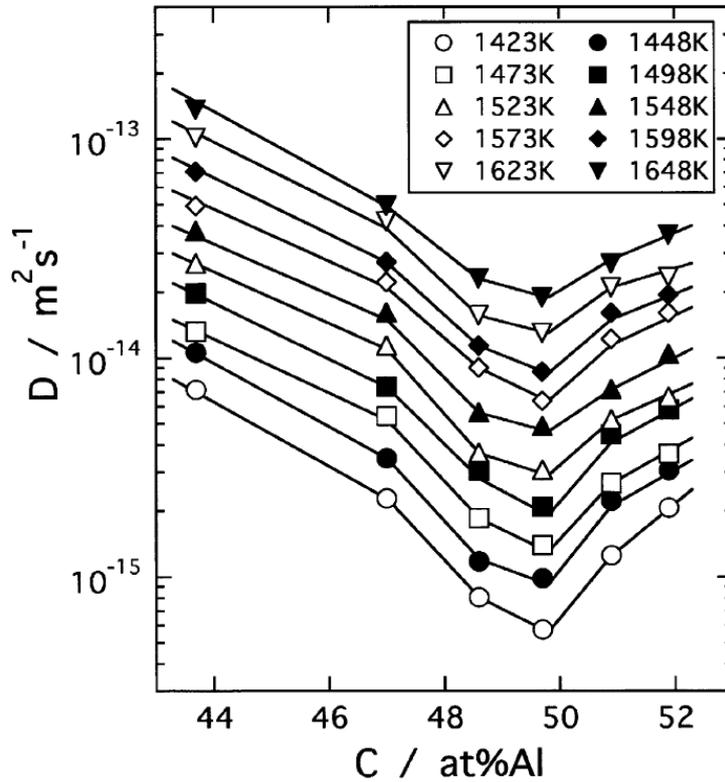


FIGURE 3.14 – Influence de la composition en aluminium et de la température de diffusion sur le coefficient de diffusion du Pt dans NiAl [105]

La figure 3.14 donne un ordre de grandeur pour la valeur du coefficient de diffusion du Pt dans NiAl compris dans l'intervalle  $10^{-14}$  et  $10^{-13}$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Nous n'avons pas les données pour notre température et la composition du revêtement étudié (33 at% d'Al), mais le coefficient utilisé table 3.4 est proche de l'intervalle estimé.

En utilisant les paramètres de la table 3.4 et le profil de concentration initial en platine obtenu expérimentalement figure 3.12, nous simulons à l'aide du modèle l'évolution de la position de l'interface en fonction du temps passé à haute température, figure 3.15.

Nous constatons que l'épaisseur de la couche  $\beta$  commence par augmenter, ce qui est dû à l'homogénéisation de la composition du revêtement, puis se met à diminuer. Ceci confirme bien ce que nous pressentions expérimentalement : du fait de l'homogénéisation et des conditions expérimentales, la couche  $\beta$ -IDZ se met initialement à croître. D'autre part nous remarquons qu'après augmentation, la couche se met à diminuer de manière quasi linéaire en fonction de  $\sqrt{t}$ , ce qui est conforme aux observations expérimentales. Nous pouvons essayer à présent d'apprécier la sensibilité du modèle aux coefficients de diffusion retenus. La figure 3.16(a) présente une étude de sensibilité au coefficient de diffusion dans la phase  $\gamma'$  ( $D_B$ ), tandis que la figure 3.16(b) présente l'étude de sensibilité au coefficient de diffusion dans la phase  $\beta$  ( $D_A$ ).

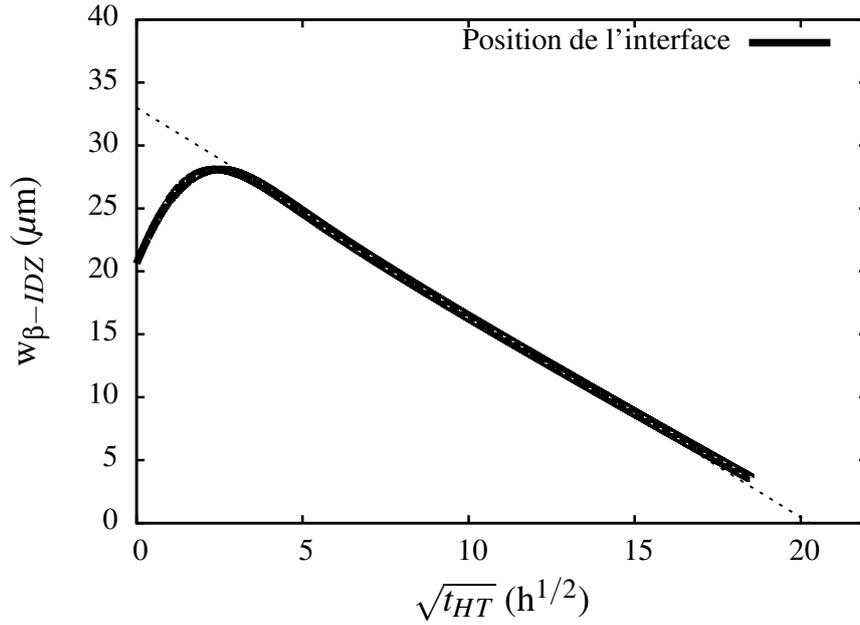
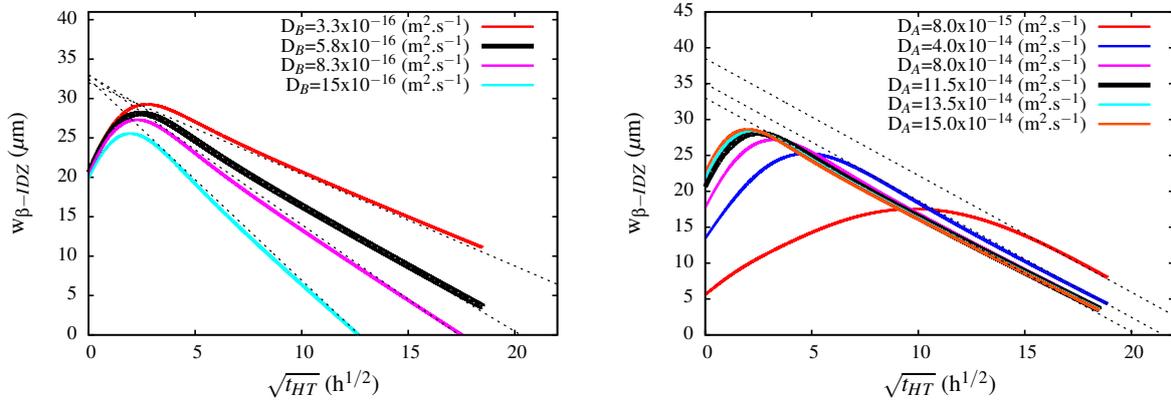


FIGURE 3.15 – Simulation de l'évolution de l'interface  $\beta / \gamma'$  en fonction de  $\sqrt{t}$  en utilisant le modèle d'homogénéisation [104] et les paramètres 3.4



(a) Influence du coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\gamma'$  ( $D_B$ )

(b) Influence du coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\beta$  ( $D_A$ )

FIGURE 3.16 – Simulation de l'évolution de l'interface  $\beta / \gamma'$  en fonction de  $\sqrt{t}$  pour différentes valeurs du coefficient de diffusion du platine dans les phases  $\beta$  et  $\gamma'$ . L'état de référence correspondant aux paramètres du tableau 3.4 est représenté par la ligne noire

Nous remarquons figure 3.16(a) que faire varier le coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\gamma'$  ( $D_B$ ) modifie fortement la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ ( $D_{eff}$ ), mais modifie peu l'intersection à l'origine de la partie linéaire de la courbe, qui correspond au  $w_0$  équation 3.3. A l'inverse, la variation du coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\beta$  ( $D_A$ ) figure 3.16(b) n'influence pas la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ, mais modifie fortement  $w_0$  : ceci en d'autant plus vrai que la valeur de

$D_A$  est faible. Ces valeurs plus faibles de  $D_A$  sont atteintes en début d'homogénéisation : la composition en Al du revêtement est élevée (entre 40 et 50 at%, figure 3.12(a)), et sur cet intervalle, la valeur du coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\beta$  est d'autant plus faible que la concentration en Al est élevée, figure 3.14. Comme ce modèle néglige l'influence de la concentration des autres éléments sur la diffusion du platine, nous ne pouvons rendre compte de ce phénomène. L'annexe D présente ces résultats de manière plus détaillée.

Nous venons donc de montrer que ce modèle fournit une évolution cohérente de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ avec celle observée expérimentalement mais qu'il est imparfait notamment lors de la phase d'homogénéisation, pendant laquelle la couche  $\beta$ -IDZ augmente et que les concentrations en aluminium et nickel du revêtement évoluent. Ceci empêche l'utilisation de ce modèle pour déterminer  $w_0$ . Par contre, une fois les phases homogénéisées, la cinétique de disparition est correctement modélisée. C'est cela que nous allons utiliser pour aller plus loin et étudier le lien entre la diffusion du platine et le coefficient  $D_{eff}$ .

### 3.3.2 Lien entre le coefficient de diffusion du platine dans la phase $\gamma'$ et $D_{eff}$

Nous avons constaté précédemment que la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ était fonction de  $D_B$  (figure 3.16(a)), c'est-à-dire une fonction du coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\gamma'$ . En d'autres termes, nous proposons d'évaluer  $D_{eff}$  en fonction de  $D_{\gamma'}^{Pt}$ , coefficient de diffusion du platine dans la couche  $\gamma'$ -IDZ et le substrat, mesuré dans l'annexe C. En faisant varier  $D_{\gamma'}^{Pt}$  ( $D_B$ ) à l'aide du modèle, à  $D_A$  fixé, nous avons obtenu les valeurs simulées de  $D_{eff}$  (pente des courbes d'évolution de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ lors de la phase de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ). Nous présentons figure 3.17 l'évolution simulée de  $D_{eff}$  en fonction de  $D_{\gamma'}^{Pt}$ , ainsi que les valeurs expérimentales obtenues dans cette étude.

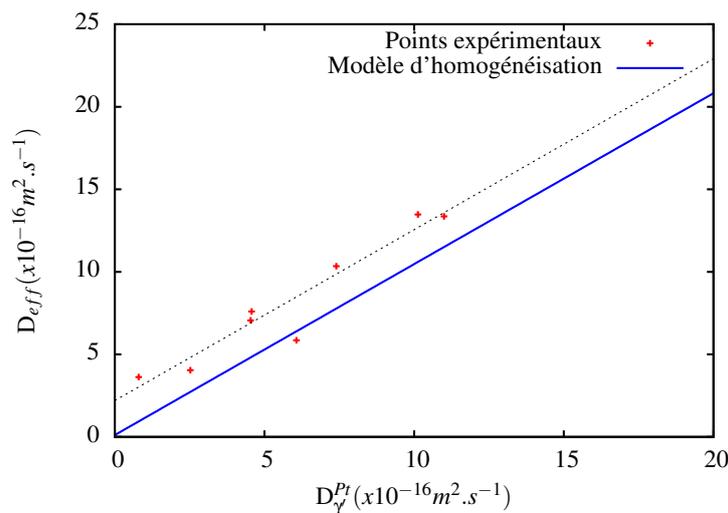


FIGURE 3.17 – Evolution  $D_{eff}$  en fonction de  $D_{\gamma'}^{Pt}$ , pour des essais simulés et expérimentaux

Nous constatons qu'une relation linéaire relie  $D_{eff}$  à  $D_{\gamma'}^{Pt}$ , et que le coefficient de proportionnalité semble être le même que ce soit pour les valeurs simulées ou pour celles obtenues expérimentalement. La relation empirique identifiée ici est donnée par la relation 3.5 :

$$D_{eff} = 1.04 * D_{\gamma'}^{Pt} + 2.2 \quad (3.5)$$

Ceci a une implication très intéressante : il suffit de connaître la valeur de  $D_{\gamma'}^{Pt}$ , en la calculant à partir du profil de concentration en platine du revêtement après un essai, pour en déduire la valeur de  $D_{eff}$ , sans avoir à faire de coupes répétées. Cela représente un gain de temps et d'éprouvettes considérable pour une application industrielle du modèle à d'autres cas de chargement et/ou d'autres compositions. Une étude de sensibilité de la méthode de mesure de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  est présentée en annexe E.

Une autre implication importante de cette relation intervient lors du dépouillement des essais thermo-mécaniques intégrant du cyclage mécanique à basse température, c'est-à-dire les essais de fatigue à basse température (RTF) et de cyclage triangle (TC). En effet, à partir des profils de concentration en platine obtenus pour ces deux essais, nous mesurons pour chaque essai le coefficient  $D_{\gamma'}^{Pt}$  et nous estimons  $D_{eff}$  en utilisant l'équation 3.5. Nous constatons alors que les coefficients obtenus pour les essais (100/1100°C, 5 min, RTF) et (100/1100°C, 5 min, TC) sont les mêmes que pour les essais (100/1100°C, 5 min) et (100/1100°C, 5 min, 30 MPa) respectivement : tout ce passe comme si la partie mécanique ajoutée à basse température à ces essais n'avait pas d'influence sur  $D_{eff}$ , et donc sur la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ. Ceci est confirmé par les épaisseurs de la couche  $\beta$ -IDZ mesurées à la fin de ces essais et présentées table 3.5.

Essais	Epaisseur de la couche $\beta$ -IDZ ( $\mu\text{m}$ )
1000 cycles (100/1100°C, 5 min)	27.2
1000 cycles (100/1100°C, 5 min, RTF)	29.2
2000 cycles (100/1100°C, 5 min, 30 MPa)	5.2
2000 cycles (100/1100°C, 5 min, TC)	6.9

TABLE 3.5 – Epaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ mesurée pour différents essais

Les épaisseurs de la couche  $\beta$ -IDZ sont les mêmes, aux erreurs de mesure près, entre les essais réalisés avec et sans sollicitation mécanique à basse température ( $<600^\circ\text{C}$ ). Il semble que seules les parties haute température des cycles thermo-mécaniques ont un impact sur l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ. Ce dernier point est d'une importance capitale pour la modélisation de l'évolution de  $D_{eff}$  en fonction des différents paramètres de chargement thermo-mécanique.

### 3.3.3 Modélisation du coefficient $D_{eff}$ en condition de sollicitations thermo-mécaniques

Dans cette partie, nous proposons une modélisation de l'évolution du coefficient  $D_{eff}$  en fonction de la fréquence de cyclage et de la contrainte substrat appliquée pour les essais ayant pour température maximale 1100°C. Nous avons constaté précédemment que

la valeur du coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  était fonction de la température, de la fréquence de cyclage et des contraintes appliquées à l'éprouvette, donc plus globalement une fonction de l'état mécanique dans le revêtement. Nous allons ainsi étudier dans cette partie l'évolution de l'état mécanique du revêtement pour différents type de chargements thermo-mécaniques.

Les essais étant réalisés en contrôle de charge, nous avons besoin de simuler les interactions entre couches pour estimer l'état mécanique du revêtement. Compte tenu de l'épaisseur importante et de la valeur élevée du module d'Young du substrat à haute température comparés à ceux du revêtement, nous considérerons le substrat comme étant plus rigide que le revêtement. Nous avons donc utilisé une simulation plane multicouche pour estimer l'état mécanique du revêtement, c'est-à-dire où le substrat impose ses déformations planes aux autres couches du système [106]. Aussi le calcul de l'état mécanique de chaque couche est résumé par l'équation 3.6.

$$\varepsilon_s^{tot} = \varepsilon_{BC}^{tot} \quad (3.6)$$

où  $\varepsilon_s^{tot}$  et  $\varepsilon_{BC}^{tot}$  représentent les déformations totales dans le plan pour le substrat et le revêtement respectivement. La réponse du système aux sollicitations mécaniques est obtenue en intégrant le comportement de chacune des couches en supposant un état de contrainte plane.

D'un point de vue pratique, la simulation commence en enregistrant les déformations dans le plan du substrat lorsque ce dernier est soumis à un chargement thermo-mécanique en contrôle de charge. Le comportement de l'AM1 est anisotrope. Le revêtement est contenu dans le plan défini par les directions cristallographiques [100] et [001] du substrat, [100] étant la direction de sollicitation mécanique. Nous obtenons en sortie  $\varepsilon_s^{tot} = \varepsilon_s^{th} + \varepsilon_s^m$ , où  $\varepsilon_s^{th}$  et  $\varepsilon_s^m$  sont les déformations thermiques et mécaniques imposées dans le plan au substrat. Le calcul est effectué sur un élément de volume, pour lequel le chargement expérimental est imposé dans l'axe de sollicitation, tandis que les contraintes dans les directions transverses et normales sont considérées comme étant nulles. Les contraintes résiduelles initiales dues au procédé de dépôt du revêtement à haute température sont simulées par une phase de refroidissement initiale où les déformations sont considérées comme nulles dans le plan à la température de dépôt (1100°C ici). Enfin, en calculant les déformations thermiques du revêtement sur un cycle thermique, nous obtenons les déformations dans le plan à imposer au revêtement seul au travers de l'équation 3.7 :

$$\varepsilon_{BC}^m = \varepsilon_s^{tot} - \varepsilon_{BC}^{th} \quad (3.7)$$

où  $\varepsilon_{BC}^m$  est la déformation simulée imposée au revêtement durant le chargement thermo-mécanique,  $\varepsilon_s^{tot}$  représente les déformations totales dans le plan imposées par le substrat et  $\varepsilon_{BC}^{th}$  représente les déformations thermiques du revêtement. Durant le calcul effectué sur le revêtement, la contrainte normale au plan de sollicitation est nulle. Nous résumons la méthodologie du calcul sur la figure 3.18.

Les déformations mécaniques dans le plan imposées au revêtement pour les différents essais simulés sont présentées figure 3.19 au premier cycle de chargement. On remarque l'effet du désaccord dilatométrique entre couches dû à la phase de refroidissement initiale : la déformation initiale dans le revêtement est négative.

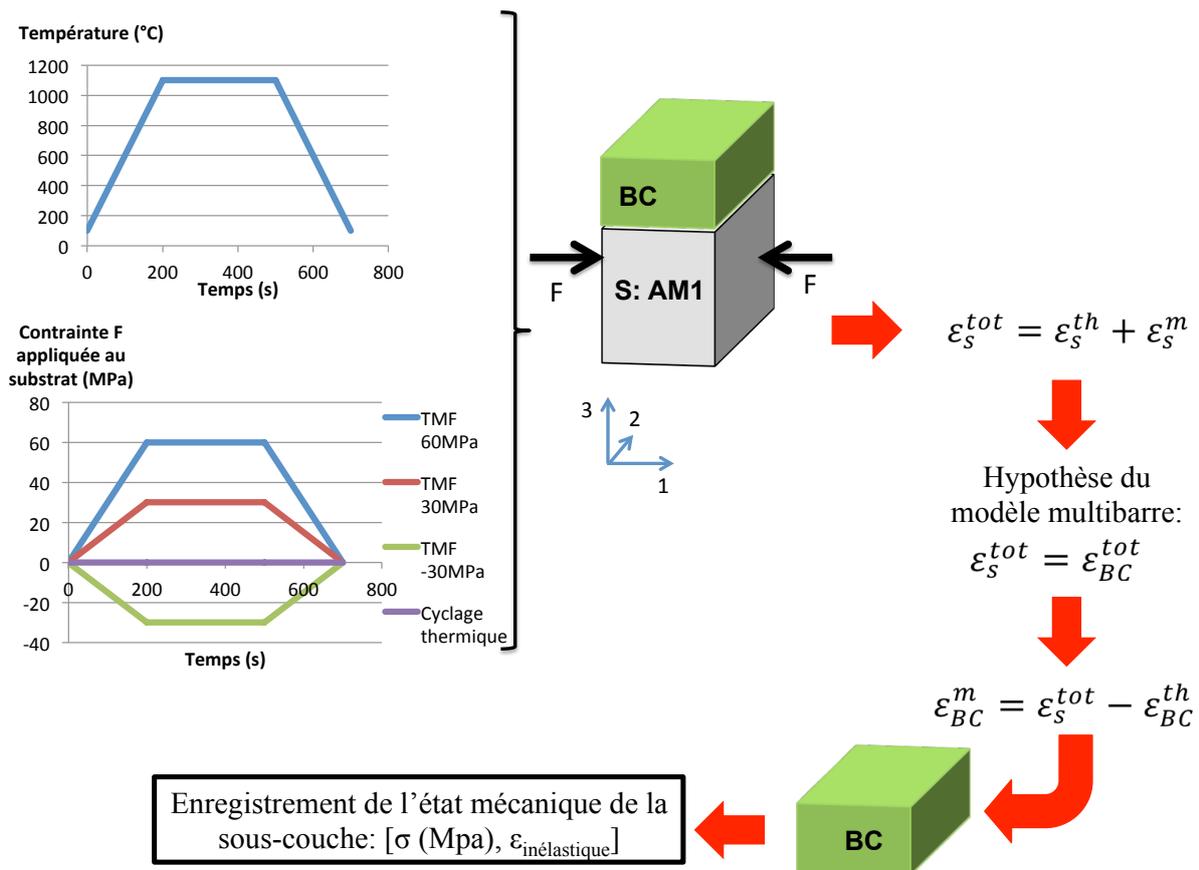


FIGURE 3.18 – Présentation schématique de la méthodologie de calcul utilisée pour estimer l'état mécanique du revêtement

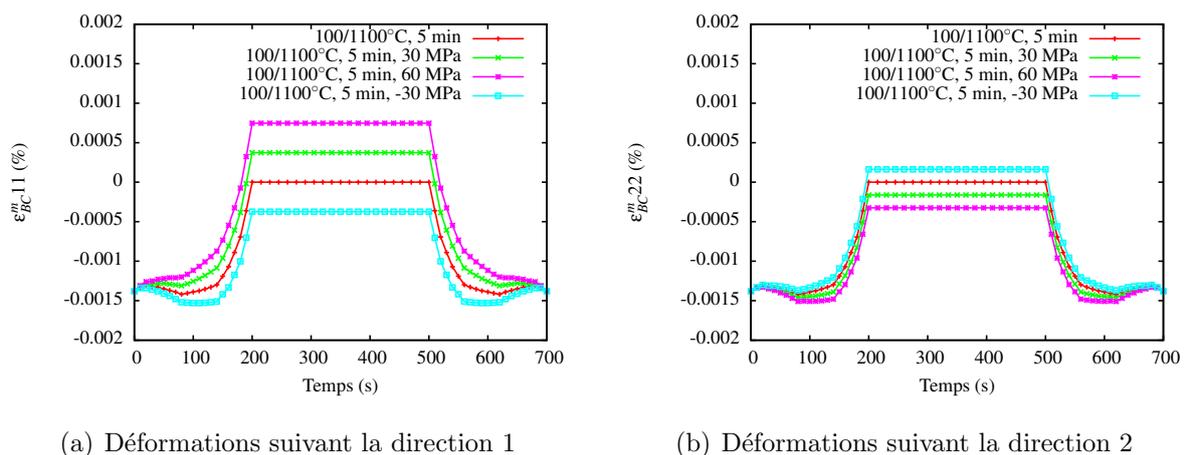


FIGURE 3.19 – Déformations mécaniques imposées dans le plan au revêtement

Ce sont ces déformations qui seront imposées ensuite au revêtement. Le comportement du revêtement est considéré comme isotrope et décrit par un modèle élasto-visco plastique avec durcissement non-linéaire pour prendre en compte les effets liés au cyclage. Le modèle implémenté est présenté table 3.6 et utilise l'identification proposée par Caliez et al. [107].

Elasticité isotrope	Module d'Young et coefficient de Poisson fonctions de la température
Loi d'écoulement	$\dot{\varepsilon}_p = \left\langle \frac{\ \sigma - \sum_i X_i\  - R_0}{K} \right\rangle^n$
Limite d'élasticité	$R_0$
Ecrouissage cinématique	$X_1 = \frac{C_1}{D_1} (1 - \exp(-D_1 \varepsilon_p))$ $X_2 = C_2 \varepsilon_p$

TABLE 3.6 – Equations utilisées pour modéliser le comportement mécanique du revêtement NiAlPt [107].

Les paramètres caractéristiques du comportement du revêtement NiAlPt sont donnés en fonction de la température et présentés table 3.7.

Température	E (GPa)	R <sub>0</sub> (MPa)	n	$\nu$	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )
100	185	400	7.7	0.31	15.1e <sup>-6</sup>
500	169	400			
800	157	44			
1100	145	5	3.3	0.34	17.0e <sup>-6</sup>
1200	141	5			

TABLE 3.7 – Paramètres caractéristiques du comportement en température du revêtement NiAlPt [107, 108]

Ce modèle ne prend pas en compte les évolutions microstructurales du revêtement, en particulier la transformation de phase  $\beta / \gamma'$  ayant lieu dans le revêtement. Comme nous nous intéressons à l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ, et faute de données supplémentaires, nous assimilons le comportement de la couche  $\gamma'$ -IDZ à celui du substrat et le comportement de la couche  $\beta$ -IDZ à celui du revêtement. De même, en négligeant la rugosité de surface, ce modèle néglige l'influence de la couche d'oxyde sur le revêtement en découplant les couches. Cette hypothèse qui est discutable pour des positions proches de la surface du revêtement, peut être considérée comme valide au niveau de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ, une position située bien en dessous de la surface libre du revêtement. Cette hypothèse revient dans ce cas à négliger l'influence de la rugosité de l'interface sur l'état de contrainte de la couche  $\beta$ -IDZ. La figure 3.20 présente l'évolution des contraintes maximale et minimale par cycle simulées dans les deux directions du plan de sollicitation dans le revêtement en fonction du temps.

Nous constatons que les deux composantes de contrainte dans le plan se stabilisent rapidement au bout de quelques cycles et restent constantes avec ce modèle. Nous remarquons qu'à haute température, là où la contrainte est maximale, il n'y a pas de réelle

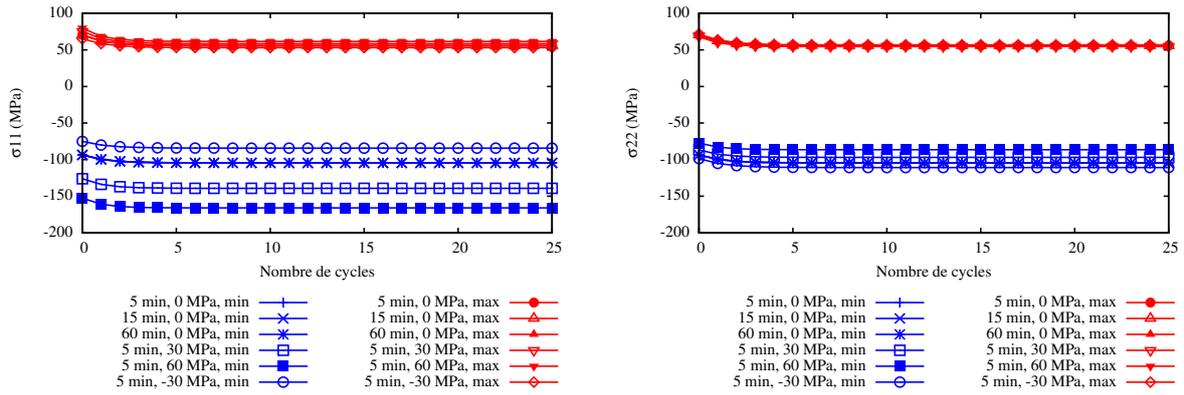


FIGURE 3.20 – Contraintes minimales et maximales dans le revêtement en fonction du nombre de cycles simulés. Direction de sollicitation suivant 1

différence entre les différents essais et que ceci est valable pour les deux directions du plan. Par contre à basse température, la contrainte minimale discrimine les différents essais thermo-mécaniques, essentiellement dans la direction de sollicitation : plus les contraintes en traction à haute température sont élevées et plus la contrainte basse température est faible. Le phénomène s'inverse en compression.

Nous présentons pour compléter l'étude l'évolution des boucles contrainte/déformation dans les directions 1 et 2 pour les différents essais, figure 3.21.

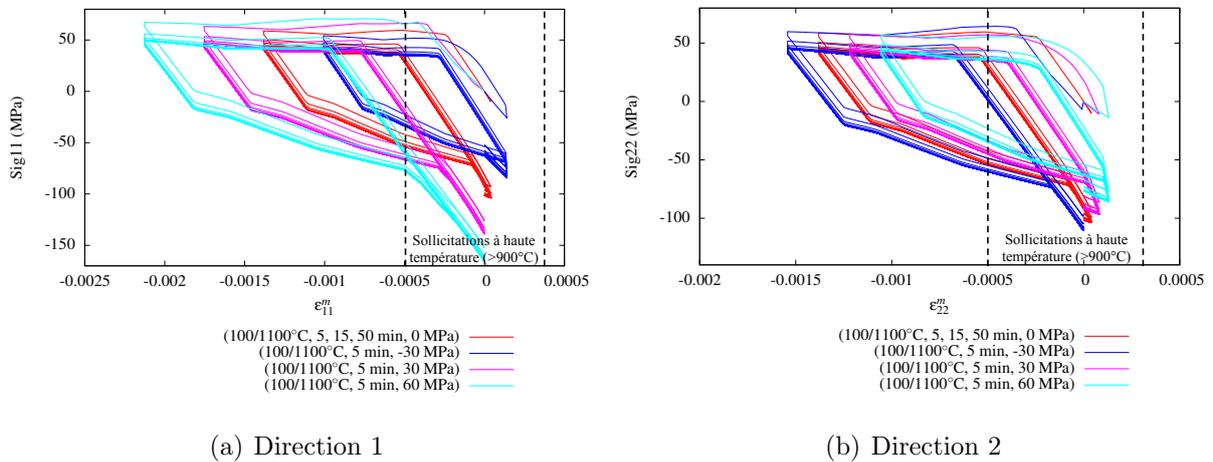


FIGURE 3.21 – Boucles contrainte/déformation dans les directions 1 et 2. Direction de sollicitation suivant 1

Dans un second temps, il nous a semblé intéressant d'étudier l'évolution de la déformation inélastique cumulée dans le revêtement,  $\varepsilon_{vcum}$ . En particulier, nous nous intéressons au taux moyen de cumul à haute température,  $p_*$ , c'est-à-dire lorsque la température dépasse une température seuil, fixée ici arbitrairement à  $900^\circ\text{C}$ , donné équation 3.8 :

$$p_* = \frac{1}{t_{HT}} \int_{cycle} \dot{\varepsilon}_{vcum}(T > 900^\circ C) dt \quad (3.8)$$

où  $\varepsilon_{vcum}$  et  $T$  sont respectivement la plasticité cumulée et la température à l'instant  $t$  du cycle,  $t_{HT}$  représente le temps cumulé à haute température ( $>900^\circ C$ ) sur un cycle.

Cette notion de seuil haute température vient de l'observation des essais de fatigue à basse température (RTF) et du cycle triangle (TC) pour lesquels nous avons montré que les déformations basses températures semblaient ne pas avoir d'impact significatif sur  $D_{eff}$ . Pour calculer ce taux de cumul à haute température, nous utilisons l'évolution temporelle de la déformation cumulée à haute température dans le revêtement, présentée figure 3.22. Pour chaque essai, la déformation cumulée à haute température augmente avec le temps, et ce en suivant une tendance linéaire, propre à chaque essai. C'est la pente de la droite de régression qui donnera le taux de cumul à haute température moyen recherché.

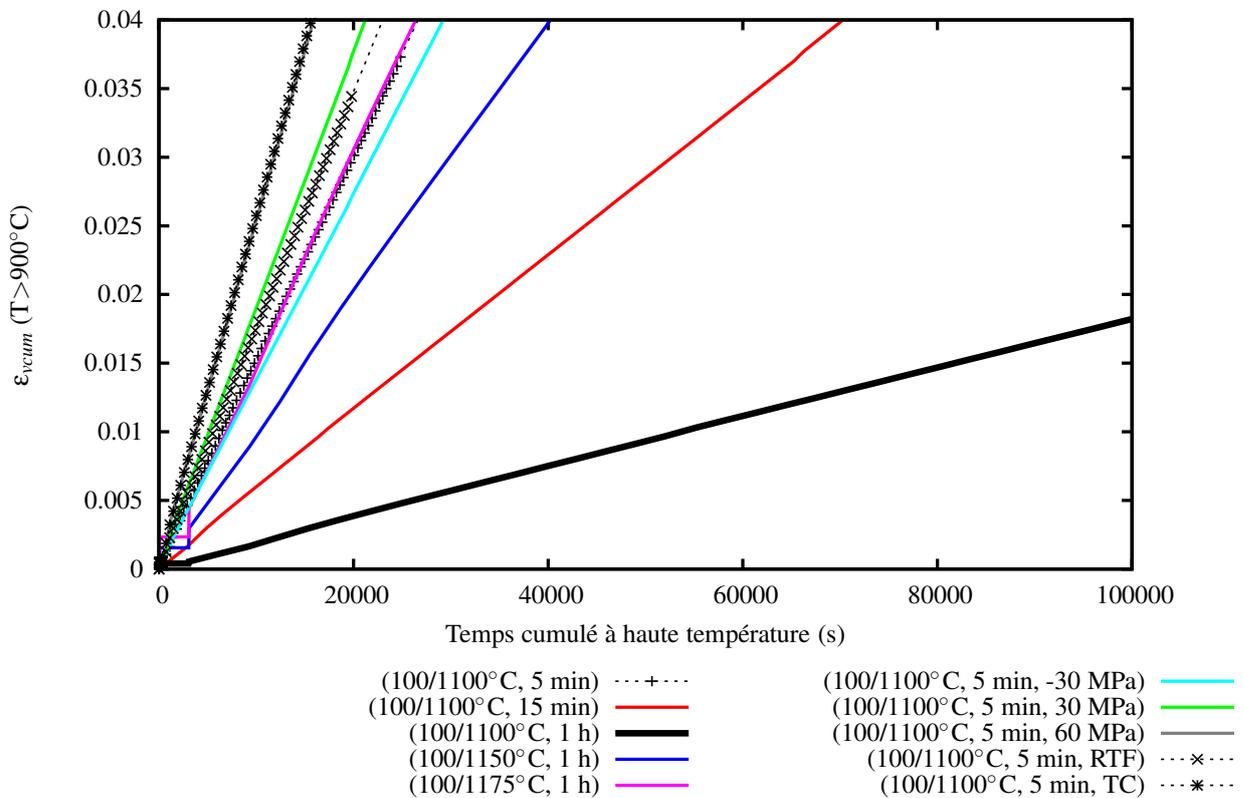


FIGURE 3.22 – Evolution de  $\varepsilon_{vcum}(T > 900^\circ C)$  en fonction du temps cumulé à haute température

Compte tenu des différentes hypothèses et approximations faites, nous considérerons ces taux de cumul à haute température moyen comme une estimation de l'influence de la viscosité et donc du fluage de la couche sur le coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$ . Les valeurs estimées de  $p_*$  sont résumées table 3.8. La base de temps permettant de faire cette estimation correspond à 20 cycles thermo-mécaniques.

Essai	$p_*$ ( $\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )
(100/1100°C, 5 min)	1.502
(100/1100°C, 15 min)	0.569
(100/1100°C, 1 h)	0.180
(100/1150°C, 1 h)	0.960
(100/1175°C, 1 h)	1.438
(100/1100°C, 5 min, -30 MPa)	1.369
(100/1100°C, 5 min, 30 MPa)	1.886
(100/1100°C, 5 min, 60 MPa)	2.517
(100/1100°C, 5 min, RTF)	1.739
(100/1100°C, 5 min, TC)	2.568

TABLE 3.8 – Valeurs de  $p_*$  obtenues pour les différents essais simulés

La variable  $p_*$  permet de prendre en compte à la fois les effets de fréquence de cyclage et les effets de chargement mécanique induits par le substrat. Pour les essais à 1100°C, l'évolution de cette variable  $p_*$  est cohérente avec l'évolution du coefficient  $D_{eff}$ , figure 3.23. Seul l'essai (100/1100°C, 5 min, TC), conduit à une valeur de la variable  $p_*$  plus élevée que la tendance observée pour l'évolution du coefficient  $D_{eff}$ .

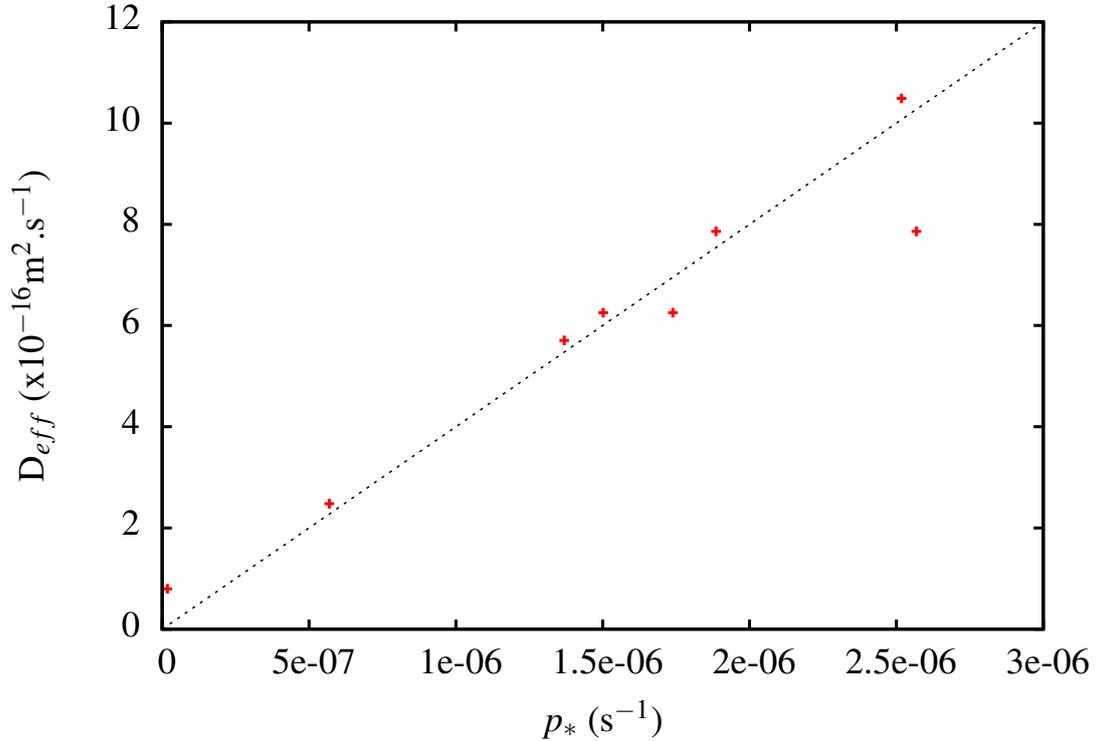


FIGURE 3.23 – Evolution de  $D_{eff}$  en fonction de la variable  $p_*$  pour les essais réalisés à 1100°C

La corrélation observée figure 3.23 nous a conduit à proposer pour l'évolution de  $D_{eff}$

l'équation 3.9 :

$$D_{eff} = D_0 * \frac{p_*}{p_0} * \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.9)$$

où  $D_0$  est une constante de diffusion,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $Q$  est un coefficient d'activation thermique et  $p_0$  est un paramètre du modèle homogène à  $p_*$ .

Nous comparons figure 3.24 l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ obtenue par le modèle 3.3 avec celle obtenue expérimentalement.

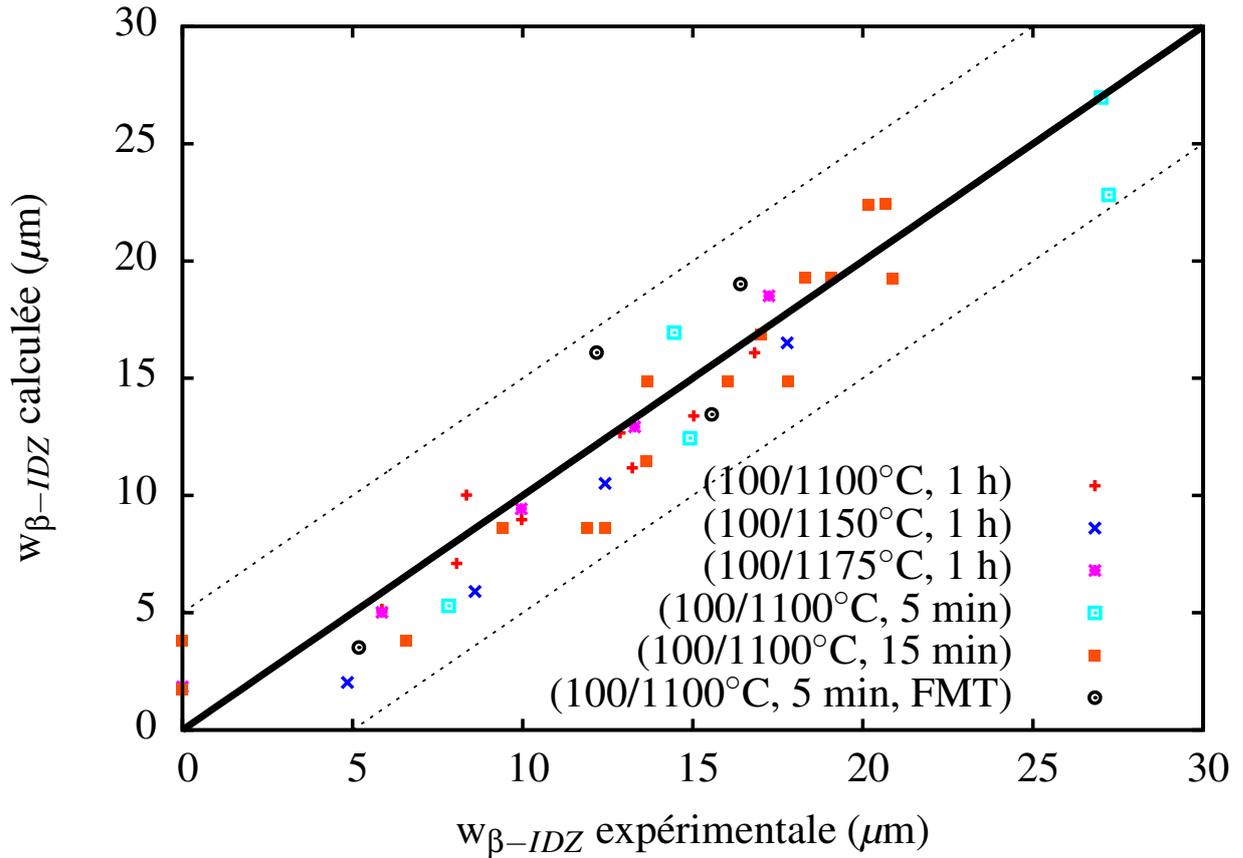


FIGURE 3.24 – Comparaison des épaisseurs de la couche  $\beta$ -IDZ calculées et mesurées. Les lignes pointillées correspondent à l'incertitude de  $\pm 5 \mu\text{m}$  caractéristique de la variation d'épaisseur initiale de la couche  $\beta$ -IDZ liée au processus de dépôt

Les coefficients que nous avons utilisés sont reportés dans la table 3.9.

$D_0/p_0$ ( $\text{m}^2$ )	$Q$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$2.86 \times 10^{-6}$	100

TABLE 3.9 – Coefficients utilisés pour obtenir la figure 3.24

Les valeurs de  $w_0$  utilisées pour chacun des essais sont celles présentées tables 3.1, 3.2, et 3.3.

Nous constatons que le modèle permet d'estimer l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ pour différentes conditions d'essais thermo-mécaniques de manière satisfaisante.

Nous avons donc montré dans cette partie que le terme  $w_0$  était dépendant de ce qui se passait au cours de la phase d'homogénéisation du revêtement. La complexité des phénomènes impliqués au cours de l'homogénéisation étant élevée, nous n'avons pas pu modéliser l'évolution de  $w_0$  pour les différents paramètres de cyclage.  $w_0$  est donc une entrée du modèle déterminée expérimentalement. Nous avons proposé une première estimation du couplage entre diffusion et fluage cyclique pour le revêtement étudié à l'aide du taux moyen de cumul des déformations inélastiques à haute température,  $p_*$ . Cette approche permet de reproduire l'influence des paramètres de chargement thermo-mécaniques sur l'évolution du critère de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ.

Maintenant que nous apprécions mieux la variation des différents coefficients intervenant dans la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ, intéressons nous au lien entre la couche  $\beta$ -IDZ et la durée de vie du revêtement.

### 3.4 Lien entre la courbe de durée de vie et le couche $\beta$ -IDZ

Nous avons vu au chapitre 2 que nous pouvions relier la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ au maximum de la courbe de gain de masse du revêtement, c'est-à-dire qu'une corrélation existait entre la durée de vie du revêtement et la couche  $\beta$ -IDZ. Nous revenons dans cette partie sur cette corrélation entre microstructure et durée de vie et nous tenterons de répondre aux questions suivantes : cette corrélation est-elle fortuite ? Est-elle un cas particulier applicable seulement au système NiAlPt / AM1 ? Comment expliquer cette corrélation ?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons analysé l'évolution microstructurale d'un autre revêtement utilisé par SNECMA pour protéger ses aubes de turbines hautes température. Il s'agit d'un revêtement NiAlCr (C1A) qui est un revêtement riche en chrome, moins performant en terme de durée de vie que NiAlPt. La composition chimique initiale de ce revêtement est donné table 3.10 :

Co	Cr	Al	Ni
3	3	38	56

TABLE 3.10 – Composition initiale du revêtement C1A (at%) [71]

Nous présentons figure 3.25 les courbes de gain de masse pour le revêtement NiAlPt en conditions de cyclage thermique (100/1100°C, 1h) et (100/1175°C, 1h), ainsi que la courbe de gain de masse du revêtement NiAlCr en condition de cyclage (100/1050°C, 5min). Ces courbes sont présentées en fonction de  $\sqrt{t}$  pour être directement comparées à l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ.

Nous constatons que la corrélation entre le maximum de gain de masse et la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ semble vérifiée dans tous les cas, ce qui indique que cette corrélation n'est pas le fait d'un cas isolé. Il nous reste donc à expliquer la signification physique de cette corrélation. Pour ce faire, nous avons étudié la composition chimique du revêtement. La composition de la phase  $\beta$  ayant déjà été étudiée (figure 2.37) et ne présentant pas

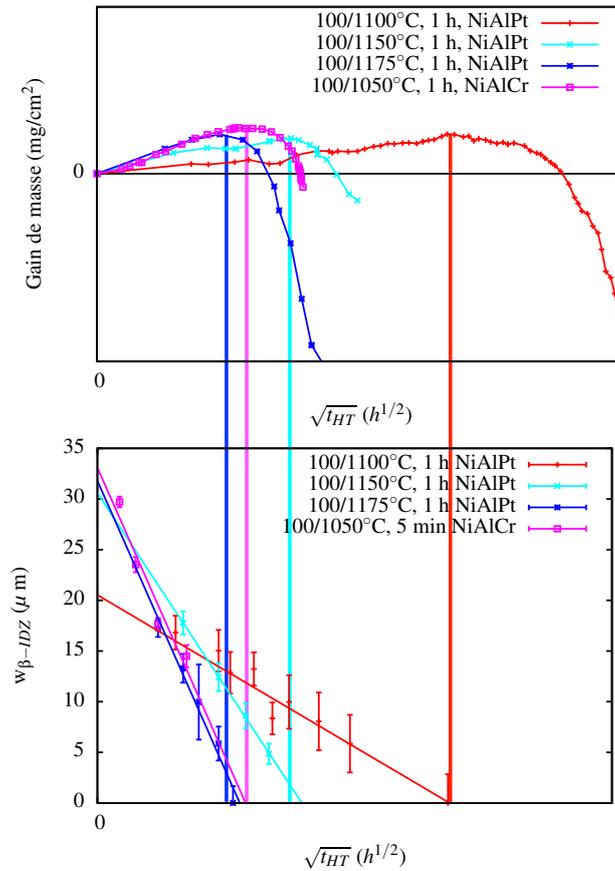


FIGURE 3.25 – Corrélation expérimentale entre courbes de gain de masse et disparition de la couche  $\beta$ -IDZ pour différents essais et systèmes de revêtement

d'évolution de composition majeure au cours du vieillissement du revêtement, nous nous sommes plus particulièrement penché sur la composition des phases  $\gamma'$  transformées dans le revêtement externe, figure 3.26. Parmi les différents éléments quantifiés dans ces phases transformées, l'évolution de la composition en chrome a particulièrement attiré notre attention.

Nous constatons que la composition en Cr commence par augmenter lentement avec le temps passé à haute température jusqu'à atteindre une composition moyenne en chrome d'environ 5 at%, puis la concentration augmente brutalement pour atteindre jusqu'à 12 at%. Ce changement de cinétique dans l'évolution du chrome obtenu pour chacun des essais présentés figure 3.26 correspond au moment où la couche  $\beta$ -IDZ disparaît. Nous pouvons interpréter ce résultat par le raisonnement suivant : la couche  $\beta$ -IDZ peut être considérée comme une barrière de diffusion protégeant le revêtement contre les éléments d'alliages présents dans le superalliage. Quand cette barrière disparaît, ces éléments, et notamment le chrome viennent enrichir les phases  $\gamma'$  transformées dans le revêtement. Ces phases transformées sont présentes dans toute l'épaisseur du revêtement, mais aussi près de la surface libre du revêtement, là où se forme la couche d'oxyde protecteur. Nous pouvons donc supposer que l'enrichissement important de ces phases en chrome va conduire à la

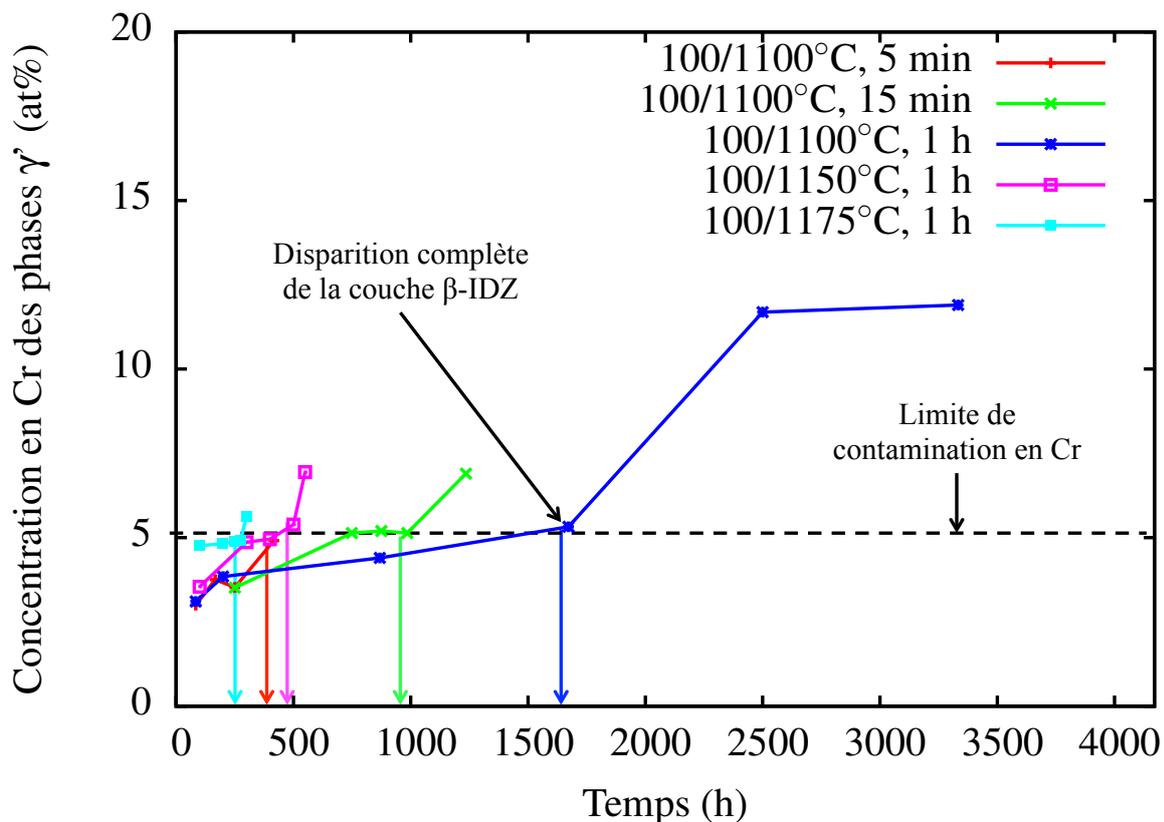


FIGURE 3.26 – Evolution de la composition en Cr des phases  $\gamma'$  transformées dans le revêtement externe en fonction du temps pour différents essais

formation d'oxydes moins adhérents en surface, et mettre fin à la phase de gain de masse du revêtement.

Nous pouvons justifier ce dernier point en nous basant sur le travail de Hong et al. [109]. Ces auteurs se sont intéressés à une nouvelle méthode de traitement de surface appliquée au cours du processus de déposition des revêtements NiAlPt. Ils ont montré que cette technique de préparation améliorait la durée de vie global du revêtement, étant donné qu'au bout de 1000 cycles thermiques (100/1150°C, 40 min), l'échantillon traité avec cette méthode atteint son maximum de gain de masse alors que l'échantillon non traité est déjà en phase de ruine (-6 mg.cm<sup>2</sup>). La principale différence entre ces deux échantillons est l'évolution de la composition en chrome du revêtement : dans le cas non traité elle augmente fortement, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon traité. Une des conséquences est la formation en surface de l'échantillon non traité de larges colonies d'oxydes réputés peu adhérents, comme des spinels, des oxydes de chrome ou de nickel [110]. Cet article permet de faire le lien entre la composition en chrome du revêtement et la formation d'oxydes peu adhérents, conduisant à une réduction de la durée de vie du revêtement. Nous proposons de définir une limite de contamination en chrome du revêtement (figure 3.26) au delà de laquelle des oxydes peu adhérents peuvent se former et ralentir le gain de masse.

# Chapitre 4

## Précipitation et équilibre diffusionnel

Dans cette partie nous nous intéressons à la transformation de phase  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  ayant lieu en particulier dans le revêtement externe au cours de son vieillissement. Nous avons vu précédemment que la vie du revêtement pouvait être divisée en trois étapes qui correspondent à des changements majeurs de la microstructure du revêtement. Nous allons ici nous intéresser aux modèles physiques qui relient l'évolution microstructurale du revêtement à l'oxydation de sa surface pour chacune des étapes de sa vie.

### 4.1 Phase 1 : transformation de phase en présence de la couche $\beta\text{-IDZ}$

Au cours de la phase 1, la couche  $\beta\text{-IDZ}$  disparaît progressivement, la fraction surfacique de phase transformée en phase  $\gamma'$  augmente ainsi que la rugosité de la surface du revêtement. Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, le revêtement commence par s'homogénéiser et la composition chimique de la phase  $\beta$  se stabilise après une cinquantaine d'heures à 1100°C (figure 2.37). Nous savons qu'à haute température le revêtement s'oxyde en formant une couche d'alumine protectrice en surface à partir de l'aluminium prélevé dans le revêtement sous-jacent. De même, à cause de la faible teneur en aluminium du superalliage comparée au revêtement, un flux de diffusion d'aluminium s'établit entre l'IDZ et le substrat. Enfin, compte tenu du fait que la phase  $\gamma'$  est moins riche en aluminium que la phase  $\beta$ , l'apparition de ces phases dans le revêtement peut être interprétée comme un flux source permettant de maintenir constante la composition du revêtement en compensant les flux de perte d'Al. Les flux de matières dans le revêtement sont résumés figure 4.1.

Plus particulièrement, nous allons essayer d'établir un lien entre le changement de phase et l'oxydation du revêtement (formation de la TGO) en nous appuyant sur un raisonnement en flux. La démonstration s'appuiera sur un raisonnement unidirectionnel, homogène par couche, pour une coupe d'épaisseur unitaire (e) de revêtement, figure 4.1. Nous faisons les hypothèses suivantes :

1. la composition en éléments des phases  $\beta$  et  $\gamma'$  reste constante (résultats microsonde figure 2.37)

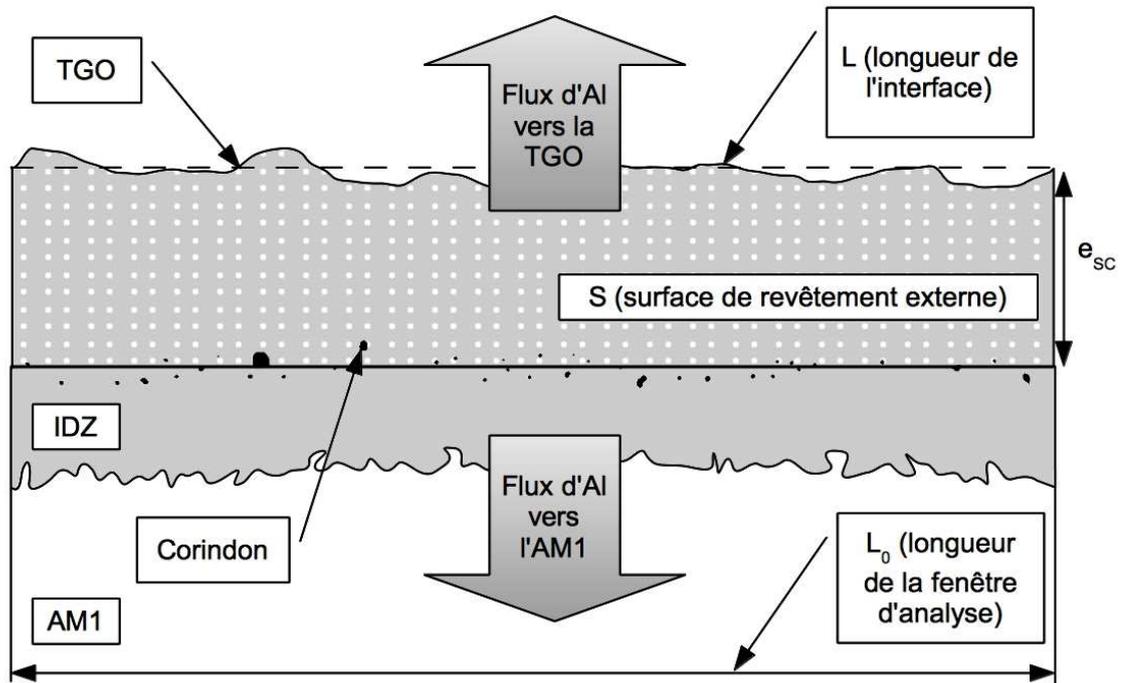
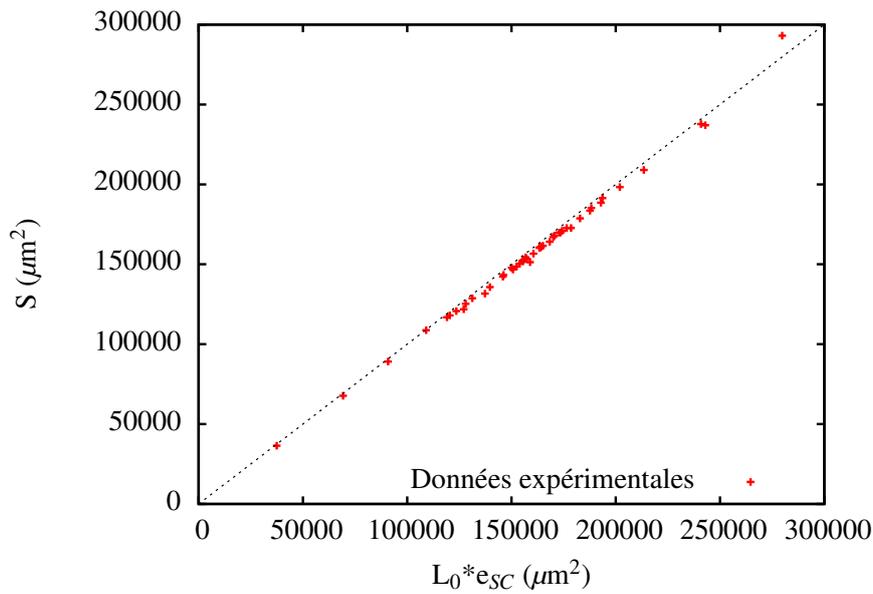


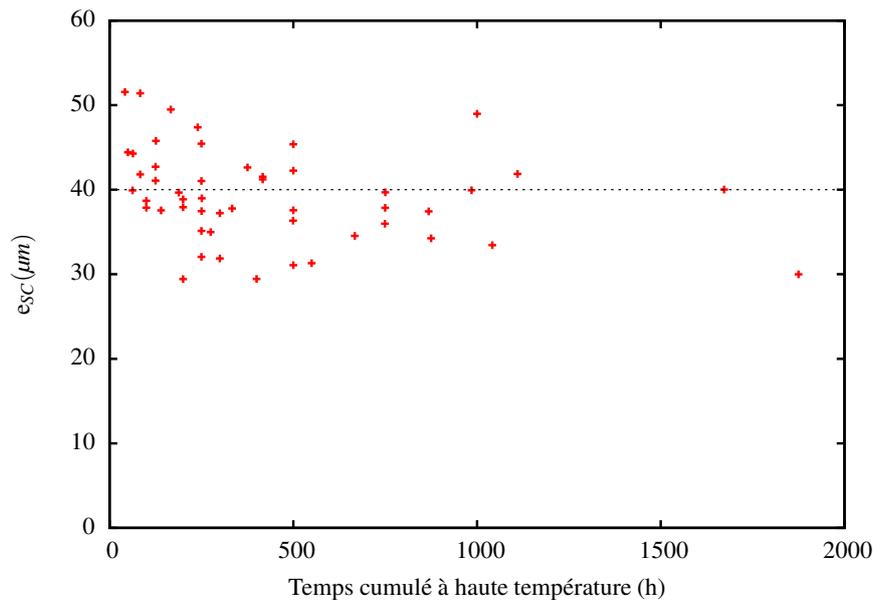
FIGURE 4.1 – Schéma présentant les principaux flux de matière dans le revêtement externe

- le flux d'aluminium au niveau de la ligne de corindon est supposé négligeable. En effet, la couche  $\beta$ -IDZ est considérée comme étant une couche sacrificielle qui accommode le flux d'aluminium avec le superalliage en disparaissant : la différence de concentration entre la phase  $\beta$  qui disparaît et celle de la phase  $\gamma'$  qui apparaît à l'interface  $\beta$ -IDZ/superalliage crée un flux net d'aluminium vers le superalliage.

En nous appuyant sur les mesures expérimentales effectuées en coupe, nous allons tout d'abord démontrer que l'augmentation de la rugosité du revêtement se fait à volume de revêtement externe constant. Si ce résultat est vérifié, alors la surface de revêtement externe  $S$ , figure 4.1, doit être égale à la surface définie comme le produit de la longueur de fenêtre ( $L_0$ ) et l'épaisseur moyenne du revêtement externe. Cette épaisseur ( $e_{sc}$ ) est obtenue en faisant la différence entre la position de la ligne moyenne du profil de surface et celle de la ligne de référence passant au plus près des particules de corindon. Nous présentons figure 4.2 l'évolution de la surface  $S$  de revêtement externe mesurée sur nos échantillons en fonction du produit  $L_0 \times e_{sc}$  obtenu pour les mêmes échantillons, ainsi que l'épaisseur moyenne de revêtement externe mesurée ( $e_{sc}$ ) en fonction du temps passé à haute température.



(a) Surface de revêtement externe mesurée en fonction de la surface calculée



(b) Evolution de l'épaisseur moyenne du revêtement externe en fonction du temps passé à haute température

FIGURE 4.2 – Conservation du volume de revêtement externe

La relation linéaire entre la surface de revêtement externe mesurée et celle calculée figure 4.2(a) justifie bien la redistribution de la matière de part et d'autre de la ligne moyenne du profil de surface, et donc l'allongement de la surface à volume de revêtement externe constant. L'épaisseur de revêtement externe est certes variable, mais tourne autour d'une valeur moyenne de  $40 \mu\text{m}$ , figure 4.2(b), ce qui à l'échelle de nos mesures confirme l'hypothèse de conservation du volume.

## Equilibre diffusionnel

Considérons un instant  $t$  suffisamment avancé pour que le revêtement externe soit biphasée (les phases  $\beta$  et  $\gamma'$  sont présentes). Le nombre d'atomes d'Al contenus dans le système biphasé peut être exprimé de la façon suivante, équation 4.1 :

$$\begin{aligned} N_{\beta}(t) &= S_{\beta}(t) * \alpha_{\beta}^{Al} * e \\ N_{\gamma'}(t) &= S_{\gamma'}(t) * \alpha_{\gamma'}^{Al} * e \end{aligned} \quad (4.1)$$

où  $N_{\beta}$  et  $N_{\gamma'}$  représentent les nombres d'atomes d'aluminium dans la phase  $\beta$  et  $\gamma'$  respectivement,  $S_{\beta}(t)$  et  $S_{\gamma'}(t)$  représentent les surfaces de revêtement externe couvertes par les phases  $\beta$  et  $\gamma'$  respectivement et  $\alpha_{\gamma'}^{Al}$  et  $\alpha_{\beta}^{Al}$  représentent le nombre d'atomes d'aluminium contenus par unité de volume de phase considérée (at/m<sup>3</sup>).

D'autre part au niveau de l'interface où se développe la TGO, nous avons un débit atomique de perte d'aluminium du revêtement vers la couche d'alumine. Nous pouvons exprimer ce débit de la manière suivante, équation 4.2 :

$$\Phi(t) = -L(t) * \varphi(t) * e \quad (4.2)$$

où  $L$  est la longueur de l'interface entre le revêtement externe et l'oxyde, et  $\varphi$  représente le nombre de particules d'aluminium qui traversent l'interface revêtement externe/TGO (at/(m<sup>2</sup>.s)). Pour connaître le nombre d'atomes ayant traversé l'interface entre les instants  $t=0$  et  $t$ , on intègre l'équation 4.2 et en supposant que la conservation de matière est vérifiée, nous obtenons l'équation 4.3 :

$$N_0 = N_{\beta}(t) + N_{\gamma'}(t) - \int_{t=0}^t \Phi(\tau) d\tau \quad (4.3)$$

où  $N_0$  représente le nombre d'atomes d'aluminium initialement présents dans le revêtement externe. Nous savons qu'à  $t=0$ , le revêtement externe est monophasé et entièrement  $\beta$ , ce qui conduit à la relation  $S_{\beta}(0)=S_0$ . D'autre part, la conservation du volume impose :

$$S_{\beta}(t) + S_{\gamma'}(t) = S(t) = S_0$$

Lors des mesures en coupe, nous avons défini la fraction surfacique de revêtement externe transformée en phase  $\gamma'$  comme suit :

$$F_s^{\gamma'}(t) = \frac{S_{\gamma'}(t)}{S_0}$$

En tenant compte de ces relations et en les injectant dans 4.3, nous obtenons l'équation 4.4 qui relie la fraction transformée à la tortuosité du profil :

$$\begin{aligned} \alpha_{\beta}^{Al} * S_0 &= \alpha_{\beta}^{Al} * S_0 * (1 - F_s^{\gamma'}) + \alpha_{\gamma'}^{Al} * S_0 * F_s^{\gamma'} + L_0 * \int_{t=0}^t \varphi(\tau) * \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau \\ &\Downarrow \\ F_s^{\gamma'} &= \frac{1}{\alpha_{\beta}^{Al} - \alpha_{\gamma'}^{Al}} * \frac{L_0}{S_0} * \int_{t=0}^t \varphi(\tau) * \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau = \lambda * \int_{t=0}^t \varphi(\tau) * \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau \end{aligned} \quad (4.4)$$

où  $\lambda = \frac{L_0}{S_0} * \frac{1}{\alpha_{\beta}^{Al} - \alpha_{\gamma'}^{Al}}$ . Le paramètre  $\frac{L_0}{S_0}$  peut être déterminé à l'aide de nos données expérimentales et prend la valeur moyenne :  $\frac{L_0}{S_0} = 0.025 \pm 0.004 \mu\text{m}^{-1}$ .

Cette relation exprime le fait que le flux d'atomes d'aluminium perdus au niveau de la surface par oxydation et qui augmente avec la longueur de l'interface, est compensé par le changement de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$  qui génère un flux source d'aluminium, la phase  $\gamma'$  étant moins riche en aluminium que la phase  $\beta$ .

A présent nous allons tenter de simplifier l'équation 4.4. En utilisant une approche par cycle, nous pouvons réécrire l'équation 4.4 sous la forme :

$$F_s^{\gamma'}(N) = \lambda * \sum_{k=1}^N \int_{t_k}^{t_{k+1}} \varphi(\tau) * \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau = \lambda * \sum_{k=1}^N A_k$$

en posant  $A_k = \int_{t_k}^{t_{k+1}} \varphi(\tau) * \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$ .

Si nous supposons que  $L(\tau) \approx L(t_k)$ , c'est-à-dire que la longueur d'interface est quasi-constante par cycle, ce qui revient à négliger l'allongement de l'interface au cours d'un cycle, alors on obtient :

$$A_k = \frac{L(t_k)}{L_0} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \varphi(\tau) d\tau$$

Enfin, on peut définir un flux d'aluminium équivalent pour un cycle qu'on supposera constant au cours de l'évolution du revêtement, équation 4.5 :

$$\phi(t_k) = \int_{t_k}^{t_{k+1}} \varphi(\tau) d\tau \approx \phi_{Al} \quad (4.5)$$

Nous obtenons ainsi :

$$F_s^{\gamma'}(N) = \lambda * \sum_{k=1}^N A_k = \lambda * \phi_{Al} * \sum_{k=1}^N \frac{L(t_k)}{L_0}$$

Ce qui nous permet d'écrire sous forme temporelle l'équation 4.6 reliant l'évolution de la fraction surfacique de phase transformée en fonction du temps passé à haute température.

$$F_s^{\gamma'}(t) = \phi_{TGO} * \int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau \quad (4.6)$$

où  $t$  est le temps passé à haute température et  $\phi_{TGO} = \lambda * \phi_{Al}$  représente le flux d'atomes d'Al du revêtement externe vers la couche d'oxyde. Nous présentons figure 4.3 l'évolution en fonction du temps passé à haute température du terme  $\int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$  obtenu expérimentalement pour différents essais.

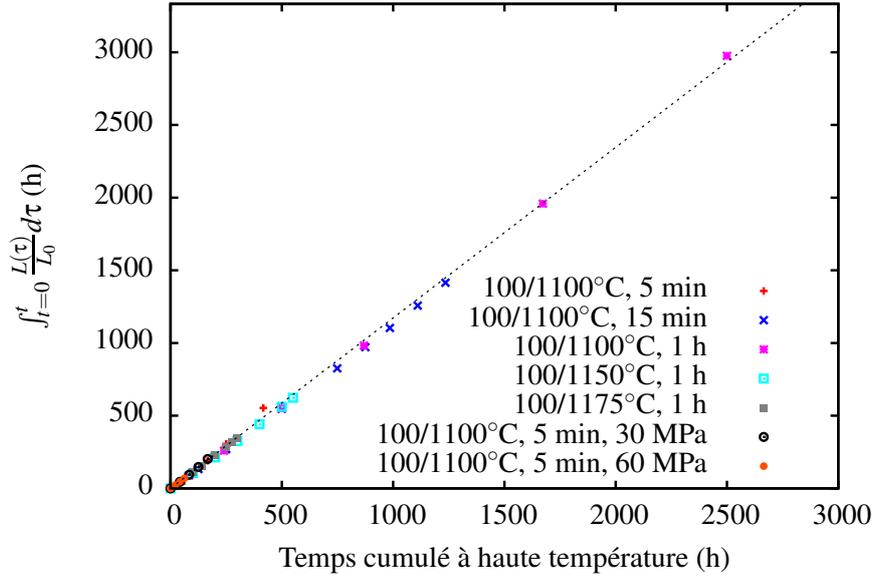


FIGURE 4.3 – Evolution de  $\int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$  en fonction du temps passé à haute température pour différents essais

Nous constatons que tous les essais présentés figure 4.3 suivent la même relation linéaire. Cette proximité des évolutions, malgré les différences dans l'évolution du rapport  $\frac{L(\tau)}{L_0}$  pour les différents essais telles que présentées figures 2.6 et 2.8 peut être expliquée par la faible variation du rapport  $\frac{L(\tau)}{L_0}$  comparée à l'évolution temporelle. D'autre part, l'intégrale a tendance à moyenner les différences entre essais en convergeant rapidement vers une asymptote oblique. Aussi, dans la formulation 4.6, c'est essentiellement le terme  $\phi_{TGO}$  qui va contrôler la cinétique de transformation en phase  $\gamma'$ .

Nous allons à présent confronter ce modèle théorique aux résultats expérimentaux pour en apprécier la validité et étudier l'influence des différents paramètres de cyclage sur ce dernier en évaluant  $F_s^{\gamma'}$  en fonction de  $\int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$ .

#### 4.1.1 Influence de la température de cyclage

Nous étudions l'influence de la température de maintien à haute température sur la fraction de phase transformée  $F_s^{\gamma'}$  en fonction de  $\int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$ . Les résultats sont présentés figure 4.4.

L'évolution de  $F_s^{\gamma'}$  est globalement linéaire en fonction de  $\int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$  ce qui est une première validation du modèle (équation 4.6). Le flux de perte d'aluminium à l'interface revêtement externe/alumine, évalué à l'aide de la pente  $\frac{F_s^{\gamma'}}{\int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau}$ , augmente avec la température appliquée lors du temps maintien. Le phénomène étant thermiquement activé, nous introduisons une loi d'Arrhenius afin de modéliser l'évolution de  $\phi_{TGO}$  en fonction de la température (équation 4.7) :

$$\phi_{TGO} = \phi_0 * \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.7)$$

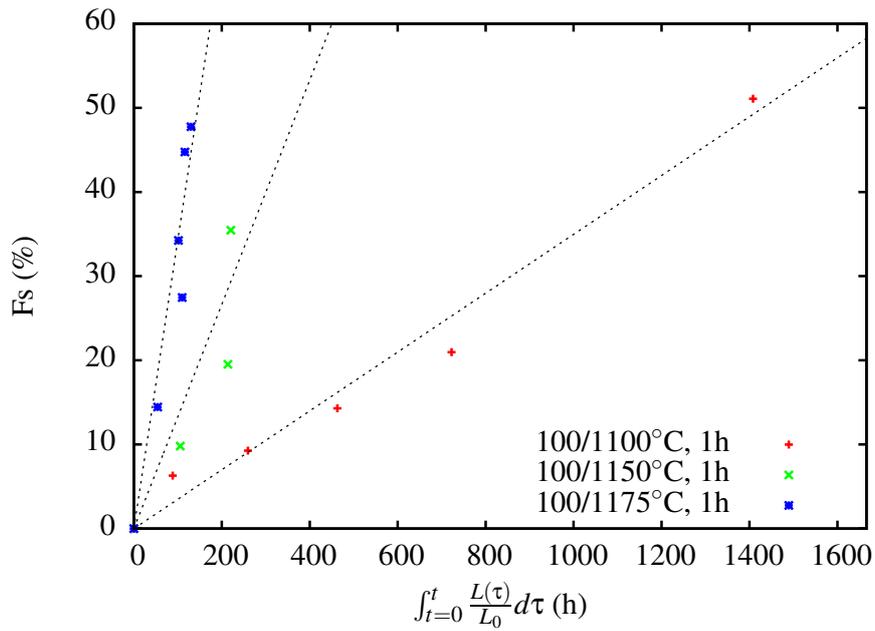


FIGURE 4.4 – Evolution de  $F_s^{\gamma'}$  en fonction de  $\int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$  à différentes températures de maintien

Q est obtenu en traçant le logarithme du coefficient directeur des droites d'interpolation calculée figure 4.4 en fonction de l'inverse de la température de maintien et en déterminant la pente de la droite ainsi obtenue. En utilisant  $Q=493,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , nous obtenons un modèle phénoménologique de l'évolution de  $\phi_{TGO}$  avec la température.

### 4.1.2 Influence de la fréquence de cyclage

Nous nous intéressons ici à la validité du modèle formulé équation 4.6 pour les cas où seule la fréquence des cycles thermique change. Les résultats sont présentés figure 4.5.

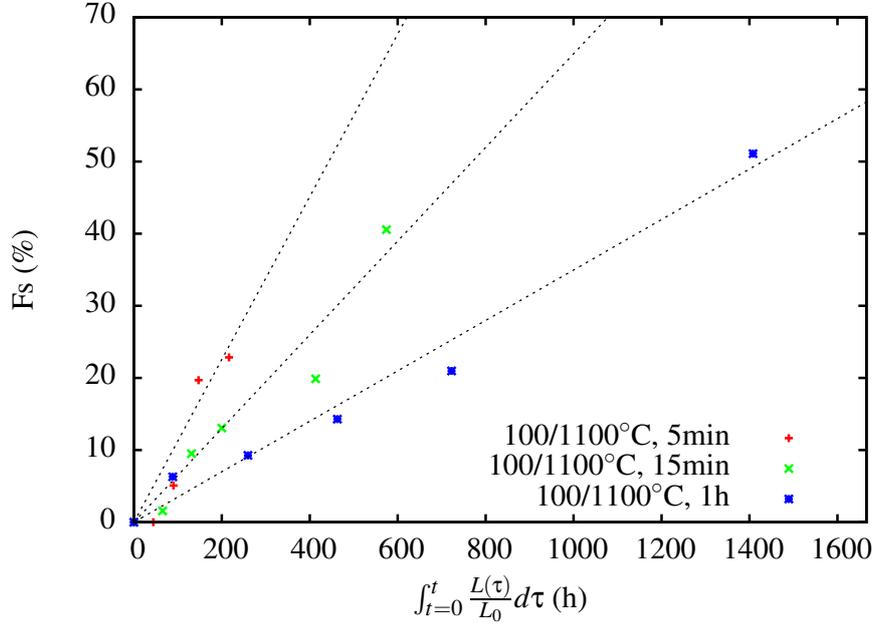


FIGURE 4.5 – Evolution de  $F_s^{\gamma'}$  en fonction de  $\int_0^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$  pour différentes fréquences de cyclage

Pour l'essai (100/1100°C, 5 min), il existe un temps d'incubation avant de voir apparaître les premières phases transformées, que nous négligerons ici. Nous constatons que les données expérimentales suivent également une tendance linéaire. Il semble se dégager une certaine hiérarchie entre les essais en fonction de la fréquence de cyclage utilisée :

$$\phi_{TGO}(100/1100^\circ C, 1h) < \phi_{TGO}(100/1100^\circ C, 15min) < \phi_{TGO}(100/1100^\circ C, 5min)$$

Si nous considérons que le modèle est valide dans ce cas, ceci implique que le flux de perte en aluminium au niveau de l'interface revêtement externe/alumine est d'autant plus important que la fréquence de cyclage est élevée.

### 4.1.3 Influence de la contrainte appliquée à haute température

Nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'influence des contraintes appliquées à haute température sur l'évolution de la fraction surfacique de revêtement externe transformée en phase  $\gamma'$ .

#### Relation phénoménologique régissant l'évolution de la fraction surfacique transformée

De manière empirique, nous constatons que pour un même nombre de cycle, la fraction de phase transformée en phase  $\gamma'$  est d'autant plus importante que la contrainte à

haute température est élevée. Nous présentons figure 4.6 l'évolution de la fraction surfacique transformée en fonction de la contrainte appliquée à haute température, et ce pour différents nombres de cycles.

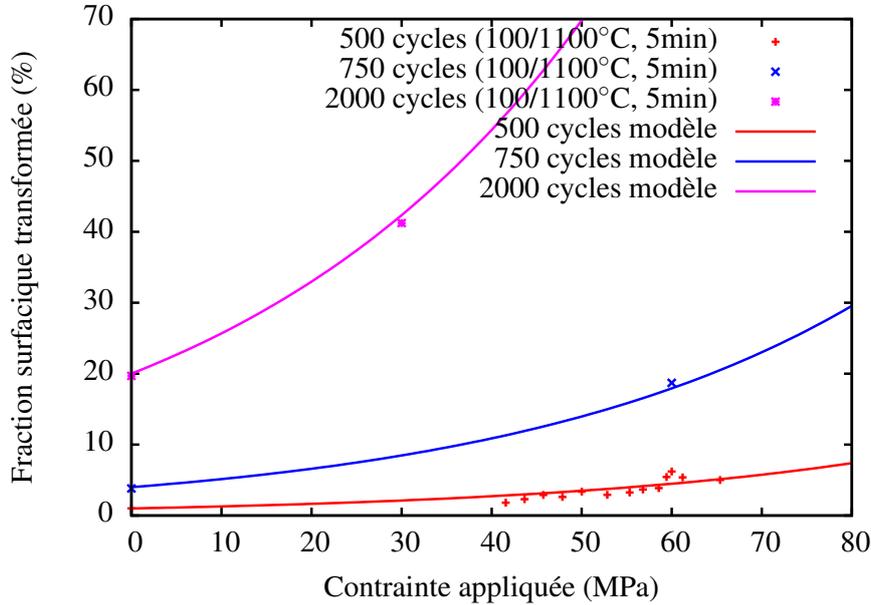


FIGURE 4.6 – Evolution de la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$  en fonction de la contrainte appliquée à haute température

L'évolution de  $F_s$  est convenablement décrite en fonction de la contrainte appliquée par l'équation 4.8 :

$$F_s^{\gamma'}(\sigma, t) = F_s^{\gamma'}(0, t) * \exp(b * |\sigma|) \quad (4.8)$$

où  $F_s^{\gamma'}(0, t)$  est l'évolution de la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$  obtenue pour du cyclage thermique pur et  $b$  est une constante. En utilisant  $b=0.025 \text{ MPa}^{-1}$ , nous minimisons l'écart entre les données expérimentales et la réponse du modèle (équation 4.8). La réponse du modèle est reportée figure 4.6. Nous constatons que la reproduction de l'évolution globale de la fraction surfacique transformée avec la contrainte appliquée est très satisfaisante. Ce modèle phénoménologique nous permet de relier les essais de cyclage thermique aux essais thermo-mécaniques en-phase. Intéressons nous à présent à l'impact de la contrainte sur  $\phi_{TGO}$ .

### Impact de la contrainte appliquée à haute température sur $\phi_{TGO}$

Contrairement aux essais de cyclage thermique pour lesquels nous pouvions faire des mesures interrompues et ainsi accéder à l'évolution de  $F_s^{\gamma'}$  en cours d'essai, seule la fraction surfacique transformée en fin d'essai est accessible pour les essais thermo-mécaniques. Il n'est donc pas réaliste d'utiliser telles quelles les données expérimentales pour étudier la validité du modèle en conditions thermo-mécanique et encore moins d'en déduire l'influence des contraintes sur  $\phi_{TGO}$ .

Pour contourner cette difficulté, nous avons modélisé l'évolution temporelle de la fraction surfacique transformée dans le cas du cyclage thermique. Nous avons ensuite utilisé la relation phénoménologique obtenue équation 4.8 pour en déduire la réponse temporelle de la fraction surfacique transformée dans le cas des essais thermo-mécaniques. Nous utilisons ces données calculées ainsi que l'évolution de la tortuosité mesurée en cours d'essai pour présenter la figure 4.7, qui permet de mettre en évidence l'influence des contraintes appliquées sur  $\phi_{TGO}$ .

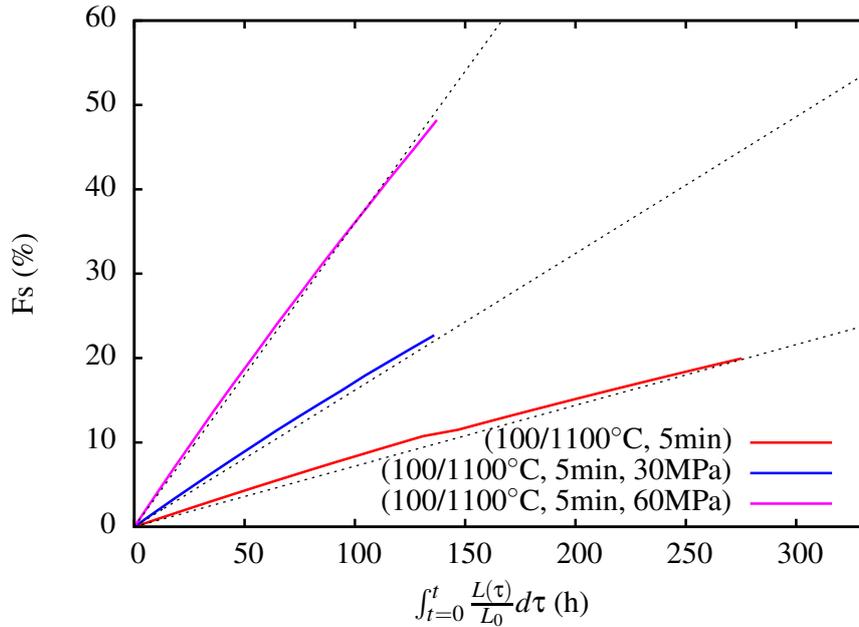


FIGURE 4.7 – Simulation du couplage entre  $F_s'$  et  $L/L_0$  en fonction de la contrainte appliquée

Là encore, le flux de perte d'aluminium à l'interface revêtement externe/alumine augmente avec la contrainte appliquée. Comme dans l'étude du couplage avec la température, nous proposons une formulation de type Arrhenius, mais appliquée à la contrainte (équation 4.9) :

$$\phi_{TGO} = \phi_0 * \exp(b * \sigma) \quad (4.9)$$

En reportant ces données dans un diagramme d'Arrhenius (figure 4.8), nous en déduisons b.

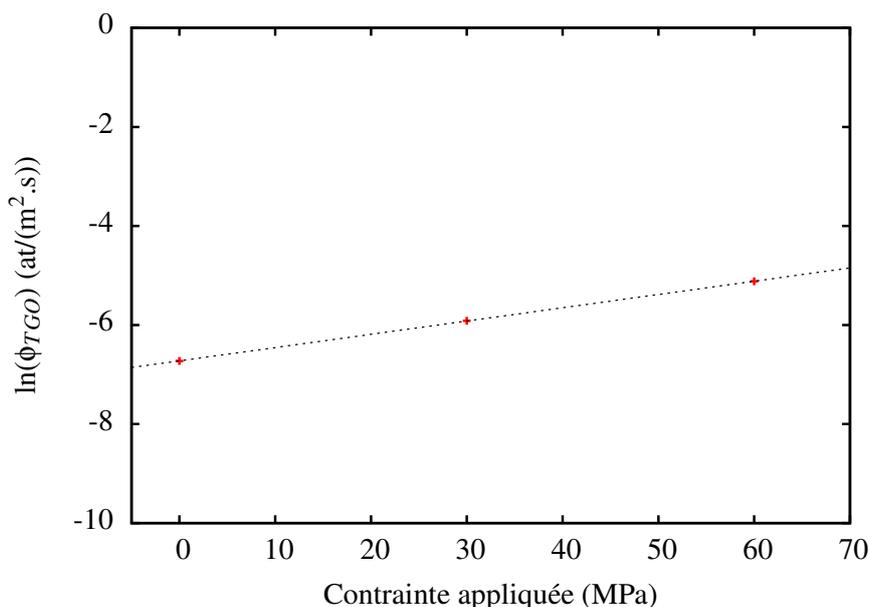


FIGURE 4.8 – Diagramme d’Arrhenius appliqué à l’évolution de  $\phi_{TGO}$  en fonction de la contrainte appliquée

Le modèle proposé équation 4.9 décrit de manière satisfaisante l’évolution de  $\phi_{TGO}$  en fonction de la contrainte appliquée à haute température. Nous obtenons ici  $b=0.0268 \text{ MPa}^{-1}$ , valeur très proche de celle obtenue pour le modèle empirique de  $F_s^{\gamma'}$  (équation 4.8).

En observant l’évolution de  $\phi_{TGO}$  en fonction des différents paramètres de cyclage, nous constatons qu’une analogie peut être établie entre ce paramètre et le coefficient  $D_{eff}$  qui gère l’évolution de la couche  $\beta$ -IDZ, c’est-à-dire la cinétique d’évolution de l’interface  $\beta/\gamma'$ . Nous allons donc tenter de modéliser la variation de  $\phi_{TGO}$  pour l’ensemble des conditions expérimentales.

#### 4.1.4 Modélisation de l’évolution de $\phi_{TGO}$ est fonction des conditions thermo-mécaniques

Nous allons ici tenter d’obtenir un modèle nous permettant de calculer la valeur de  $\phi_{TGO}$  quels que soient les paramètres de cyclage utilisés. Nous avons vu précédemment que cette variable était thermiquement activée, quelle était d’autant plus élevée que la fréquence de cyclage ou la contrainte appliquée au substrat était élevée. En d’autre terme, ce paramètre suit les mêmes tendances que  $D_{eff}$  pour les essais ayant des sollicitations essentiellement à haute température. Or nous avons aussi montré au chapitre précédent que les sollicitations basse température n’avaient pas d’influence sur l’évolution de  $D_{eff}$ . Il convient ici de vérifier si ce phénomène est également observé pour  $\phi_{TGO}$ .

$\phi_{TGO}$  étant directement liée à la transformation de phase dans le revêtement externe, nous présentons table 4.1 la fraction surfacique de revêtement externe transformée en phase  $\gamma'$  pour des essais avec et sans sollicitation mécanique à basse température.

Nous constatons que globalement l’évolution de  $\phi_{TGO}$  est cohérente avec celle de  $D_{eff}$  (table 3.5). Néanmoins, nous constatons que pour l’essai de fatigue à basse température

Essai	$F_s^{\gamma'}$ (%)
1000 cycles, (100/1100°C, 5 min)	5
1000 cycles, (100/1100°C, 5 min, RTF)	14
2000 cycles, (100/1100°C, 5 min, 30 MPa)	41
2000 cycles, (100/1100°C, 5 min, TC)	40

TABLE 4.1 – Présentation des valeurs obtenues pour  $\alpha_{TGO}$  à partir des courbes de gain de masse

la déformation amenée à froid influence la transformation de phase, et donc a priori  $\phi_{TGO}$ . Cet effet peut être dû soit à l'introduction à froid de défauts de structure dans le revêtement externe conduisant à une transformation accrue sur ces derniers, soit à une micro fissuration de l'oxyde en surface conduisant à un pompage accéléré d'aluminium. Nous choisissons d'écrire la relation permettant de connaître l'évolution de  $\phi_{TGO}$  sous la forme 4.10 :

$$\phi_{TGO} = a_\phi * D_{eff}^{b_\phi} \quad (4.10)$$

où  $a_\phi$  et  $b_\phi$  sont des constantes, et  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effective.

En utilisant les paramètres du tableau 4.2, nous pouvons comparer les valeurs expérimentales et calculées de  $\phi_{TGO}$ , table 4.3.

$a_\phi$ (s <sup>-1</sup> )	$b_\phi$
3.2x10 <sup>10</sup>	0.86

TABLE 4.2 – Paramètres identifiés à partir de l'équation 4.10

Essai	$\phi_{TGO}$ exp. (s <sup>-1</sup> )	$\phi_{TGO}$ calculé (s <sup>-1</sup> )
(100/1100°C, 5 min)	0.0019	0.0026
(100/1100°C, 15 min)	0.0011	0.0012
(100/1100°C, 1 h)	0.0006	0.0005
(100/1150°C, 1 h)	0.0022	0.0021
(100/1175°C, 1 h)	0.006	0.0041
(100/1100°C, 5 min, 30 MPa)	0.0027	0.0031
(100/1100°C, 5 min, 60 MPa)	0.006	0.004
(100/1100°C, 5 min, -30 MPa)	0.002	0.002
(100/1100°C, 5 min, TC)	0.0031	0.0031
(100/1100°C, 5 min, RTF)	0.0024	0.0026

TABLE 4.3 – Comparaison des valeurs de  $\phi_{TGO}$  expérimentales et calculées à l'aide de l'équation 4.10

Nous constatons que le modèle présenté équation 4.10 rend bien compte des mesures expérimentales. Nous avons donc ici un modèle permettant de calculer la valeur de  $\phi_{TGO}$

pour des cycles thermo-mécaniques complexes, et ainsi de modéliser l'avancement de la transformation de phase dans le revêtement externe au cours de la phase 1 de la vie du revêtement. Voyons à présent ce qu'il en est au cours de la phase 2, c'est-à-dire lorsque la couche  $\beta$ -IDZ a disparu.

## 4.2 Phase 2 : prise en compte de la disparition de la couche $\beta$ -IDZ dans la transformation de phase $\beta \rightarrow \gamma'$

Dans cette partie nous nous intéressons à la phase 2 de la courbe de durée de vie du revêtement, c'est-à-dire la phase pendant laquelle le revêtement perd de la masse. Au cours de cette phase, la couche  $\beta$ -IDZ a entièrement disparu et le flux d'aluminium vers le superalliage n'est plus compensé par la réduction de cette couche.

Nous avons vu précédemment que la fin de la phase 2 pouvait être repérée d'un point de vue microstructural par la transformation complète du revêtement externe en phase  $\gamma'$ . Aussi être capable de modéliser l'évolution de la fraction de phase transformée en  $\gamma'$  dans le revêtement au cours de la phase 1, mais surtout au cours de la phase 2 est primordial pour obtenir une estimation de la durée de vie du revêtement.

En nous appuyant sur le même modèle 1D que celui présenté précédemment, nous allons tenter de modéliser l'évolution de la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$  dans le revêtement au cours de la phase 2 de sa vie.

### 4.2.1 Nouvelle conditions limites du problème

La phase 2 de la durée de vie du revêtement correspond à une phase de perte de masse, durant laquelle une plus grande fraction d'oxyde est perdue par écaillage que formée par oxydation. Nous avons montré que durant cette phase, la tortuosité et la rugosité de la surface libre du revêtement n'évoluaient quasiment plus ( $L/L_0$  et RMS quasi constants), ce qui implique que le terme  $\int_{t=0}^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau$  dans l'équation 4.4 devient proportionnel au temps passé à haute température. D'autre part, l'hypothèse de flux d'aluminium nul au niveau de la ligne de corindon (hypothèse 2 partie 4.1) n'est plus forcément vérifiée car la couche  $\beta$ -IDZ ayant disparue, elle n'est plus là pour accommoder le flux d'aluminium vers le superalliage. Néanmoins, nous allons démontrer que ce flux peut tout de même être négligé.

Nous avons montré à l'annexe C, lors de la prise en compte de l'effet des faibles rayons de courbure sur l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ, que le flux d'atome au niveau de l'interface en mouvement était proportionnel à la vitesse de cette dernière. Ceci se traduit par la relation 4.11 :

$$\text{flux d'atome} \propto \frac{dw}{dt} = \frac{D_{eff}}{2 * \sqrt{D_{eff} * t}} \quad (4.11)$$

Cette relation montre que le flux d'atome, et notamment le flux d'aluminium, échangé avec le superalliage est proportionnel à  $\frac{1}{\sqrt{t}}$  et tend donc vers zéro pour des temps à haute température suffisamment longs. Pour nos essais, entre le début et la disparition complète

de la couche  $\beta$ -IDZ, le flux d'Al devient négligeable. Aussi, pour la phase 2 de la vie du revêtement, l'hypothèse de flux nul au niveau de la ligne de corindon est maintenue, ce qui nous permet de prolonger l'utilisation du modèle développé pour la phase 1 à la phase 2.

Néanmoins, nous avons aussi montré au chapitre 2 (figure 2.40) que passé la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ, la fraction surfacique de revêtement externe transformée en phase  $\gamma'$  augmentait bien plus rapidement qu'au cours de la phase 1 de la vie du revêtement. Nous avons déjà écarté précédemment le flux supplémentaire de perte d'Al vers le superalliage dû à la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ et qui aurait pu expliquer ce phénomène. La question reste donc entière : comment expliquer cette augmentation de la vitesse de transformation en phase  $\gamma'$ , et comment modéliser ce phénomène ?

## 4.2.2 Endommagement de la couche d'oxyde

Au cours de la phase 2 de la vie du revêtement, la transformation  $\beta \rightarrow \gamma'$  est déjà très avancée, et dans la plupart des cas la fraction transformée en phase  $\gamma'$  dépasse les 40%. Une grande partie de ces phases sont transformées non loin de la surface du revêtement, ce qui conduit après plusieurs heures passées à haute température à la formation de larges zones de phases  $\gamma'$  en surface. Aussi, la couche d'oxyde qui se formait initialement par oxydation de la phase  $\beta$ -NiAl, riche en aluminium, se forme à présent sur des zones mixtes  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, qui est moins riche en aluminium que la phase  $\beta$ . Nous illustrons la part croissante de l'oxydation des phases  $\gamma'$  dans la formation de la TGO par la figure 4.9, qui présente l'évolution de la fraction linéique d'interface couverte par la phase  $\gamma'$  au cours du temps et pour différents essais. Cette fraction linéique est obtenue en faisant le rapport de la longueur d'interface revêtement externe/oxyde totale intersectée par une phase  $\gamma'$  et la longueur totale de l'interface (L).

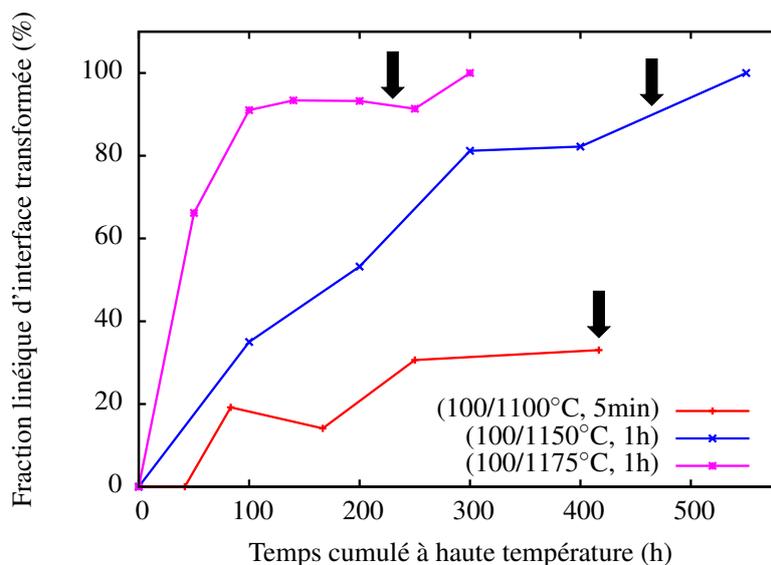


FIGURE 4.9 – Evolution de la fraction linéique transformée en phase  $\gamma'$  le long de l'interface revêtement externe / oxyde pour différents essais. La flèche indique l'instant de la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ.

Des auteurs comme Nesbitt, Barrett ou Doychak [23, 24, 111] ont montré que la formation d'une couche d'alumine stable et adhérente sur la phase  $\gamma'$  était impossible en condition de cyclage thermique [23] et que seuls des oxydes moins protecteurs, comme les spinels  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$ , pouvaient se former et croître. La formation de ces oxydes, associée à une croissance rapide et à un fort taux d'écaillage, s'accompagne d'une consommation accrue d'aluminium et de nickel, accélérant l'appauvrissement du substrat sur lequel ils croissent. La formation de ces oxydes peu adhérents due à la trop faible teneur en aluminium du substrat a aussi été montrée par Zhao [112] et Shillington [113] dans le cas de revêtements utilisés comme sous-couches pour barrières thermiques.

Nous avons voulu savoir si dans notre cas, au cours de la phase 2 de la vie du revêtement, nous avons formation de ce type d'oxydes. Pour un échantillon vieilli 4000 cycles (100/1100°C, 15 min), après disparition de la couche  $\beta$ -IDZ et donc au cours de la phase 2 de sa vie, nous avons analysé les oxydes écaillés lors du refroidissement de l'échantillon. En pratique, nous les avons récupérés à froid en appliquant à la surface de l'échantillon une bande adhésive. Les oxydes les moins adhérents se retrouvent ainsi collés à la surface de la bande. Une analyse aux rayons X de la bande a ensuite été réalisée afin de connaître la nature des oxydes collectés. Les résultats sont présentés figure 4.10.

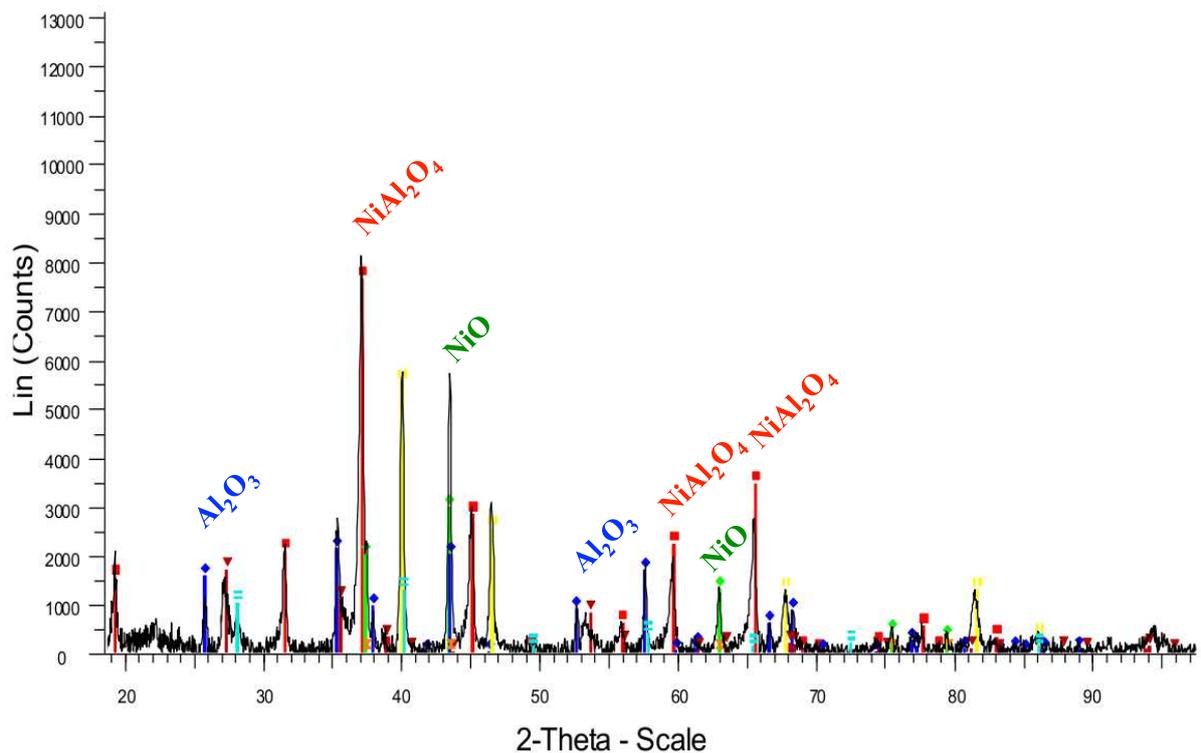


FIGURE 4.10 – Diffractogramme  $\theta - 2\theta$  obtenu sur un amas d'oxydes écaillés

Après dépouillement du diffractogramme, nous avons constaté que conformément à

la littérature [23, 24, 111], en plus de l'alumine présente en surface, un certain nombre d'oxydes moins adhérents tels que l'oxyde de nickel NiO ou des spinels  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se formaient au cours de la phase 2 de la vie du revêtement.

Au cours de la phase 2 de la vie du revêtement, la couche d'alumine initialement dense et adhérente est progressivement altérée par la formation d'oxydes moins adhérents, s'écaillant plus facilement et ayant une croissance très rapide. En nous appuyant sur les éléments précédents, nous pouvons raisonner sur la couche d'oxyde et construire un modèle volontairement simple permettant d'avancer dans la compréhension de l'endommagement du revêtement externe. Nous introduisons un paramètre d'endommagement  $d_{TGO}$ , permettant de rendre compte de l'altération de la couche initialement entièrement constituée d'alumine- $\alpha$  par des oxydes moins adhérents de type spinels. Nous avons donc  $d_{TGO} = 0$  pour une couche d'alumine intègre et  $d_{TGO} = 1$  pour une couche sans alumine, entièrement couverte d'oxydes peu adhérents. Nous formulons deux hypothèses :

1. l'altération de la couche d'alumine n'a lieu qu'au cours de la phase 2 de la vie du revêtement. Ceci suppose que la couche d'alumine est intègre à la fin de la phase 1, lorsque la couche  $\beta$ -IDZ disparaît, c'est-à-dire lorsque la masse de l'échantillon est maximale ;
2. nous considérerons que l'adhérence des oxydes autre que l'alumine est si mauvaise, que l'ensemble des zones couvertes par ces types d'oxydes s'écaillent à chaque retour à basse température.

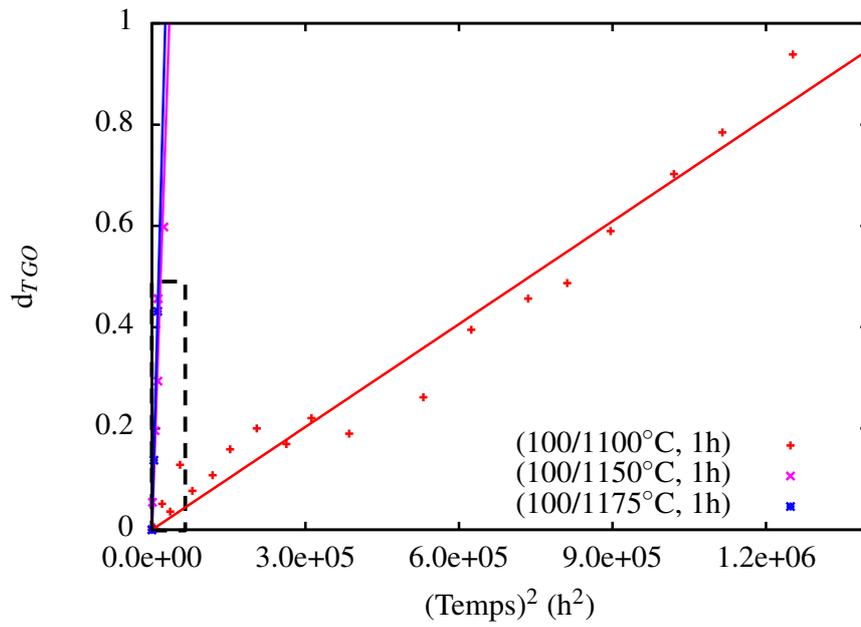
La première hypothèse est justifiée par l'observation de l'écaillage en fonction du temps d'oxydation. En effet, pour 1000 h d'oxydation isotherme à  $1100^\circ\text{C}$ , l'écaillage ne devient significatif que pour des déformations supérieures à 0.5 %. Or la déformation basse température liée au désaccord dilatométrique est de l'ordre de 0.3 % (cf. chapitre 2, partie 2.4). La deuxième hypothèse est détaillée dans la littérature [23, 111].

En utilisant ces hypothèses, la masse d'un échantillon au cours de la phase 2 est estimée à l'aide de l'équation 4.12 :

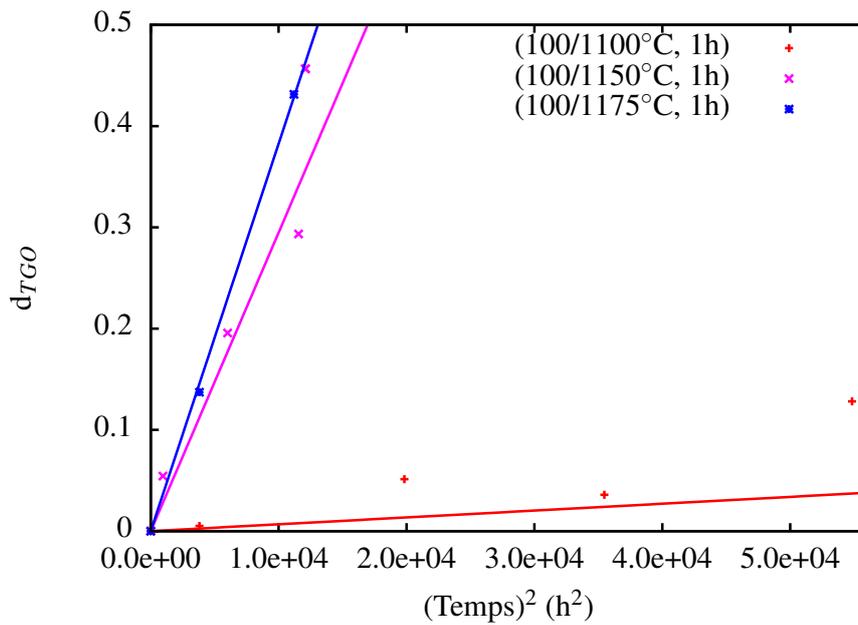
$$M(t) = M_{max} * (1 - d_{TGO}) \quad (4.12)$$

où  $M(t)$  est la masse de l'échantillon mesurée à basse température à un instant  $t$  et  $M_{max}$  est sa masse au début de la phase 2.

En utilisant la relation 4.12 ainsi que la variation de masse obtenue expérimentalement au cours de la phase 2 pour différents échantillons, nous pouvons en déduire l'évolution expérimentale du coefficient d'endommagement  $d_{TGO}$  en fonction du temps. La figure 4.11 présente l'évolution de  $d_{TGO}$  en fonction du carré du temps passé à haute température.



(a) Présentation de tous les résultats



(b) Zoom sur les temps courts, zone pointillée (a)

FIGURE 4.11 – Evolution expérimentale de  $d_{TGO}$  à partir des données en gain de masse

Nous constatons que l'évolution de  $d_{TGO}$  en fonction du carré du temps passé à haute température est globalement linéaire pour les différents essais présentés. Nous en déduisons que l'évolution temporelle de  $d_{TGO}$  est proportionnelle au carré du temps passé à haute température. Comme nous l'avons dit précédemment, ces oxydes peu adhérents s'écaillent massivement à basse température et croissent rapidement à haute température, ce qui entraîne un prélèvement plus fort d'aluminium du substrat vers la couche d'oxyde au niveau de l'interface.

Nous proposons donc de modéliser l'évolution de  $d_{TGO}$  par l'équation 5.16 :

$$d_{TGO}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < \tau \text{ (phase 1)} \\ \alpha_{TGO} * (t - \tau)^2 & \text{si } t > \tau \text{ (phase 2)} \end{cases} \quad (4.13)$$

où  $\alpha_{TGO}$  est un coefficient dépendant de l'essai considéré et  $\tau$  est le temps cumulé à haute température nécessaire pour que la couche  $\beta$ -IDZ ait entièrement disparue. L'endommagement, nul au cours de la phase 1 à cause de la croissance en surface d'une couche d'oxyde exclusivement composée d'alumine- $\alpha$ , va augmenter au cours de la phase 2 avec l'altération de la couche d'alumine. Cette altération va entraîner une augmentation du flux de perte d'Al au niveau de l'interface substrat / oxyde et donc à une augmentation de la valeur de  $\phi_{TGO}$ . Nous proposons de modifier l'équation 4.4 obtenue précédemment en utilisant la définition de  $d_{TGO}$  afin de pouvoir décrire les phases 1 et 2 de la vie du revêtement, équation 4.14.

$$F_s^{\gamma'}(t) = \frac{\phi_{TGO}}{(1 - d_{TGO})} * \int_{t=0}^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau \quad (4.14)$$

## Résultats du modèle de changement de phase couplé à l'endommagement

Parmi les données expérimentales disponibles, seules 4 séries d'essais ont été conduites jusqu'à transformation complète de la phase  $\beta$  du revêtement externe en phase  $\gamma'$ . Ces séries sont (100/1100°C, 15min), (100/1100°C, 1h), (100/1150°C, 1h) et (100/1175°C, 1h). Pour ces 4 séries, nous pouvons utiliser les valeurs de  $\phi_{TGO}$  (flux surfacique d'atomes d'Al vers la couche d'oxyde dans la phase 1) calculées précédemment et optimiser les valeurs de  $\alpha_{TGO}$  (proportionnel à la vitesse d'endommagement de la couche d'oxyde) pour chacun des essais.

Nous constatons que le modèle reproduit de manière satisfaisante l'expérience, figure 4.12. L'évolution de  $F_s^{\gamma'}$  est d'autant plus rapide que la température est élevée (activation thermique), ou que la fréquence de cyclage augmente. En d'autres termes, l'endommagement est d'autant plus important que la température maximale ou la fréquence de cyclage sont élevées. La table 4.2.2 présente les valeurs identifiées de  $\alpha_{TGO}$  permettant de contrôler l'évolution de  $d_{TGO}$  pour chacun des essais et utilisées pour tracer la réponse du modèle figure 4.12.

La valeur de  $\alpha_{TGO}$  est d'autant plus élevée que l'endommagement du revêtement est rapide. Nous allons à présent chercher à obtenir ce coefficient  $\alpha_{TGO}$  à partir de l'étude d'un observable, valide notamment pour les conditions de cyclage thermo-mécaniques pour lesquelles nous n'avons pas accès aux courbes de gain de masse. Compte tenu de l'évolution du coefficient  $\alpha_{TGO}$  en fonction des essais considérés, nous allons étudier par la suite le lien éventuel reliant ce coefficient à  $D_{eff}$ .

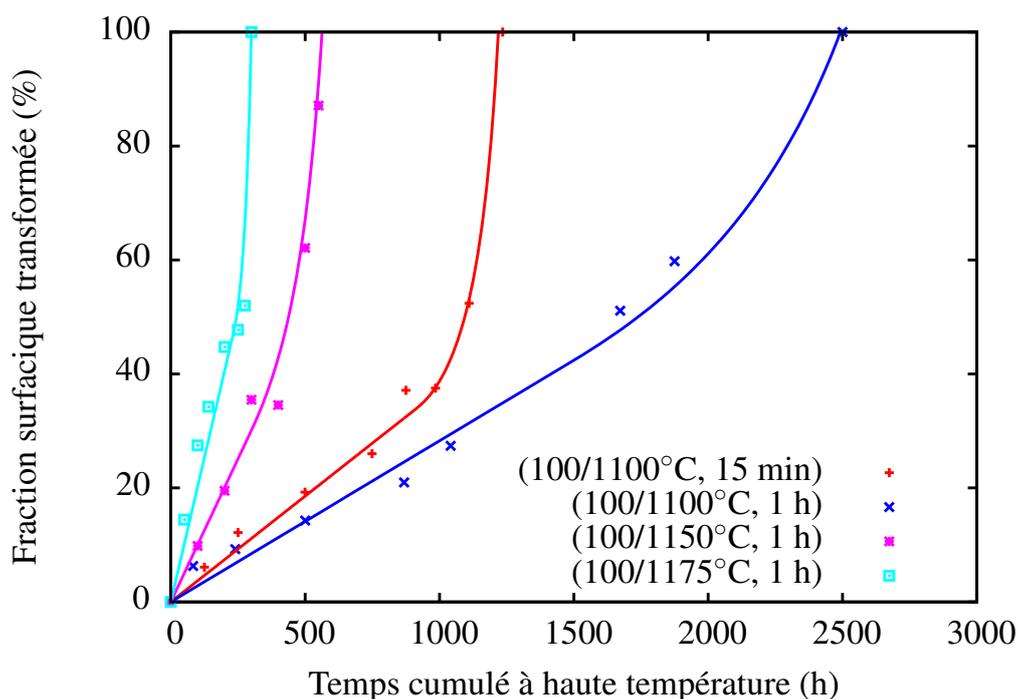


FIGURE 4.12 – Présentation de la réponse du modèle 4.14 et comparaison avec les données expérimentales

Essai	$\alpha_{TGO}$ ( $s^{-2}$ )
(100/1100°C, 15min)	$4.62 \cdot 10^{-13}$
(100/1100°C, 1h)	$2.32 \cdot 10^{-14}$
(100/1150°C, 1h)	$4.87 \cdot 10^{-13}$
(100/1175°C, 1h)	$6.95 \cdot 10^{-12}$

TABLE 4.4 – Présentation des valeurs obtenues pour  $\alpha_{TGO}$  pour les différents essais

### Relation entre endommagement de la couche d'oxyde et diffusion

Bien que modélisant des phénomènes différents, l'évolution de ces deux coefficients en fonction des conditions d'essai suit une tendance identique. Les valeurs de ces deux coefficients sont d'autant plus élevées que la température, la fréquence de cyclage ou la contrainte imposée augmentent. D'autre part, l'endommagement de la couche d'oxyde au cours de la phase 2 entraîne un prélèvement accéléré en aluminium dans le revêtement externe, ce qui s'accompagne d'une transformation exacerbée en phase  $\gamma'$  dans le revêtement externe pour compenser ce flux de perte. C'est ce que traduit le modèle 4.14 et qui semble validé par les résultats précédents. Faute de mieux nous pouvons supposer que le mouvement de l'interface  $\beta/\gamma'$  impliquée dans la transformation de phase dans le revêtement externe est contrôlée par le même processus que celui en jeu dans le mouvement de l'interface de la couche  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ , et donc relié au coefficient  $D_{eff}$ . Le lien entre  $\alpha_{TGO}$  et  $D_{eff}$  semble à présent plus envisageable.

Nous présentons figure 4.13 l'évolution de  $\alpha_{TGO}$  en fonction de  $D_{eff}$ .

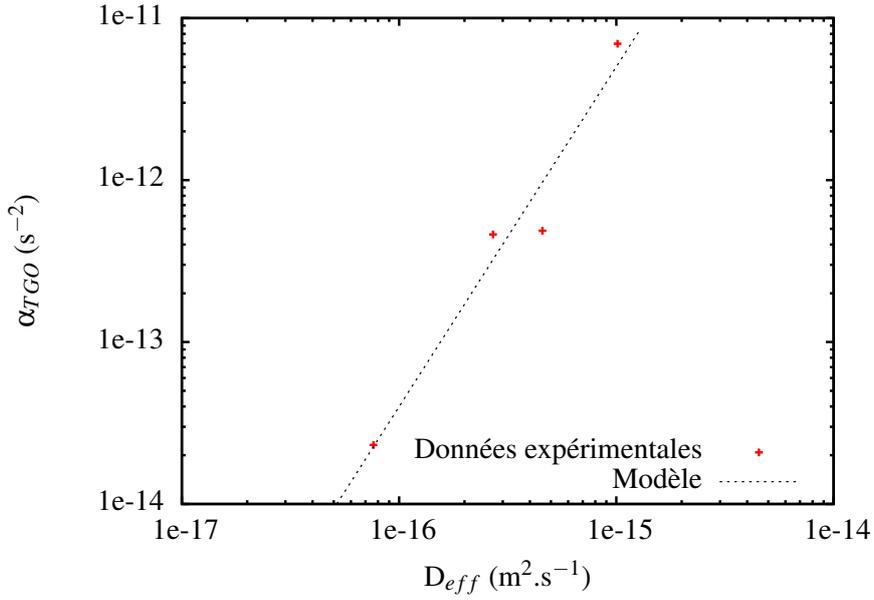


FIGURE 4.13 – Evolution de  $\alpha_{TGO}$  en fonction de  $D_{eff}$  et modèle entre ces deux variables (essais table 4.2.2)

Bien que le nombre de points soit faible, nous obtenons une relation entre  $\alpha_{TGO}$  et  $D_{eff}$  donnée par la relation 4.15 :

$$\alpha_{TGO} = a_{\alpha} * D_{eff}^{b_{\alpha}} \quad (4.15)$$

avec dans notre cas  $a_{\alpha} = 1.532 * 10^{20}$  (s<sup>-2</sup>) et  $b_{\alpha} = 2.099$ . Cette relation est certes empirique, basée sur peu de points et demandera plus d'essais pour être confirmée, mais permet d'attribuer une valeur de  $\alpha_{TGO}$  à des essais pour lesquels nous n'avons pas accès à la courbe de gain de masse ou à l'évolution temporelle complète de la fraction de phase transformée, mais pour lesquels nous connaissons  $D_{eff}$ , en particulier pour les essais thermo-mécaniques. En utilisant la relation 4.15, nous avons calculé les valeurs de  $\alpha_{TGO}$  pour les essais pour lesquels cette variable ne pouvait être obtenue expérimentalement, à partir des valeurs connues de  $D_{eff}$ . Nous injectons ensuite cette valeur dans le modèle 4.14 et nous présentons figure 4.14 l'évolution modélisée de  $F_s^{\gamma'}(t)$  pour l'ensemble des essais.

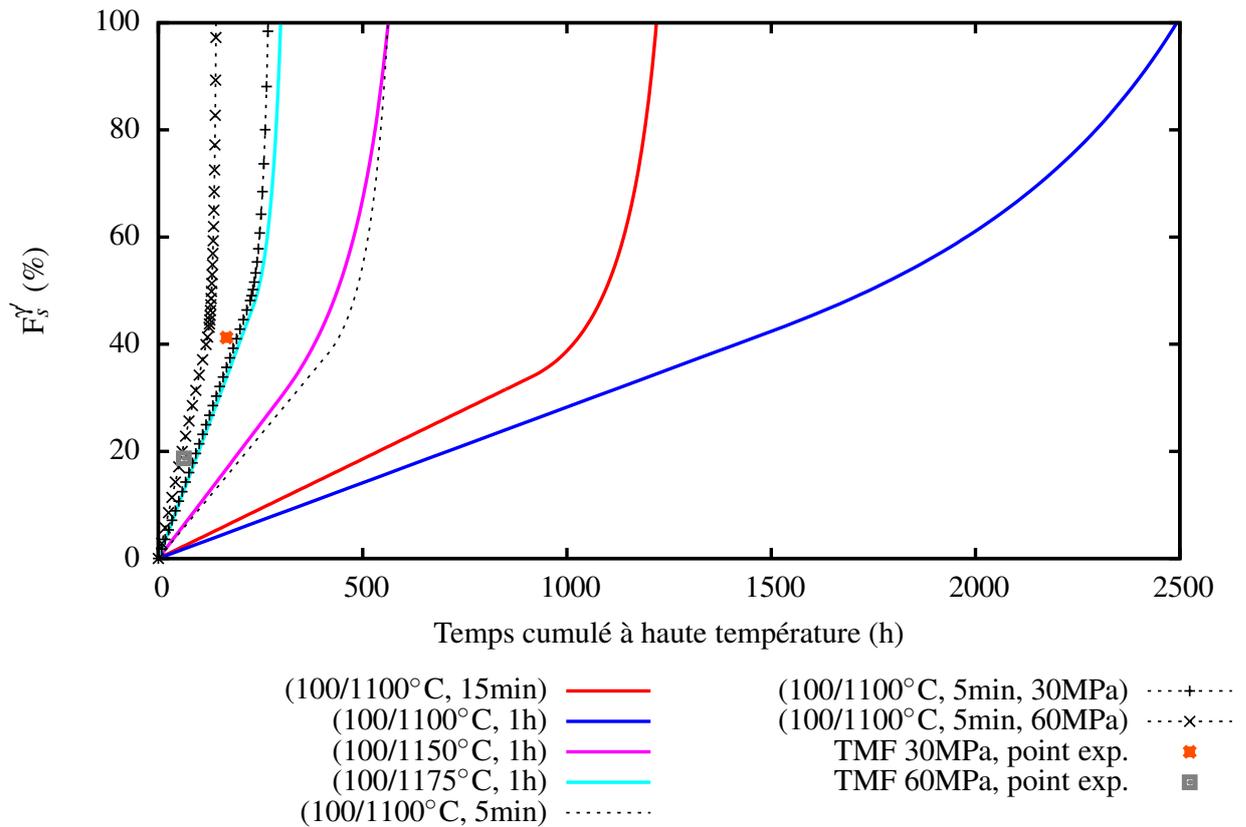


FIGURE 4.14 – Evolution de  $F_s^{\gamma}$  pour les différents essais réalisés en fonction du temps passé à haute température

Nous constatons que pour les couples d'essais (100/1100°C, 5min) / (100/1150°C, 1h) et (100/1100°C, 5min, 30MPa) / (100/1175°C, 1h), l'évolution temporelle simulée de la transformation de phase dans le revêtement externe est similaire.

### 4.3 Lien entre la transformation de phase et la durée de vie du revêtement

Nous avons vu au chapitre 2 que nous pouvions relier la transformation complète de la phase  $\beta$  de le revêtement externe à l'annulation de la courbe de gain de masse, c'est-à-dire que nous pouvions relier la durée de vie du revêtement à l'évolution de la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$ . Nous revenons dans cette partie sur cette corrélation intéressante entre microstructure et durée de vie. Nous présentons figure 4.15 les courbes de gain de masse pour le revêtement NiAlPt en conditions de cyclage thermique (100/1100°C, 1 h), (100/1150°C, 1 h) et (100/1175°C, 1 h), que nous comparons à l'évolution temporelle de la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$ .

Nous constatons qu'à partir des essais à disposition, la corrélation entre la durée de vie et la disparition de la phase  $\beta$  du revêtement semble vérifiée.

En résumé, nous sommes à présent capables de déterminer le temps nécessaire pour que la couche  $\beta$ -IDZ ait disparu. Ce temps est nécessaire pour ensuite avoir une bonne

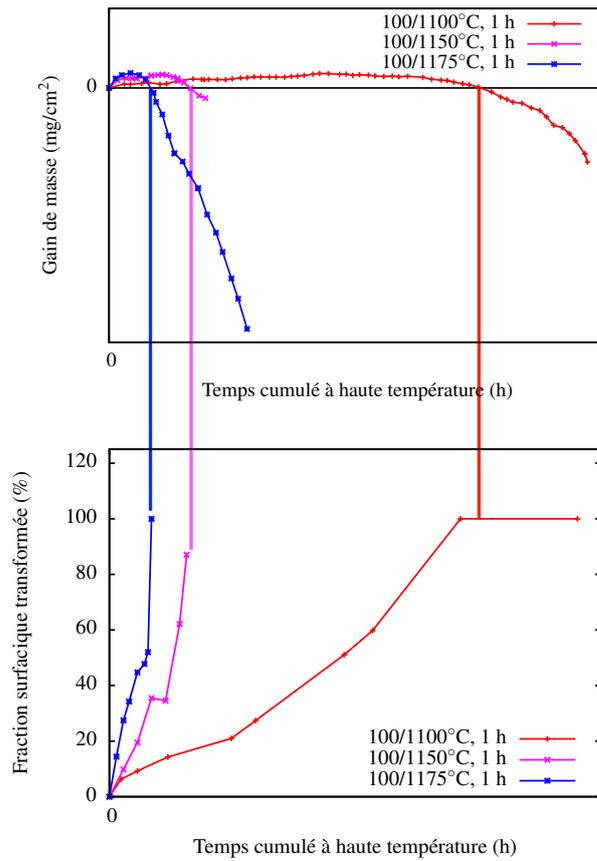


FIGURE 4.15 – Corrélation expérimentale entre courbes de gain de masse et disparition de la phase  $\beta$  du revêtement

estimation de la cinétique d'évolution de la fraction transformée en phase  $\gamma'$  dans le revêtement externe, ce qui nous permet de déterminer le point de la courbe de gain de masse pour lequel il devient nul. Pour pouvoir estimer la durée de vie du revêtement, il nous faut à présent étudier l'évolution de la masse de l'échantillon au delà de ce point.

## 4.4 Phase 3 : modélisation de la durée de vie du revêtement en phase de ruine

Dans cette partie, nous utiliserons ce qui a déjà été décrit en introduction dans le modèle COSP, dans lequel le gain de masse pendant la phase de ruine du revêtement était modélisé en considérant un taux de consommation de métal constant. Nous retrouvons sur nos courbes de gain de masse cet aspect linéaire de la variation de masse en fonction du nombre de cycles. C'est ce qui nous a poussé à utiliser le même formalisme que celui utilisé dans le modèle COSP. Compte tenu des essais à disposition, nous pouvons mettre en évidence le fait que ce coefficient est thermiquement activé, figure 4.16.

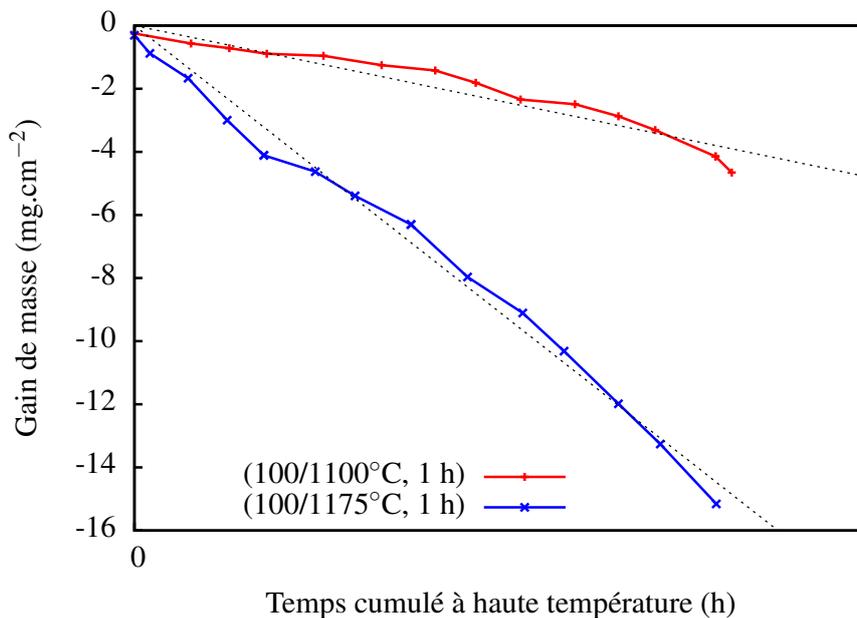


FIGURE 4.16 – Influence de la température de cyclage sur l'évolution de la masse au cours de la phase de ruine du revêtement. L'abscisse nulle correspond au début de la phase 3 de la vie du revêtement.

Nous pouvons modéliser l'impact de la température par la relation d'Arrhenius donnée équation 4.16 :

$$\dot{W} = \dot{W}_0 * \exp\left(-\frac{Q}{R * T}\right) \quad (4.16)$$

où  $\dot{W}_0$  est une constante,  $Q$  l'énergie d'activation thermique,  $R$  la constante des gaz parfait et  $T$  la température. Les coefficients obtenus sont :  $\dot{W}_0 = 1.54 \times 10^7$  (mg.cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) et  $Q = 294$  (kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Par contre, nous n'avons aucune information expérimentale concernant l'impact de la fréquence de cyclage ou des niveaux de contraintes imposées au revêtement sur l'évolution de ces courbes. Des essais d'écaillage sur des éprouvettes vieilles de façon cyclique jusqu'à disparition de la phase  $\beta$  du revêtement avaient été programmés mais n'ont pas été réalisés.

La variation de la fraction écaillée en fonction de la déformation appliquée aurait permis d'apporter des réponses complémentaires.

Nous allons donc devoir négliger ces effets dans notre modèle de durée de vie. Néanmoins, l'oxyde qui subsiste à la surface du revêtement est très peu adhérent, nous pouvons donc faire l'hypothèse que le cyclage thermique est suffisant pour le faire écailler. Aussi nous pouvons supposer que la fréquence de cyclage ou des contraintes extérieures appliquées n'auront qu'un impact limité sur l'évolution de  $\dot{W}$ . Ceci est bien évidemment à vérifier.

En faisant cette hypothèse, nous sommes maintenant en mesure de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la limite de perte de masse, et donc estimer la durée de vie du revêtement.

# Chapitre 5

## Implémentation du modèle de durée de vie et validations

Nous décrivons ici la méthode employée pour estimer la durée de vie du revêtement pour un calcul de pièce réelle sous la forme d'un post-processeur de calcul éléments finis Zébulon. Ce post-processeur a nécessité des modifications des modèles microstructuraux développés dans les chapitres précédents afin de garantir la stabilité et la validité des estimations dans la chaîne de calcul utilisée par SNECMA.

### 5.1 Implémentation des modèles microstructuraux dans un post-processeur Zébulon

Dans cette partie nous présentons l'implémentation dans le post-processeur Zébulon du modèle de durée de vie du revêtement NiAlPt étudié. Ce post-processeur est appliqué à la suite d'un calcul Abaqus cyclique où seul le substrat a été modélisé à l'aide d'un comportement élastique anisotrope et où la durée de vie est estimée en utilisant les champs de déformation et l'historique de température enregistrés. Nous utilisons une partie des éléments développés dans un post-processeur implémenté par S.Quilici [114] pour estimer la durée de vie d'un revêtement barrière thermique à l'aide du modèle proposé par Courcier et al. [106], que nous enrichissons avec les relations développées dans cette étude.

Nous rappelons ci-dessous les 3 hypothèses de base pour l'implémentation de ce post-processeur :

1. les déformations dans le plan de la couche sont imposées par le substrat ;
2. les couches sont en contraintes planes ;
3. le gradient de température dans l'épaisseur du revêtement est ignoré.

En pratique, nous avons utilisé le post-processeur initial pour extraire les grandeurs mécaniques par couche. Nous avons implémenté la partie spécifique aux modèles développés dans cette étude.

#### 5.1.1 Modélisation de $D_{eff}$ : vers un modèle ingénieur

Nous avons montré au chapitre 3 que nous pouvions modéliser la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ, et donc le coefficient  $D_{eff}$  en combinant une loi d'Arrhenius et le cumul

de plasticité à haute température à l'aide de la variable  $p_*$ . Cette modélisation est efficace pour reproduire les conditions de chargement thermo-mécanique testées en laboratoire, incluant variation de température, de fréquence de cyclage et de sollicitation mécanique. Toutefois, malgré de nombreuses tentatives, il est clairement apparu que la qualité de la modélisation du comportement mécanique de la couche  $\beta$ -NiAl était critique, notamment à haute température, où les effets de contrainte, de température et de relaxation en fluage cyclé sont fortement couplés et donc très dépendant de la loi utilisée. Nous avons constaté que cette méconnaissance du comportement mécanique du revêtement couplé au calcul de structure sur aube SNECMA conduisait à d'importantes dérives des grandeurs obtenues. En particulier, nous ne disposons que d'un calcul d'aube élastique ce qui amène à des niveaux de contraintes très élevés dans les plages haute température et donne lieu à une dérive de la variable  $p_*$  et à des valeurs de vitesse de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ trop élevées. De même, il existe localement sur pièce, des fréquences de cyclage importantes qui donne lieu à des simulations précoces de la ruine du revêtement et non justifiées.

Pour résoudre ces différents problèmes, nous avons adopté une stratégie d'interprétation de nos résultats à l'aide d'une description explicite des paramètres de chargement thermo-mécaniques testés - température, fréquence de cyclage et contrainte substrat - afin d'obtenir une première modélisation acceptable pour des conditions extrapolées pour un calcul de pièce industriel en conditions complexes. Cette approche "ingénieur" de la modélisation de l'évolution des couches repose également sur l'utilisation de bornes explicites sur les grandeurs estimées.

### Modélisation unifiée du coefficient $D_{eff}$

Nous avons montré que la valeur du coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  était fonction de la température, mais surtout de la fréquence de cyclage et des contraintes appliquées à l'éprouvette, donc plus globalement une fonction de l'état mécanique dans le revêtement.

Nous avons déjà modélisé dans la partie 3.2.1 l'évolution de  $D_{eff}$  avec la température maximale du cycle thermique par une loi d'Arrhenius, équation 3.4. Nous allons nous inspirer de cette formulation pour modéliser l'évolution de  $D_{eff}$  en fonction de la température  $T$ , de la contrainte substrat  $\sigma$  et de la fréquence de cyclage  $f$ . Nous retenons la formulation présentée équation 5.1 :

$$D_{eff} = D_0 * \exp\left(-\frac{Q_{Th} + Q_\sigma + Q_f}{RT}\right) \quad (5.1)$$

où  $D_0$  est une constante de diffusion,  $Q_{Th}$  l'énergie d'activation thermique pour la diffusion,  $Q_\sigma$  l'énergie d'activation liée à la contrainte substrat,  $Q_f$  l'énergie d'activation liée à la fréquence de cyclage,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Cette formulation permet de séparer les différents effets observés expérimentalement et les suppose indépendant les uns des autres.

Le problème revient à présent, à partir de la connaissance de  $(D_{eff}, T, \sigma, f)$ , d'en déduire les fonctions régissant les énergies d'activations introduites précédemment.  $D_0$  ayant été calculé dans la partie 3.2.1, nous obtenons les valeurs expérimentales pour l'énergie d'activation totale  $Q^*$  en utilisant l'équation 5.2 :

$$Q^* = Q_{Th} + Q_\sigma + Q_f = RT * \exp\left(\frac{D_{eff}}{D_0}\right) \quad (5.2)$$

Nous présentons par la suite l'influence des différents paramètres de cyclage sur l'évolution de  $Q^*$ .

**Influence de la température maximale du cycle** La figure 5.1 présente l'évolution de  $Q^*$  en fonction de la température maximale du cycle thermique. La contrainte substrat est nulle et le maintien à haute température est d'une heure.

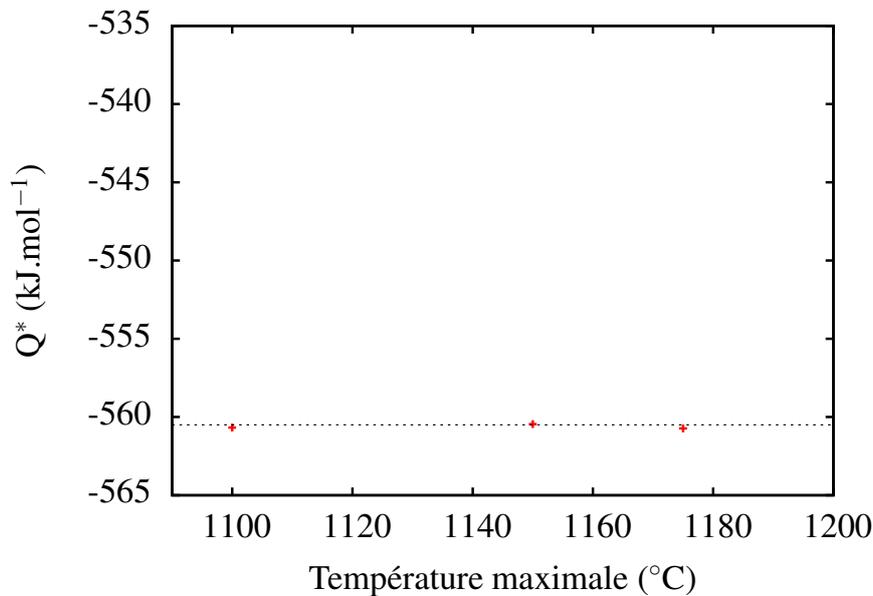


FIGURE 5.1 – Evolution  $Q^*$  en fonction la température maximale du cycle

Nous constatons que conformément à ce qui a été montré auparavant (partie 3.2.1),  $Q^*$  est indépendante de la température. Nous retrouvons ici la loi d'Arrhenius classique. L'énergie  $Q^*$  est constante et égale à  $560 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

**Influence de la contrainte substrat** Nous avons vu précédemment qu'appliquer une contrainte au substrat à haute température accélérât la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ. Cette activation de la diffusion liée à la contrainte de traction ou de compression dans le substrat est documentée dans la littérature [100,101]. Pour prendre en compte l'impact de la contrainte sur la diffusion, il est communément admis d'utiliser la pression hydrostatique dans le matériau considéré et de modifier l'équation de diffusion (équation 5.3) :

$$D_{eff} = D_0 * \exp\left(-\frac{Q_{Th} - p * V_a}{RT}\right) \quad (5.3)$$

où  $D_0$  est une constante de diffusion,  $Q_{Th}$  l'énergie d'activation thermique pour la diffusion,  $p$  représente la pression hydrostatique et  $V_a$  un volume d'activation. La pression hydrostatique est égale à :  $p = \frac{1}{3} * \text{trace}(\sigma)$ ,  $\sigma$  étant le tenseur des contraintes dans le matériau étudié. Il nous reste à présent à déterminer quelle pression prendre en compte, celle du revêtement ou du substrat ? Dans le cadre de cette étude, nous choisirons d'évaluer la pression hydrostatique du substrat pour plusieurs raisons :

- les essais thermo-mécaniques étant réalisés en contrôle de charge, les contraintes substrats sont connues et maîtrisées ;
- nous avons montré précédemment que nous pouvions relier l'évolution du coefficient  $D_{eff}$  à  $D_{\gamma'}^{Pt}$ , c'est-à-dire la diffusion du platine dans l'AM1, qui doit être une fonction de la pression hydrostatique dans celui-ci ;
- enfin nous ne connaissons pas assez bien le comportement du revêtement pour estimer de manière satisfaisante sa pression.

La figure 5.2 présente donc l'évolution de  $Q^*$  en fonction de la pression hydrostatique dans le substrat. La température maximale du cycle est de 1100°C et la durée de maintien est de 5 min.

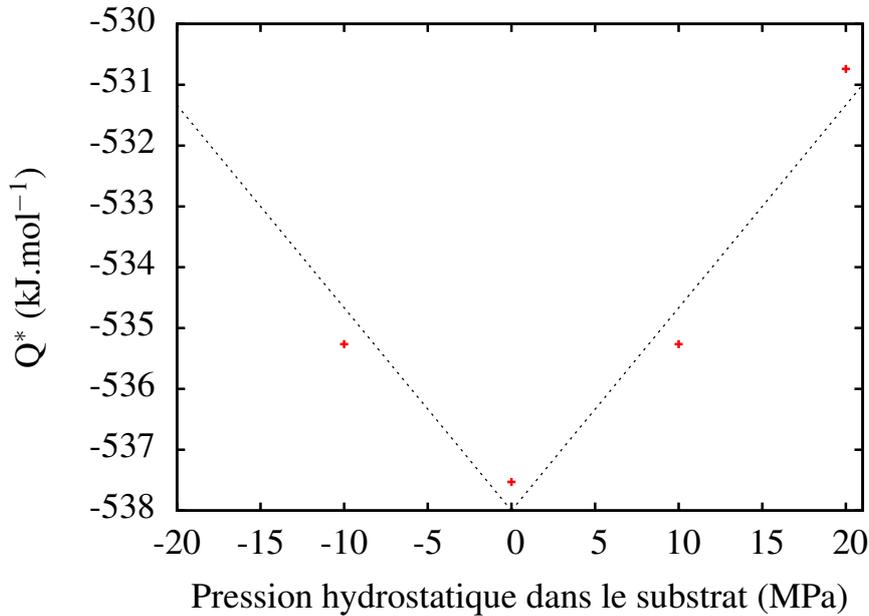


FIGURE 5.2 – Evolution de  $Q^*$  en fonction la pression hydrostatique dans le substrat ( $p = \frac{\sigma_{kk}}{3}$ )

Nous constatons comme précédemment la symétrie de l'évolution de  $Q^*$  autour de la pression nulle dans le substrat. Pour modéliser l'évolution expérimentale de  $Q^*$  en fonction de la pression hydrostatique, nous choisissons une évolution linéaire dont l'équation empirique est donnée équation 5.4 :

$$Q^* = 339.4 * |p| - 538000 \quad (5.4)$$

où la valeur absolue de la pression permet de rendre compte de la symétrie observée entre traction et compression. La pression hydrostatique étant une grandeur physique bornée par la plasticité, la valeur de  $Q^*$  sera bornée à -530 kJ.mol<sup>-1</sup>, conformément aux essais. Cette borne est d'autant plus nécessaire que le calcul sur aube est purement élastique, donc que les valeurs des contraintes substrat sont surestimées.

**Influence de la fréquence de cyclage** Afin de reproduire de façon stable l'accélération de la vitesse de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ, nous cherchons à établir une analogie entre le cumul de déformation inélastique à haute température  $p^*$  présenté chapitre 3, équation 3.8 et un paramètre explicite en temps passé à haute température. Nous proposons de définir une température équivalente  $T_*$  par l'équation 5.5, intégrant la notion de cumul au-delà d'une température seuil fixée à  $900^\circ\text{C}$  et la durée du temps de maintien à haute température  $\Delta t_{HT}$  sur un cycle :

$$T_* = \frac{1}{\Delta t_{HT}} * \int_{cycle} \dot{T}(T > 900^\circ\text{C}) dt \quad (5.5)$$

La figure 5.3 présente l'évolution de ce paramètre  $T_*$  en fonction du temps cumulé à haute température.

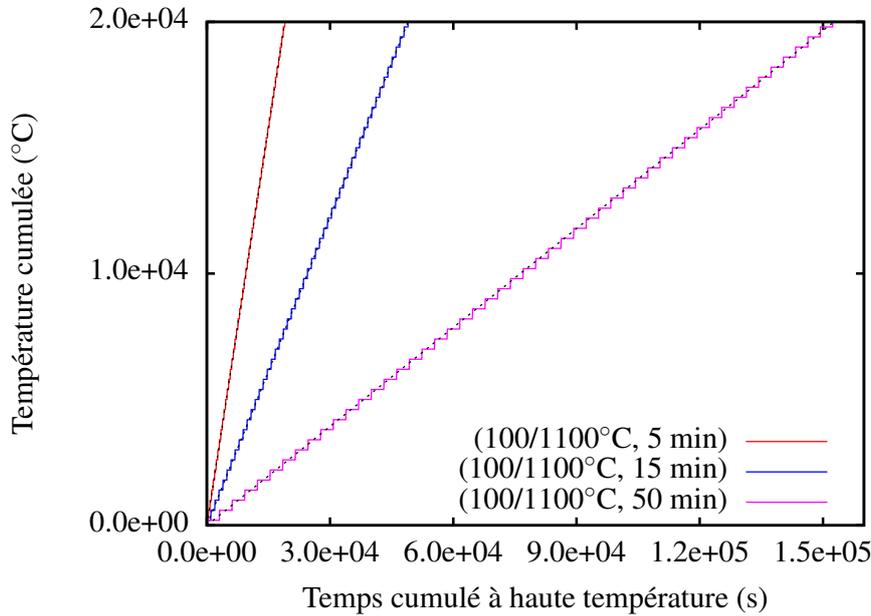


FIGURE 5.3 – Evolution de la température cumulée en fonction du temps passé à haute température

Comme présenté au chapitre 3 pour  $p_*$ , le taux moyen de température cumulé  $T_*$  est obtenu en calculant la pente apparente des courbes obtenues figure 5.3. Nous constatons que  $T_*$  pour l'essai (100/1100°C, 5min) est plus élevé que pour l'essai (100/1100°C, 1h). Cette variable permet donc de discriminer les essais d'une fréquence à l'autre. C'est donc  $T_*$  que nous utiliserons pour prendre en compte l'évolution de  $Q^*$  en fonction de la fréquence, figure 5.4.

Nous séparons l'évolution de  $Q^*$  suivant deux régimes : le premier concerne les fréquences élevées, pour les temps de maintien inférieurs à une heure, pour lequel  $Q^*$  est modélisé par l'équation 5.6.

$$Q^* = 11102 * \ln(T_*) - 538000 \quad (5.6)$$

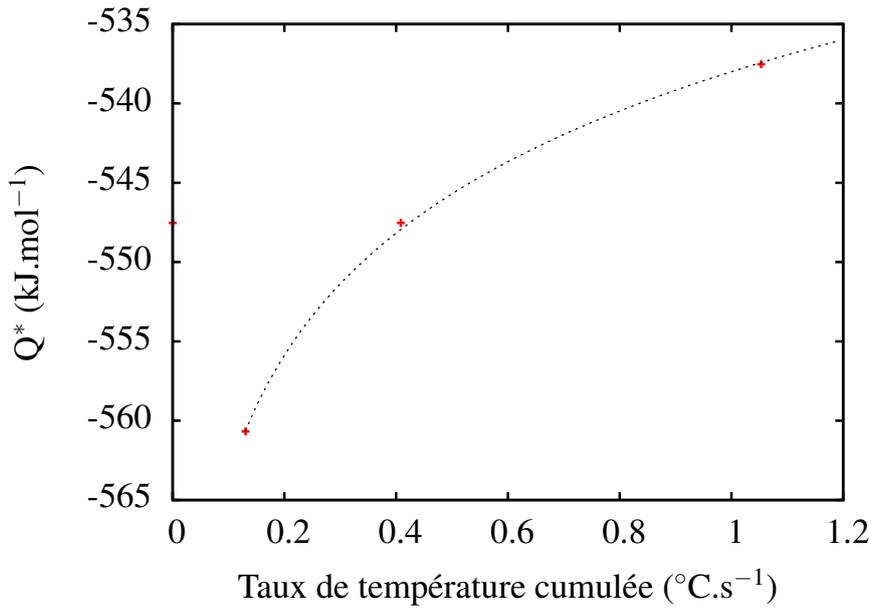


FIGURE 5.4 – Evolution  $Q^*$  en fonction de  $T_*$

Le second concerne les fréquences faibles, pour des temps de maintien proche de l'isotherme, que nous ne modéliserons pas ici car ce cas de figure n'est jamais rencontré dans le cas des aubes aéronautiques. Nous bornons ici  $Q^*$  à  $-535 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

En résumé, l'ensemble de ces équations empiriques pour  $Q^*$  permettent de modéliser mais surtout de borner l'activation de la diffusion à des niveaux permettant de modéliser nos essais. L'évaluation de la surface de réponse de  $Q^*$  en fonction de  $T$ ,  $\sigma$  et  $T_*$  devra évidemment être complétée par d'autres essais. Mais en première approximation, le modèle empirique obtenu pour  $Q^*$  va nous permettre de modéliser nos essais, et c'est ce que nous présentons dans la partie suivante.

### Validation du modèle

D'après ce que nous avons montré précédemment, l'énergie totale d'activation pour la diffusion est scindée en trois composantes, indépendantes l'une de l'autre, dépendant de la température, de la contrainte substrat et de la fréquence de cyclage respectivement. En combinant l'équation 5.2 avec les relations empiriques précédentes, nous obtenons  $Q^* = Q_{Th} + Q_{\sigma} + Q_f$  avec :

$$Q_{Th} = 560 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (5.7)$$

$$Q_{\sigma} = \min(-339.4 * |p|; -22 \text{ kJ.mol}^{-1}) \quad (5.8)$$

$$Q_f = \min(-11102 * \ln(T_*) - 22650; -25 \text{ kJ.mol}^{-1}) \quad (5.9)$$

Nous pouvons visualiser l'évolution de  $Q^*$  pour différentes valeurs de  $\sigma$  et  $T_*$  présentée figure 5.5.

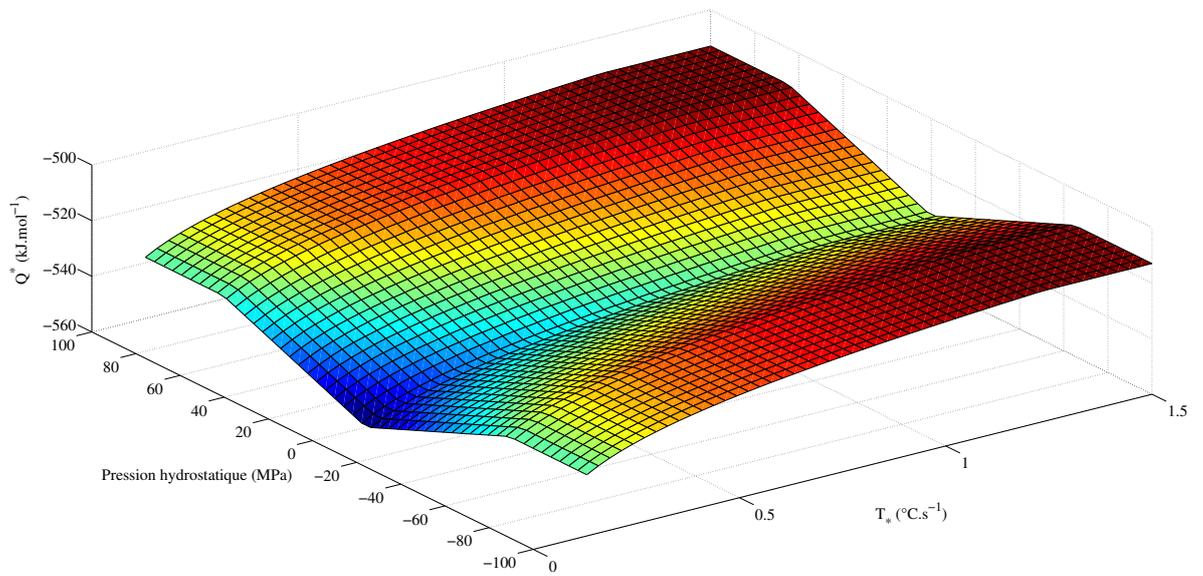


FIGURE 5.5 – Evolution de  $Q^*$  en fonction du taux de cumul de température et de la pression hydrostatique dans le substrat

Nous retrouvons sur cette figure la symétrie dans l'évolution de  $Q^*$  vis-à-vis de la contrainte, et l'augmentation de l'énergie d'activation pour des fréquences croissantes.

Nous comparons enfin figure 5.6 l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ obtenue par le modèle 5.10 avec celle obtenue expérimentalement.

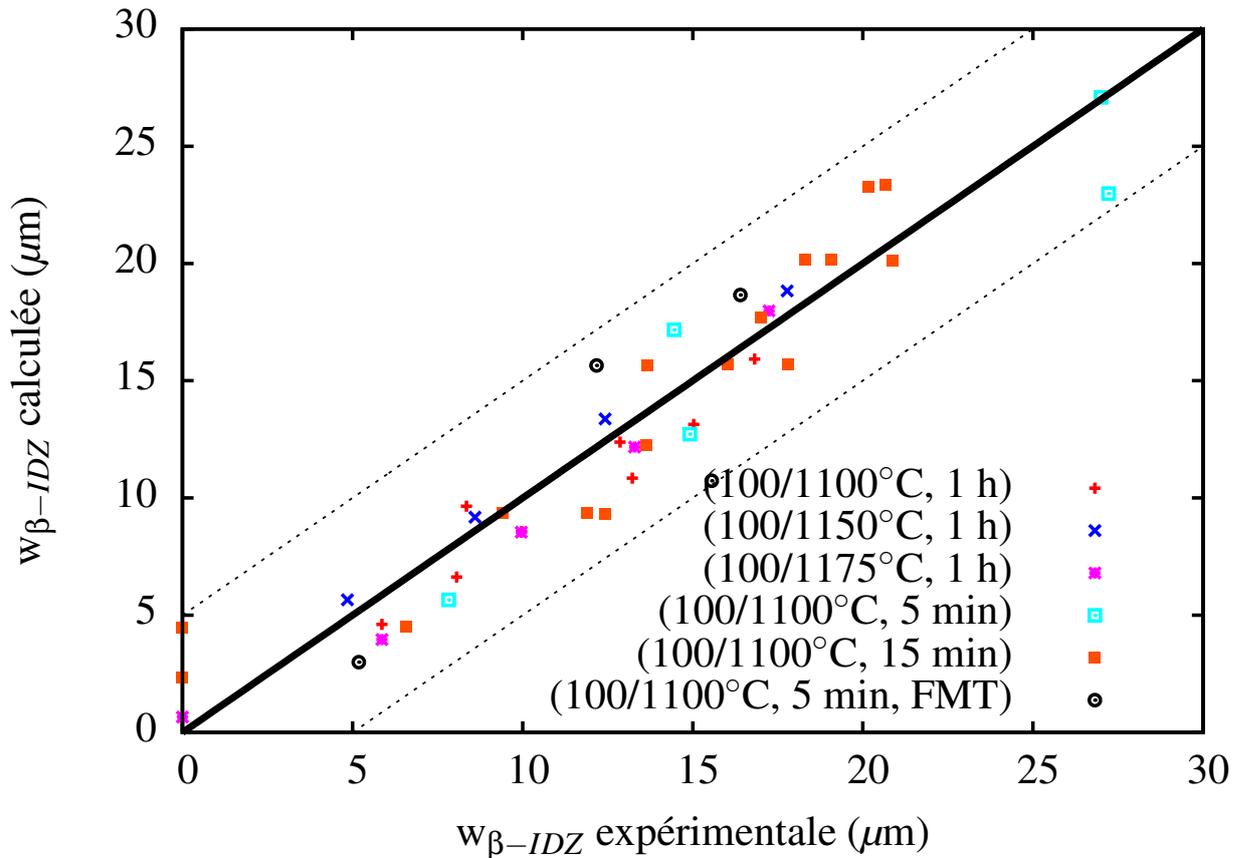


FIGURE 5.6 – Comparaison des épaisseurs de la couche  $\beta$ -IDZ calculées à l’aide des équations 5.7, 5.8, 5.9 et mesurées. Les lignes pointillées correspondent à l’incertitude de  $\pm 5 \mu\text{m}$  caractéristique de la variation d’épaisseur initiale de la couche  $\beta$ -IDZ liée au processus de dépôt

Les valeurs de  $w_0$  utilisées pour chacun des essais sont celles présentées tables 3.1, 3.2, et 3.3. Nous constatons que ce modèle "ingénieur" permet d’estimer l’évolution de l’épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ pour différentes conditions d’essais thermo-mécaniques de manière satisfaisante. La correspondance entre valeurs expérimentales et calculées est un peu meilleure que celle présentée figure 3.24, notamment en ce qui concerne les essais thermo-mécaniques. Voyons à présent comment utiliser ces différentes lois d’évolution pour estimer la durée de vie du revêtement.

### 5.1.2 Etape 1 : calcul des invariants

Le calcul de durée de vie commence par le calcul des invariants utilisés par le modèle. C’est le cas du paramètre  $T^*$  correspondant au taux moyen de cumul de température. Ce premier calcul donne lieu à l’introduction d’un premier paramètre,  $T_{resh}$ , qui est un seuil en température, fixé à  $900^\circ\text{C}$  ici, et qui permet de ne calculer ce terme de cumul qu’à haute température, afin d’obtenir  $T_*$ . L’intégration est effectuée en chaque noeud du maillage.

### 5.1.3 Etape 2 : calcul de la durée de vie

On estime ensuite la durée de vie du revêtement en chaque noeud du maillage en fonction des variables qui y sont stockées. Le calcul va suivre les différentes phases identifiées aux chapitres précédents et utiliser les équations que nous avons définies. Nous avons vu précédemment chapitres 3 et 4 que le nombre de cycles nécessaires pour que la phase  $\beta$ -NiAl du revêtement externe disparaisse entièrement constituait un critère de ruine du revêtement. A partir de ce point, on se contente d'appliquer un taux de perte de masse constant pour en déduire la durée de vie.

#### Phase 1 : disparition de la couche $\beta$ -IDZ

Nous avons montré au chapitre 3 que l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ pouvait être modélisée par l'équation 5.10 :

$$w_{\beta-IDZ} = w_0 - \sqrt{D_{eff} * t} \quad (5.10)$$

où  $w_{\beta-IDZ}$  est l'épaisseur à un instant  $t$  de la couche  $\beta$ -IDZ,  $w_0$  est un paramètre d'épaisseur initiale du revêtement et  $t$  est le temps cumulé à haute température.  $D_{eff}$  est un coefficient de diffusion effectif régissant le mouvement de l'interface dont l'expression complète est rappelée équation 5.11 :

$$D_{eff} = D_0 * \exp\left(-\frac{Q^*}{RT}\right) \quad (5.11)$$

où  $D_0$  est une constante de diffusion et  $Q^*$  est l'énergie d'activation total pour la diffusion. Nous pouvons réécrire l'équation temporelle 5.10 pour prendre en compte l'aspect cyclique du calcul :

$$w_{\beta-IDZ}(N) = w_0 - \sqrt{D_{eff} * N * \tau} = w_0 - \sqrt{N} * \Delta IDZ \quad (5.12)$$

où  $N$  est le nombre de cycles effectués et  $\tau$  le temps cumulé à haute température sur un cycle.  $\Delta IDZ$  représente donc l'incrément d'épaisseur perdue par cycle. Le terme  $(\Delta IDZ)^2$  revient donc à cumuler les valeurs de  $D_{eff}$  obtenues à haute température sur un cycle.  $D_{eff}$  étant thermiquement activée, équation 5.11, le calcul se simplifie et revient à intégrer l'évolution temporelle de  $D_{eff}$  sur un cycle, c'est-à-dire  $(\Delta IDZ)^2 = \int_0^{t_c} D_{eff} dt$ , où  $t_c$  est la durée d'un cycle. Pour obtenir le nombre de cycle nécessaire pour que la couche  $\beta$ -IDZ disparaisse entièrement, nous résolvons l'équation 5.13 :

$$\begin{aligned} 0 &= w_0 - \sqrt{N} * \Delta IDZ \\ &\Downarrow \\ N_{IDZ} &= \left(\frac{w_0}{\Delta IDZ}\right)^2 \end{aligned} \quad (5.13)$$

où  $N_{IDZ}$  est le nombre de cycle pour lequel la couche  $\beta$ -IDZ a disparu,  $w_0$  est le paramètre d'épaisseur initiale du modèle et  $\Delta IDZ$  est l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ perdue sur un cycle. Une fois cette valeur obtenue, nous pouvons passer à la phase 2 de la vie du revêtement.

## Phase 2 : transformation de la phase $\beta$ du revêtement externe en phase $\gamma'$

Au chapitre 4, nous avons développé un modèle permettant de connaître l'évolution temporelle de la fraction surfacique transformée en fonction du temps, rappelé équation 5.14 :

$$F_s^{\gamma'} = \frac{\phi_{TGO}}{\lambda * (1 - D_{TGO})} * \int_{t=0}^t \frac{L(\tau)}{L_0} d\tau \quad (5.14)$$

où  $\phi_{TGO}$  représente le flux de perte d'aluminium en surface,  $\lambda$  est une constante,  $D_{TGO}$  est une fonction d'endommagement de l'interface sous-couche/oxyde, et  $\frac{L(\tau)}{L_0}$  représente l'allongement de la surface. Nous allons dans un premier temps transformer cette équation temporelle en équation par cycle. Pour ce qui est de  $\phi_{TGO}$ , cette variable est considérée comme constante sur un cycle et est déterminée à partir de la formule 5.15 :

$$\phi_{TGO} = a_\phi * D_{eff}^{b_\phi} \quad (5.15)$$

où  $a_\phi$  et  $b_\phi$  sont des constantes et  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion efficace. Pour  $d_{TGO}$  nous rappelons son expression équation 5.16 :

$$d_{TGO}(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < \tau \\ \alpha_{TGO} * (t - \tau)^2 & \text{si } t > \tau \end{cases} \quad (5.16)$$

où  $\alpha_{TGO}$  est un coefficient dépendant de l'essai considéré et  $\tau$  est le temps cumulé à haute température nécessaire pour que la couche  $\beta$ -IDZ ait entièrement disparu.

Le coefficient  $\alpha_{TGO}$  est une constante sur un cycle et est calculée à partir de la formule 5.17 :

$$\alpha_{TGO} = a_\alpha * D_{eff}^{b_\alpha} \quad (5.17)$$

où  $a_\alpha$  et  $b_\alpha$  sont des constantes.

L'équation temporelle 5.16 se transforme en cyclique 5.18 :

$$d_{TGO}(N) = \begin{cases} 0 & \text{si } N \leq N_{IDZ} \\ \alpha_{TGO} * (N - N_{IDZ})^2 * \Delta t^2 & \text{si } N > N_{IDZ} \end{cases} \quad (5.18)$$

où  $\Delta t$  représente le temps cumulé à haute température au cours d'un cycle. Pour ce qui est du terme  $\int_{t=0}^t \frac{L(\tau)}{L_0} dt$ , nous avons constaté pour les différents essais réalisés que cette intégrale pouvait être approchée par une relation linéaire (figure 4.3), c'est-à-dire  $\int_{t=0}^t \frac{L(\tau)}{L_0} dt \approx \alpha_L * t = \alpha_L * N * \Delta t$ , où  $\alpha_L$  est une constante. C'est cette forme approchée qui sera utilisée par la suite.

Nous avons donc à présent une formulation par cycle de l'évolution de la fraction surfacique transformée en phase  $\gamma'$ . Pour connaître le nombre de cycle nécessaire à la transformation complète de la sous-couche, il nous suffit de résoudre l'équation  $F_s = 1$ , ce qui donne l'expression du second degré en  $N$  suivante 5.19 :

$$-\alpha_{TGO} * \Delta t^2 * N^2 + (2 * \alpha_{TGO} * \Delta t^2 * N_{IDZ} - \frac{\phi_{TGO}}{\lambda} * \alpha_L * \Delta t) * N + 1 - \alpha_{TGO} * \Delta t^2 * N_{IDZ}^2 = 0 \quad (5.19)$$

En résolvant cette équation, nous obtenons le nombre de cycle ( $N_{F_s}$ ) nécessaire pour que la sous-couche du revêtement soit entièrement transformée en phase  $\gamma'$ .

Une fois cette valeur obtenue, il nous suffit d'utiliser le taux de perte de masse ( $\dot{W}$ ) pour connaître le nombre de cycle qu'il faut cumuler pour perdre la masse  $\Delta M$ , limite qui donne la durée de vie du revêtement. Dans la pratique, la masse perdue par cycle est obtenue en intégrant  $\dot{W}$  sur un cycle. La durée de vie du revêtement est ainsi estimée par l'équation 5.20 :

$$N_{DDV} = N_{Fs} + \frac{\Delta M}{\dot{W}} \quad (5.20)$$

où  $N_{DDV}$  représente la durée de vie du revêtement en nombre de cycle. C'est l'ensemble de ces formules qui ont été implémentées dans ce post-processeur Zébulon et l'ensemble des valeurs  $N_{DDV}$ ,  $N_{Fs}$  et  $N_{IDZ}$  sont visualisables sur la structure étudiée. Le code du post-processeur développé dans cette étude ainsi que les paramètres expérimentaux utilisés sont reportés annexe G.

## 5.2 Etude de sensibilité du modèle

Nous étudions dans cette partie la sensibilité du modèle aux paramètres de cyclage thermo-mécaniques et nous présentons notamment leur impact sur  $N_{IDZ}$ ,  $N_{Fs}$  et  $N_{DDV}$ . La figure 5.7 présente la sensibilité du modèle à la température maximale du cycle thermique.

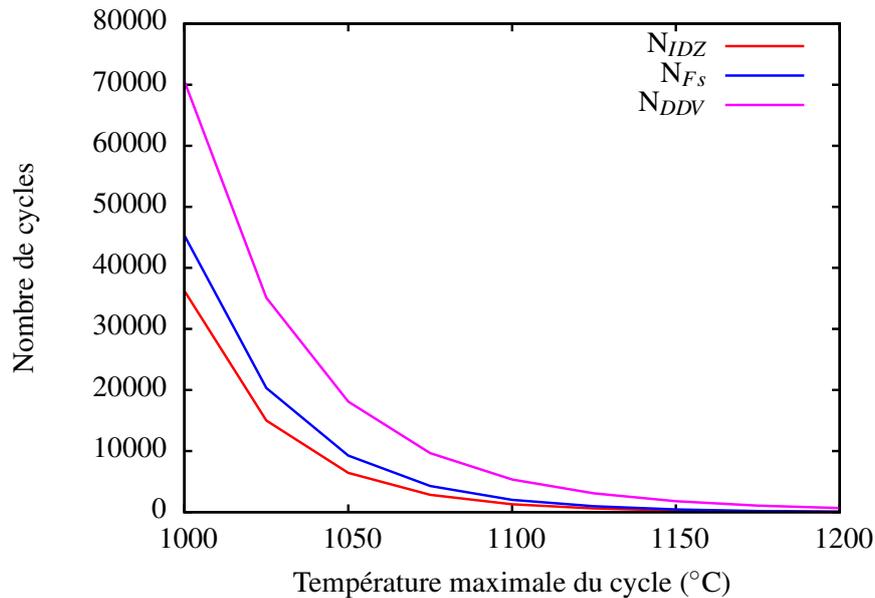


FIGURE 5.7 – Etude de sensibilité à la température maximale du cycle thermique. Contrainte substrat appliquée nulle, maintien à haute température de 5 min.

La figure 5.8 présente la sensibilité du modèle à la contrainte substrat.

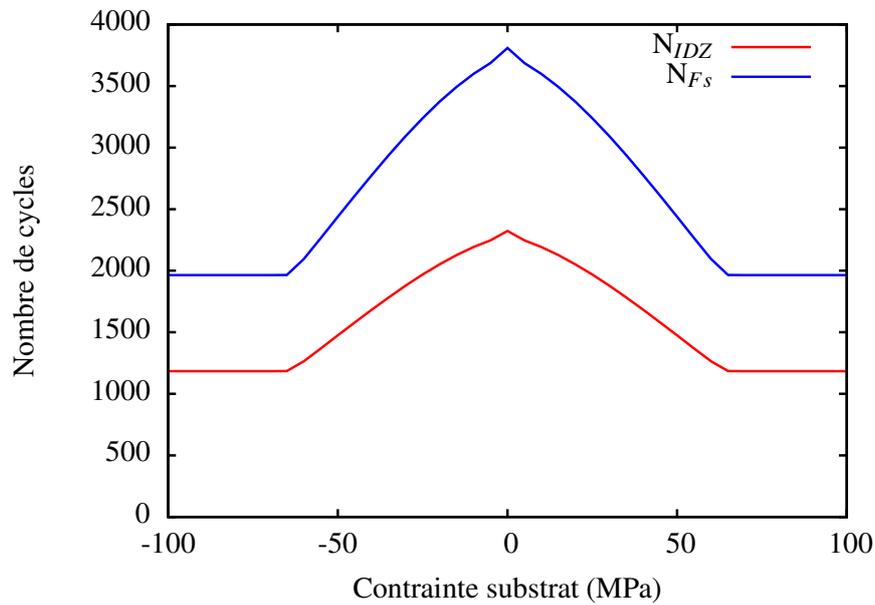


FIGURE 5.8 – Etude de sensibilité à la contrainte appliquée à haute température au substrat. Température maximale du cycle fixée à 1100°C, maintien à haute température de 5 min.

La figure 5.9 présente la sensibilité du modèle à la fréquence de cyclage.

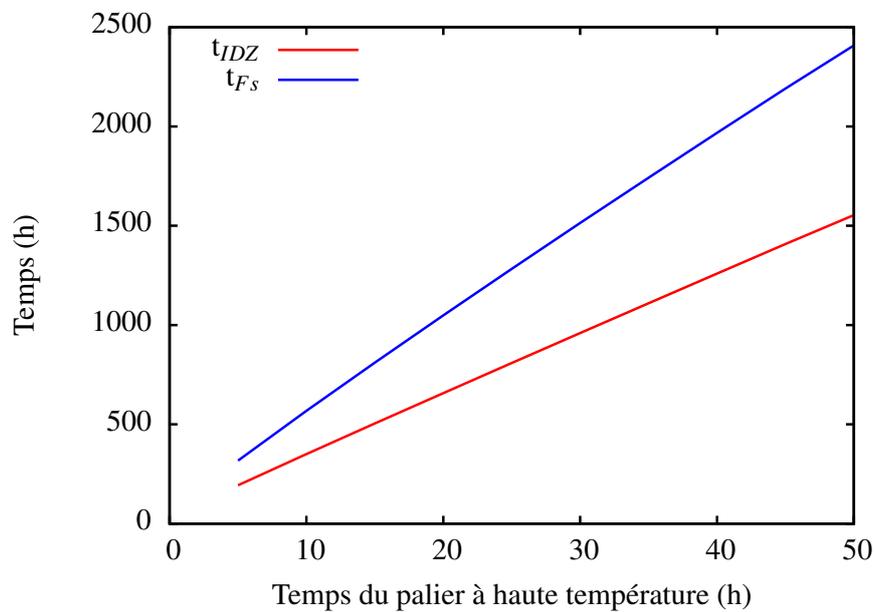


FIGURE 5.9 – Etude de sensibilité à la fréquence de cyclage. Température maximale du cycle fixée à 1100°C, contrainte appliquée au substrat nulle.

Nous constatons qu'à conditions de cyclage données, l'évolution du nombre de cycle

$N_{DDV}$ ,  $N_{Fs}$  ou  $N_{IDZ}$  en fonction du paramètre température maximale du cycle, contrainte appliquée au substrat ou fréquence de cyclage, suit une tendance identique. Nous constatons que l'influence de la contrainte ou de la fréquence de cyclage est forte pour  $N_{IDZ}$  et  $N_{Fs}$ . Nous ne présentons pas la sensibilité de  $N_{DDV}$  à la contrainte substrat ou à la fréquence de cyclage car nous modélisons seulement l'impact de la température maximale du cycle thermique sur le taux de perte de masse au cours de la phase 3 de la vie du revêtement (équation 4.16).

Nous vérifions bien que le vieillissement est d'autant plus important que la température maximale du cycle, la fréquence de cyclage ou la contrainte appliquée au substrat en traction ou compression sont élevées.

Nous avons aussi voulu savoir quel était l'impact du choix du paramètre  $w_0$  sur l'estimation de la durée de vie, figure 5.10.

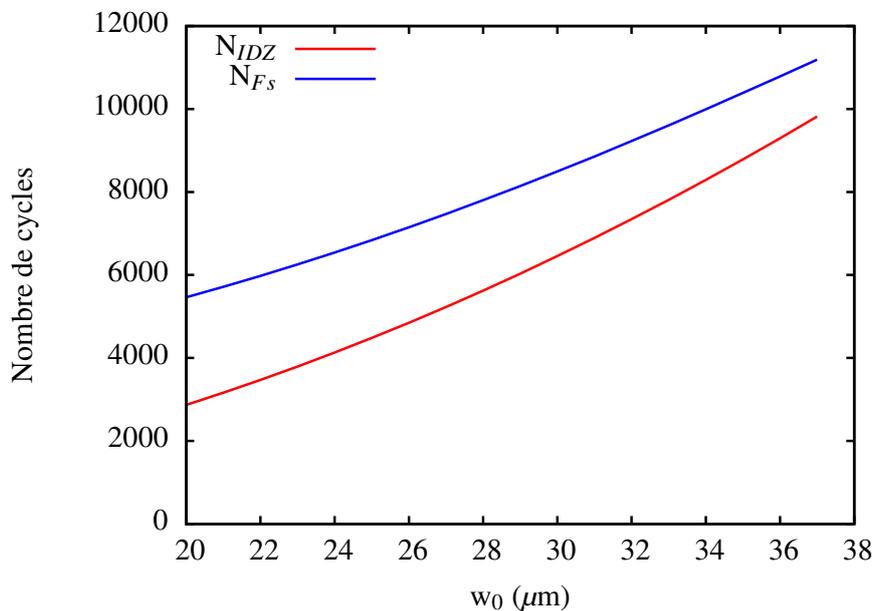


FIGURE 5.10 – Sensibilité du modèle à  $w_0$ . Cycle (100/1100°C, 5 min)

Nous constatons que le choix de  $w_0$  modifie les valeurs de  $N_{Fs}$  et  $N_{IDZ}$  : une variation de 20  $\mu\text{m}$  sur  $w_0$  entraîne une variation d'un facteur 2 sur les nombres de cycles estimés. Un modèle prenant en compte l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ au cours de la phase d'homogénéisation permettrait d'améliorer ce point.

## 5.3 Validation du modèle

### 5.3.1 Résultats obtenus sur pièce réelle

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus en utilisant le post-processeur présenté précédemment sur un calcul d'aube SNECMA. Par soucis de confidentialité, les conditions thermomécaniques vues par l'aube ne seront pas explicitement indiquées. L'aube est néanmoins soumise à des sollicitations fortement multiaxiées avec des fréquences variables au cours d'un cycle.

Nous présentons dans un premier temps la cartographie sur l'intrados de cette aube de la température maximale, la trace maximale des contraintes dans le plan et la fréquence atteinte sur un cycle, figures 5.11, 5.12 et 5.13 respectivement.

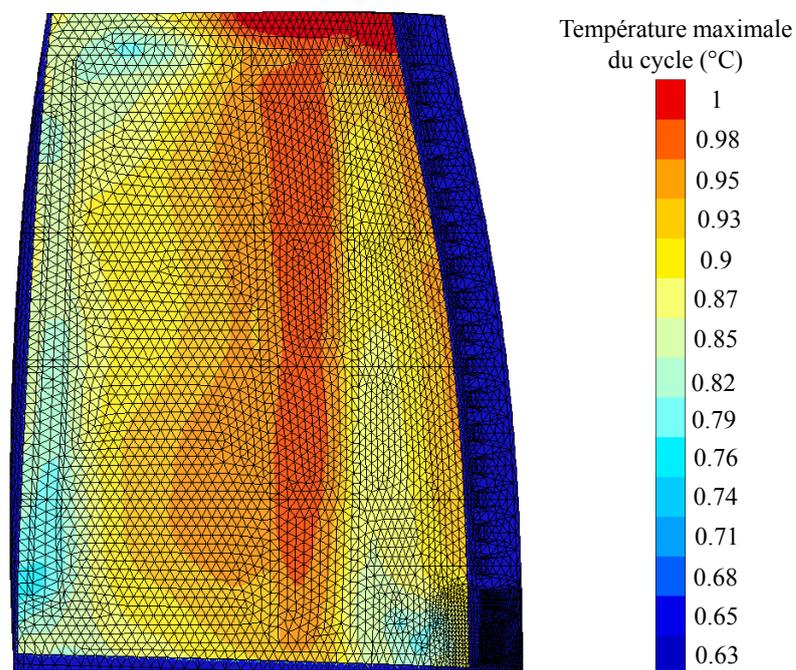


FIGURE 5.11 – Température maximale atteinte au cours d'un cycle

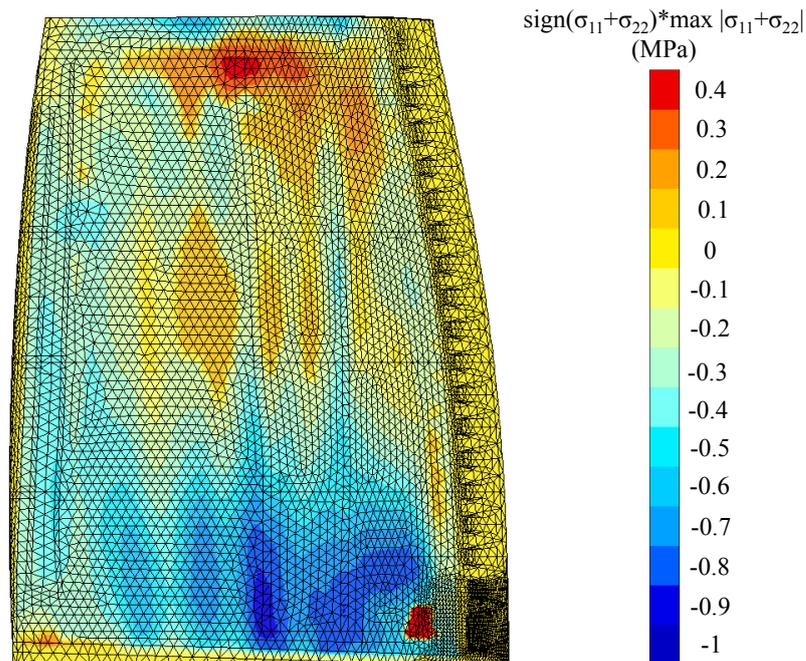


FIGURE 5.12 – Trace maximale des contraintes dans le plan atteinte au cours d’un cycle

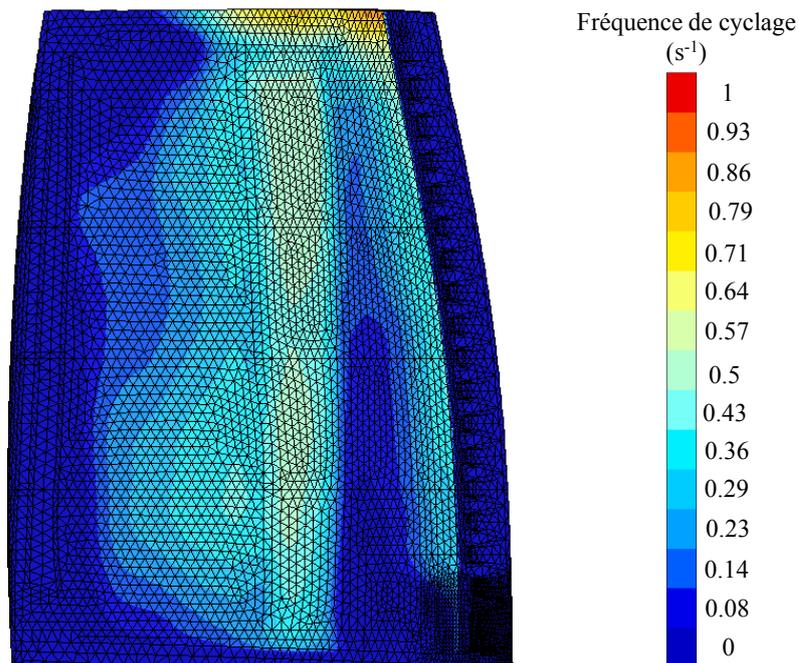


FIGURE 5.13 –  $T_*$  obtenue au cours d’un cycle

Nous constatons que les plus fortes températures et les plus hautes fréquences sont concentrées vers le milieu de l’aube et forment une "langue". En ce qui concerne les sollicitations mécaniques dans le plan, nous constatons que la répartition est différente : le haut de l’aube est plutôt sollicité en traction alors que le pied d’aube est lui majoritairement en compression.

Nous présentons à présent sur la figure 5.14 le nombre de cycles nécessaire pour que la couche  $\beta$ -IDZ disparaisse (maximum de la courbe de gain de masse), sur la figure 5.15 le nombre de cycle nécessaire à la transformation totale de la sous-couche en phase  $\gamma'$ , et enfin sur la figure 5.16 la durée de vie estimée du revêtement.

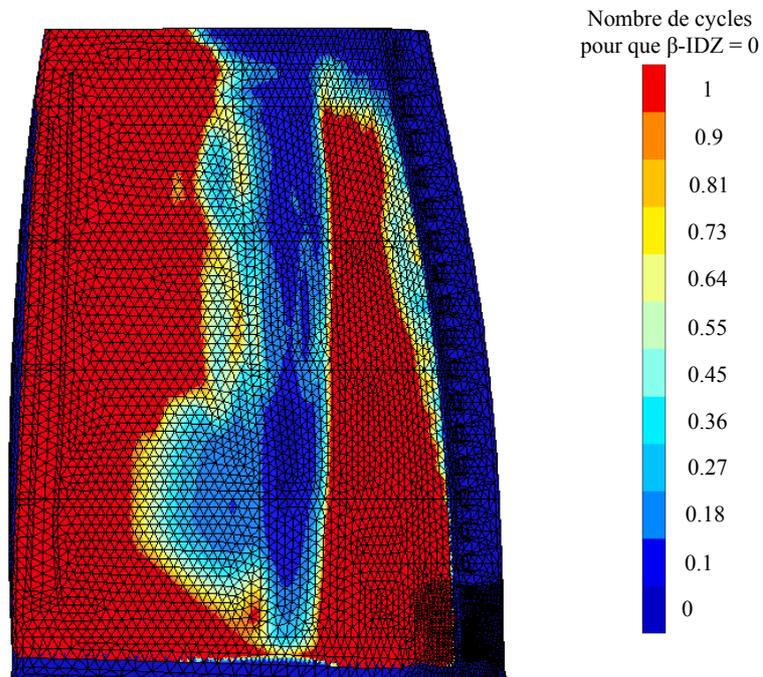


FIGURE 5.14 – Nombre de cycles nécessaire à la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ

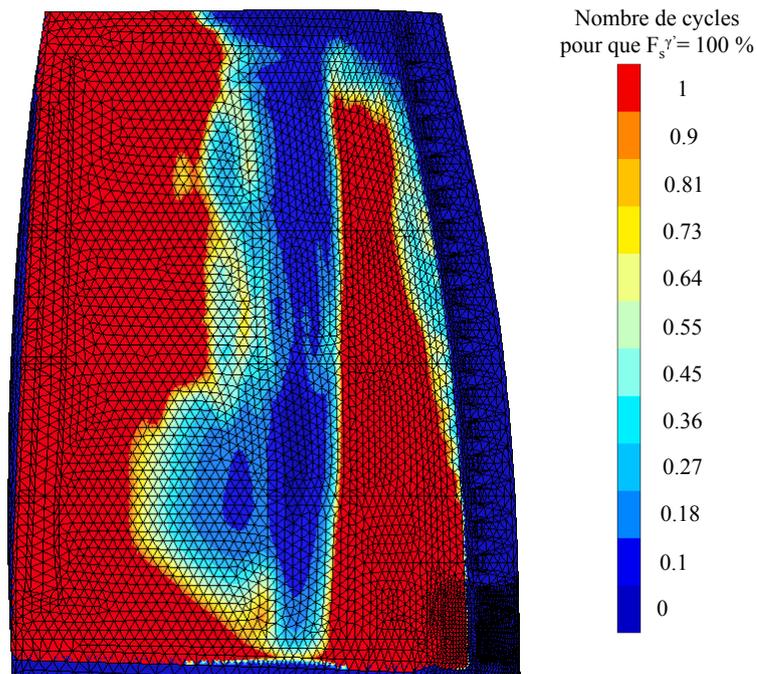


FIGURE 5.15 – Nombre de cycles nécessaire à la transformation complète de la sous-couche en phase  $\gamma'$

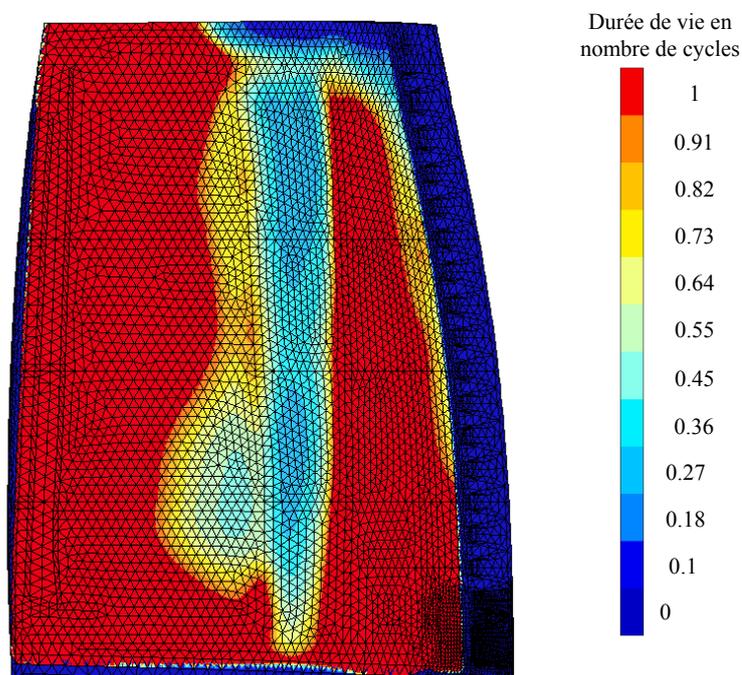


FIGURE 5.16 – Durée de vie, en nombre de cycles, du revêtement

Nous constatons que pour la couche  $\beta$ -IDZ, la fraction de phase transformée ou la durée de vie, les nombres de cycles les plus courts sont obtenus au milieu de l'aube et forment la "langue" identifiée précédemment. Ceci est en accord avec nos observations expérimentales, c'est-à-dire que la microstructure évolue d'autant plus vite que les sollicitations

thermomécaniques sont fortes.

### 5.3.2 Comparaison expérimentale

Le calcul d'aube fourni par SNECMA et utilisé précédemment simule les sollicitations thermomécaniques vues par une aube au cours de cycles de tests réalisés sur bancs d'essais, sur de véritables moteurs. Il est ainsi possible de récupérer des aubes testées sur ce banc d'essai, pour lesquelles nous connaissons le cycle thermomécanique appliqué, et que nous pouvons analyser de manière destructive pour mesurer les grandeurs microstructurales d'intérêt, comme l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ ou la fraction surfacique de revêtement externe transformée pour valider le modèle.

Dans le cas de cette étude, plusieurs phénomènes vont dégrader la qualité de la prédiction du modèle. Dans un premier temps, les aubes utilisées sont protégées par une barrière thermique, c'est-à-dire une couche céramique qui est déposée au-dessus du revêtement. Nous pouvons supposer que son impact sur l'évolution de la couche  $\beta$ -IDZ sera faible, car l'évolution de cette couche est essentiellement liée à la diffusion avec le superalliage. Par contre l'impact sur la rugosité du revêtement et la transformation de phase ne pourra pas être négligé. Le second point concerne le substrat utilisé : entre le début de cette étude et sa fin, la composition chimique du substrat AM1 a évolué. Notamment, les nouvelles visées d'AM1 utilisées industriellement sont plus riches en hafnium que celles utilisées au cours de notre étude. Nous avons vu au chapitre 2 que l'Hf avait un impact fort sur le paramètre  $w_0$  dans la loi de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ.

Nous présentons figure 5.17 l'évolution expérimentale et théorique de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ avec l'abscisse curviligne de l'aube à mi-hauteur.

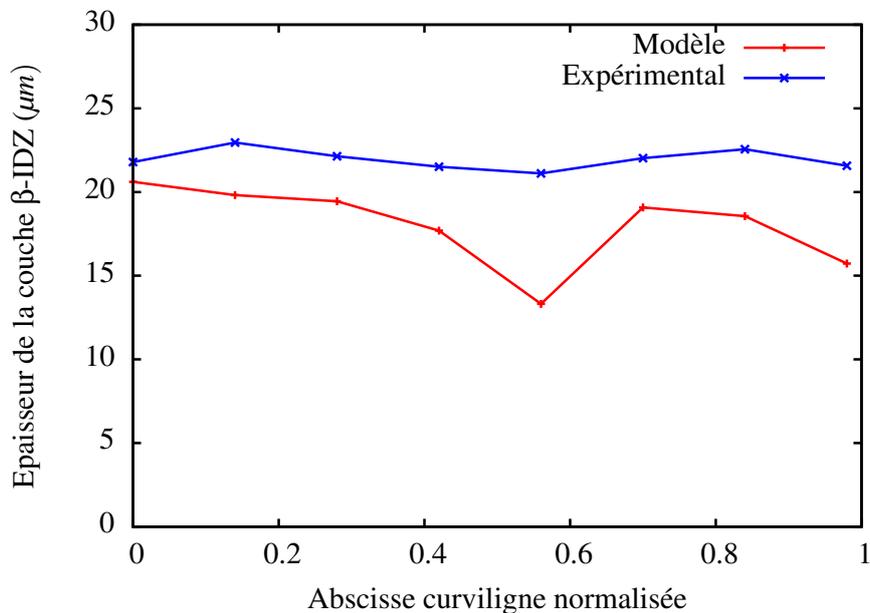


FIGURE 5.17 – Comparaison des épaisseurs de la couche  $\beta$ -IDZ obtenues par la simulation et expérimentalement. Le bord d'attaque de l'aube est en  $s=0$ .

Nous constatons que l'épaisseur théorique obtenue reproduit bien la tendance observée

expérimentalement sur l'aube, mais que la réduction d'épaisseur simulée est bien plus forte que celle réellement observée. Ceci peut être dû à l'Hf, mais aussi à l'estimation des sollicitations thermomécaniques simulées par le calcul.

Il n'a pas été possible d'évaluer la précision du modèle en ce qui concerne la fraction surfacique de phase transformée dans le revêtement externe, l'aube n'ayant pas subi suffisamment de cycles thermomécaniques.

En conclusion, nous avons présenté l'implémentation des modèles microstructuraux construit dans les chapitres 3 et 4 dans un post-processeur Zébulon. Nous avons étudié la sensibilité du modèle à certains de ses paramètres. Nous avons enfin présenté une application du post-processeur à une application concrète sur aube. La comparaison avec des résultats expérimentaux sur aubes a permis de montrer que les tendances étaient respectées. Pour obtenir des résultats plus convaincants, nous suggérons la ré-identification des paramètres du modèle dans le cas du substrat riche en Hf et l'expertise d'aubes ayant subi plus de cycles.

# Conclusion générale

**Conclusion** Cette étude a permis d'explorer les mécanismes d'endommagement subis par un revêtement NiAlPt déposé sur un superalliage monocristallin à base nickel AM1. Cette étude est motivée par la nécessité d'optimiser la protection apportée à des aubes de turbines devant travailler à des températures de plus en plus élevées. L'étude et l'analyse de l'endommagement de ces revêtement se heurte à plusieurs obstacles. L'endommagement du revêtement devient significatif pour des temps de vieillissement relativement longs, ce qui complique la réalisation des essais. Mener à bien des essais combinant hautes températures et contraintes présentent des défis de réalisation importants. Finalement, comme montré au chapitre 2, l'évolution du revêtement est très liée au type de système étudié. C'est le manque de données sur ce système NiAlPt / AM1 particulier qui a motivé la construction au cours de cette étude d'une base de donnée expérimentale la plus large possible et sur laquelle nous nous sommes appuyés pour tenter de répondre à la problématique : comment estimer la durée de vie du revêtement NiAlPt déposé sur l'AM1 ?

Nous avons donc tout d'abord travaillé sur la durée de vie et la façon de l'estimer, en employant ce qui est utilisé classiquement dans la littérature et dans l'industrie, à savoir les courbes de gain de masse. Nous avons montré qu'un certain nombre de modèles permettaient d'approcher ces courbes, mais que leurs résultats restaient incomplets, que la prise en compte d'un chargement mécanique ne serait pas aisée, et finalement difficilement industrialisable. Nous sommes donc revenus à l'observation directe des évolutions microstructurales du revêtement. Une étude aussi complète que possible de la microstructure du revêtement a ainsi été réalisée, pour une large palette de conditions thermo-mécanique, afin de dégager de ces observations des événements microstructuraux majeurs, nous permettant de nous situer sur la courbe de gain de masse.

L'un des premiers indicateurs mis en évidence est la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ. Nous avons montré que la disparition de cette couche coïncidait avec le maximum de la courbe de gain de masse. D'autre part, il a été possible de modéliser son évolution par une loi de diffusion simple, permettant de calculer le nombre de cycles nécessaires à sa disparition.

D'autre part, la fraction surfacique de revêtement transformée en phase  $\gamma'$  nous a semblé être corrélée au retour à gain nul de la courbe de gain de masse. Nous avons là aussi développé un modèle permettant de rendre compte de cette évolution microstructurale et ainsi de nous situer sur la courbe de gain de masse.

L'ensemble de ces modèles microstructuraux nous permet aujourd'hui d'estimer la durée de vie du revêtement pour des conditions thermo-mécaniques diverses. L'objectif d'industrialisation du modèle a toujours été gardé en ligne de mire, et c'est pourquoi la plupart des coefficients du modèle sont identifiables à partir d'essais réalisables par SNECMA et par des méthodes d'analyses optiques, rapides et simples à mettre en oeuvre.

De plus, un post-processeur Zébulon regroupant les différents modèles développés a été implémenté et permet d'estimer la durée de vie du revêtement sur un calcul de structure réel.

Outre la durée de vie, qui représente le coeur de cette étude, la représentation que nous nous faisons du fonctionnement de ce type de revêtement a évolué. En effet, nous pouvons distinguer dans le revêtement ce qui se passe en profondeur, au niveau de la couche d'interdiffusion de ce qui se passe en surface, au niveau du revêtement externe. Nous avons montré que la couche d'interdiffusion semblait exclusivement influencée par l'histoire thermo-mécanique du revêtement à haute température, et évoluait indépendamment de l'augmentation de la rugosité de surface. L'évolution de la surface est quant à elle intimement liée à la croissance de l'oxyde. Cette vision bi-modale du fonctionnement du revêtement, qui limite les effets de surface aux 20 ou 30 premiers microns du revêtement nous semble ouvrir des perspectives intéressantes.

**Perspectives** L'ensemble des modèles métallurgiques développés au cours de l'étude tentent de reproduire les observations expérimentales, et ont été identifiés pour un nombre représentatif mais limité de paramètres expérimentaux. Il convient donc d'étendre ces conditions expérimentales, notamment en ce qui concerne les conditions thermo-mécaniques. En effet, compte tenu des niveaux de chargement simulé sur aube à haute et basse température, des essais à niveau de charge plus élevés ou suivant des cycles complexes sont nécessaires. Il sera notamment important d'exploiter le lien établi entre le coefficient  $D_{eff}$  contrôlant la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ et les profils de concentration en platine dans le superalliage pour accélérer le dépouillement des essais. Le calcul de durée de vie a été réalisé sur un calcul élastique. Il serait donc bon d'évaluer la réponse du modèle sur un calcul de structure intégrant les effets de plasticité.

D'autre part, des essais d'écaillages pour des états de vieillissement avancé (phase 2 ou 3 de la vie du revêtement) étaient programmés et n'ont pu être réalisés à cause d'une pollution de l'atmosphère d'oxydation. Ils permettraient de mieux comprendre les modes de dégradation de l'oxyde de croissance lorsque la microstructure du revêtement est fortement modifiée.

Enfin, cette étude a mis en évidence l'importance du comportement mécanique du revêtement. Ce point constitue encore aujourd'hui un verrou important, nous privant d'une compréhension fine de l'évolution mécanique du revêtement en cours de cyclage. La réalisation expérimentale est certes périlleuse et délicate, mais l'effort consenti permettra de dégager des méthodes et techniques fiables et aussi d'améliorer, nous l'espérons l'utilisation d'une large famille de revêtements.

# Annexes

# Annexe A

## Plan des éprouvettes

Nous présentons dans cette partie les plans des éprouvettes utilisées ou mis au point au cours de cette étude.

Les planches d'images sont données dans l'ordre suivant :

- plan des éprouvettes diabolos standards, figure A.1 ;
- plan des éprouvettes de fatigue mécano-thermique standards, figure A.2 ;
- plan des éprouvettes LCF standards, figure A.3 ;
- plan des éprouvettes FMT courtes, figure A.4 ;
- plan des éprouvettes diablo miniatures, figure A.5 ;
- plan des éprouvettes mini-LCF, figure A.6 ;
- plan des éprouvettes SEN modifiées, figure A.7 ;

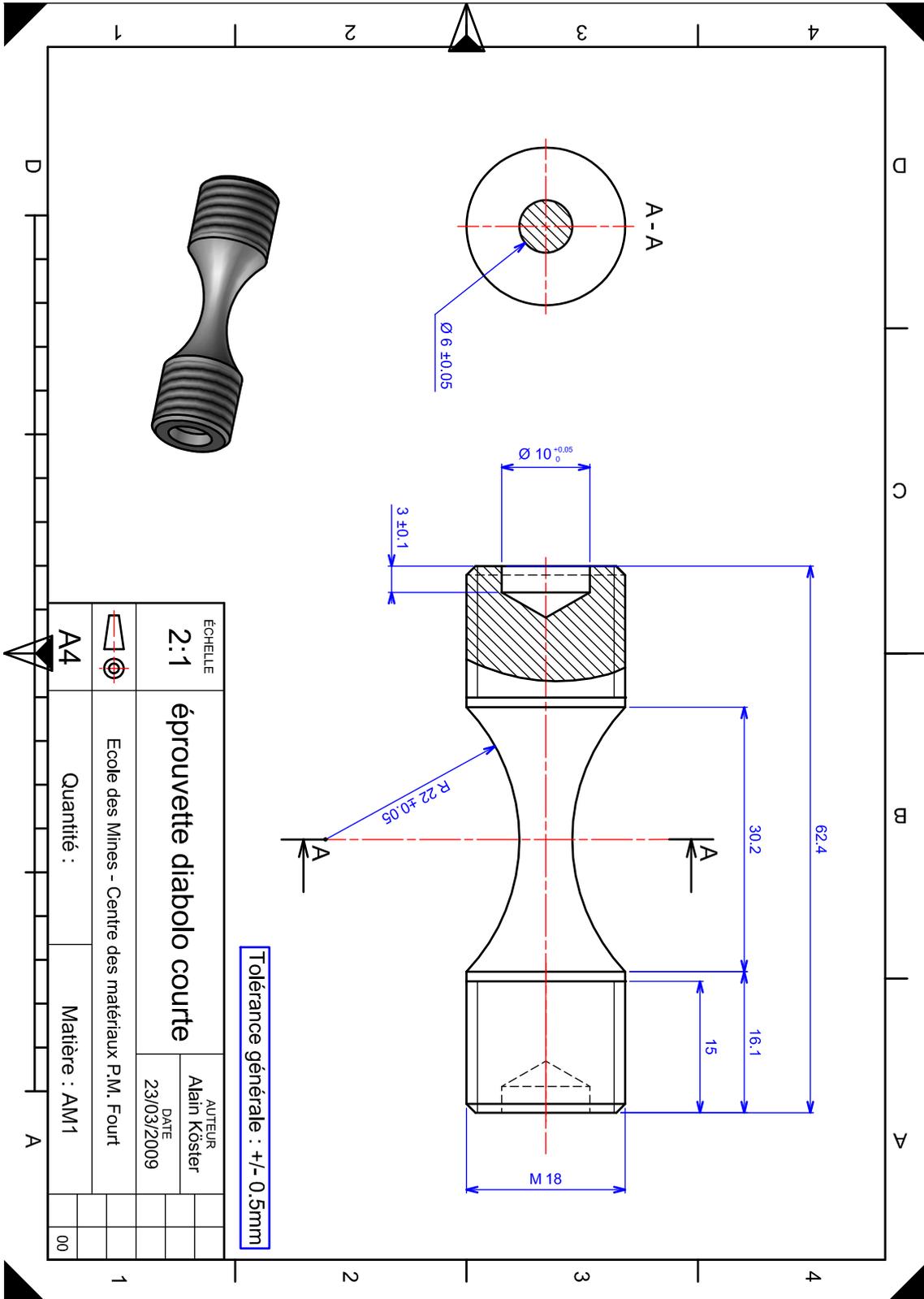


FIGURE A.1 – Plan des éprouvettes diablo standards

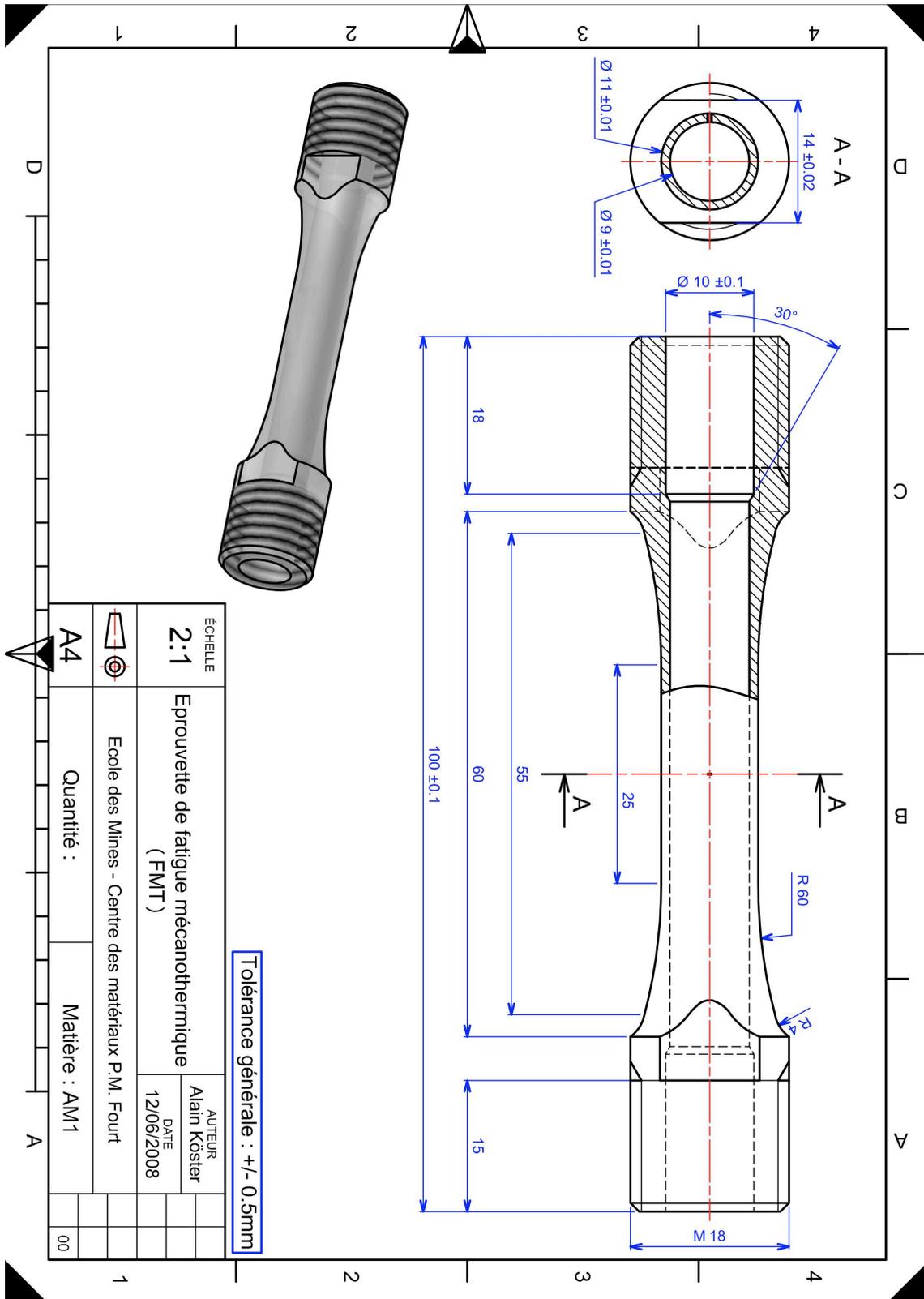
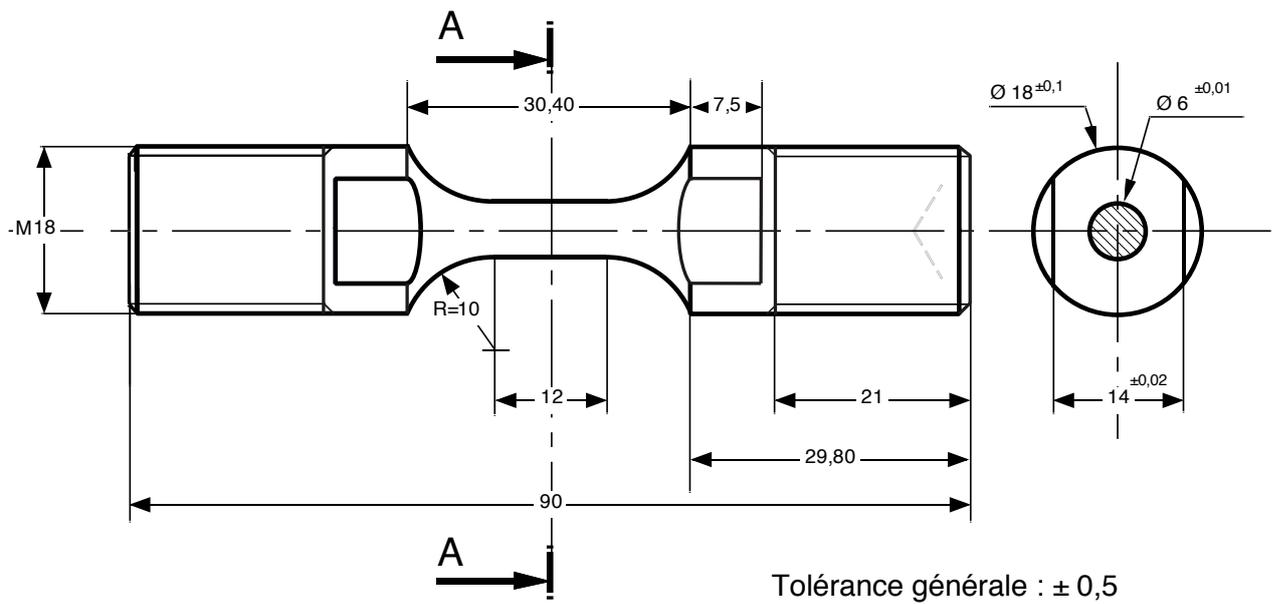


FIGURE A.2 – Plan des éprouvettes de fatigue mécano-thermique (FMT) standards



Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris ----- Centre des Matériaux		
Elément de :		
Eprouvette de fatigue oligocyclique isotherme (LCF)	CHT-MPM	Alain Köster
	Ech : 2	25/03/03
Qté :	Matière : AS7 G03	

FIGURE A.3 – Plan des éprouvettes LCF standards

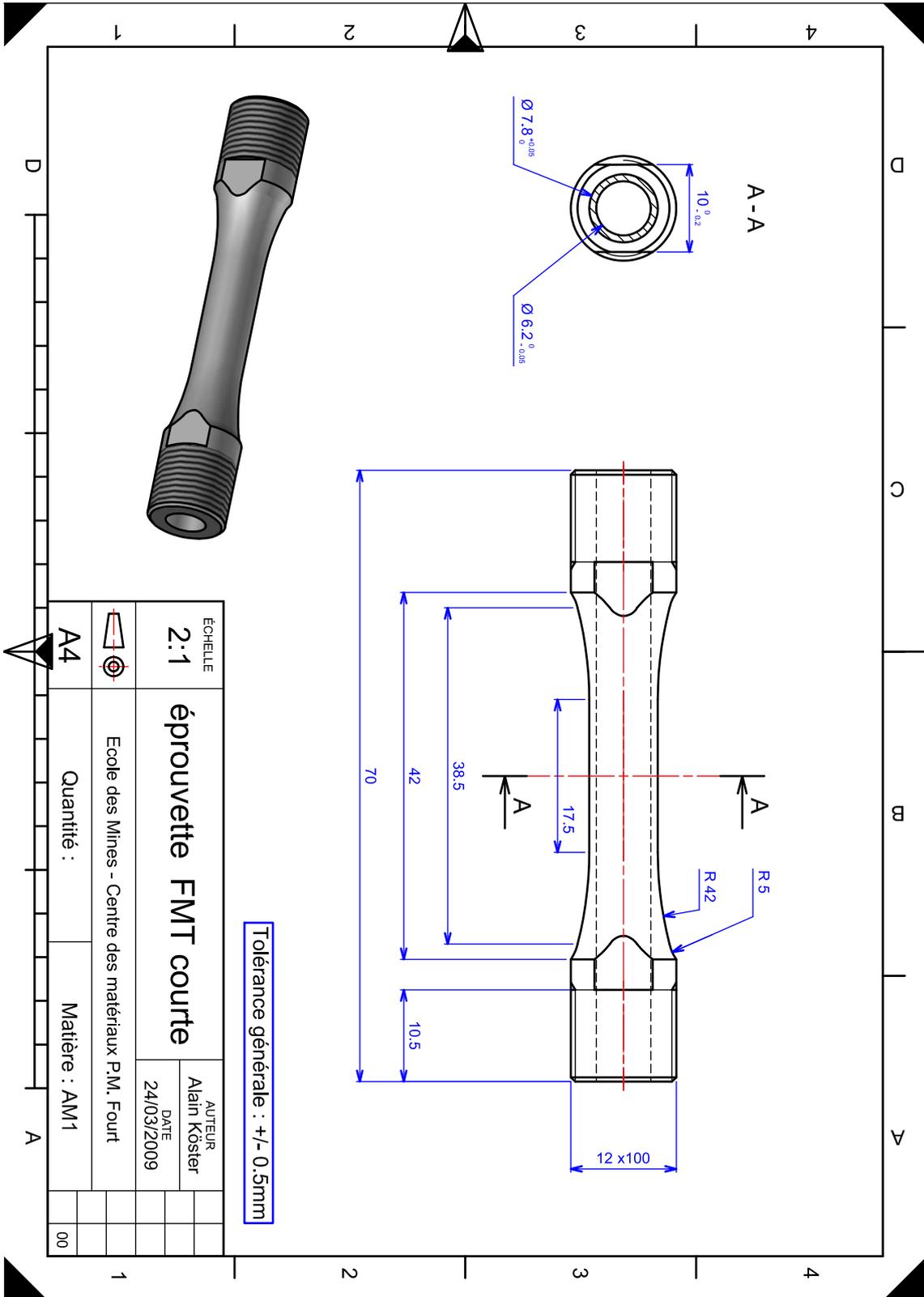


FIGURE A.4 – Plan des éprouvettes FMT courtes

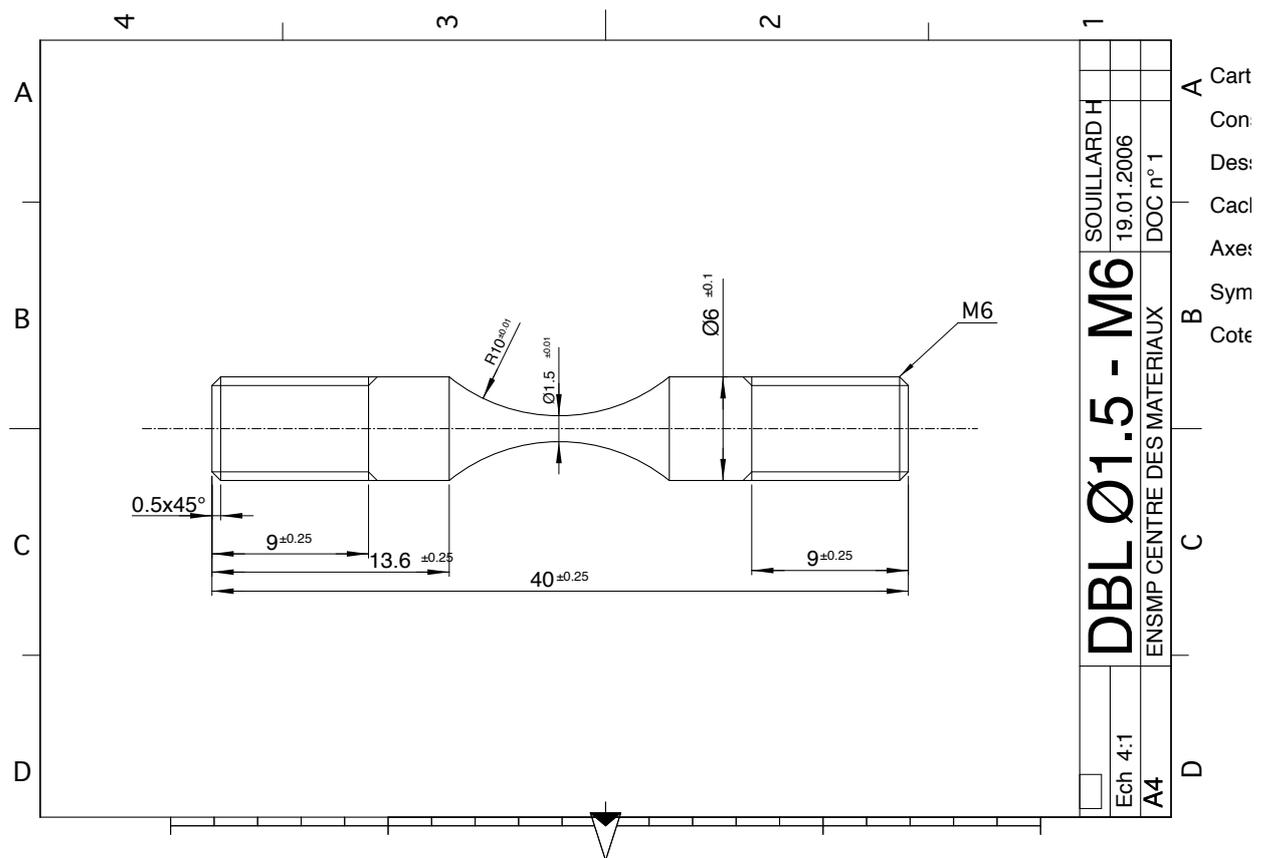


FIGURE A.5 – Plan des éprouvettes diablo miniatures

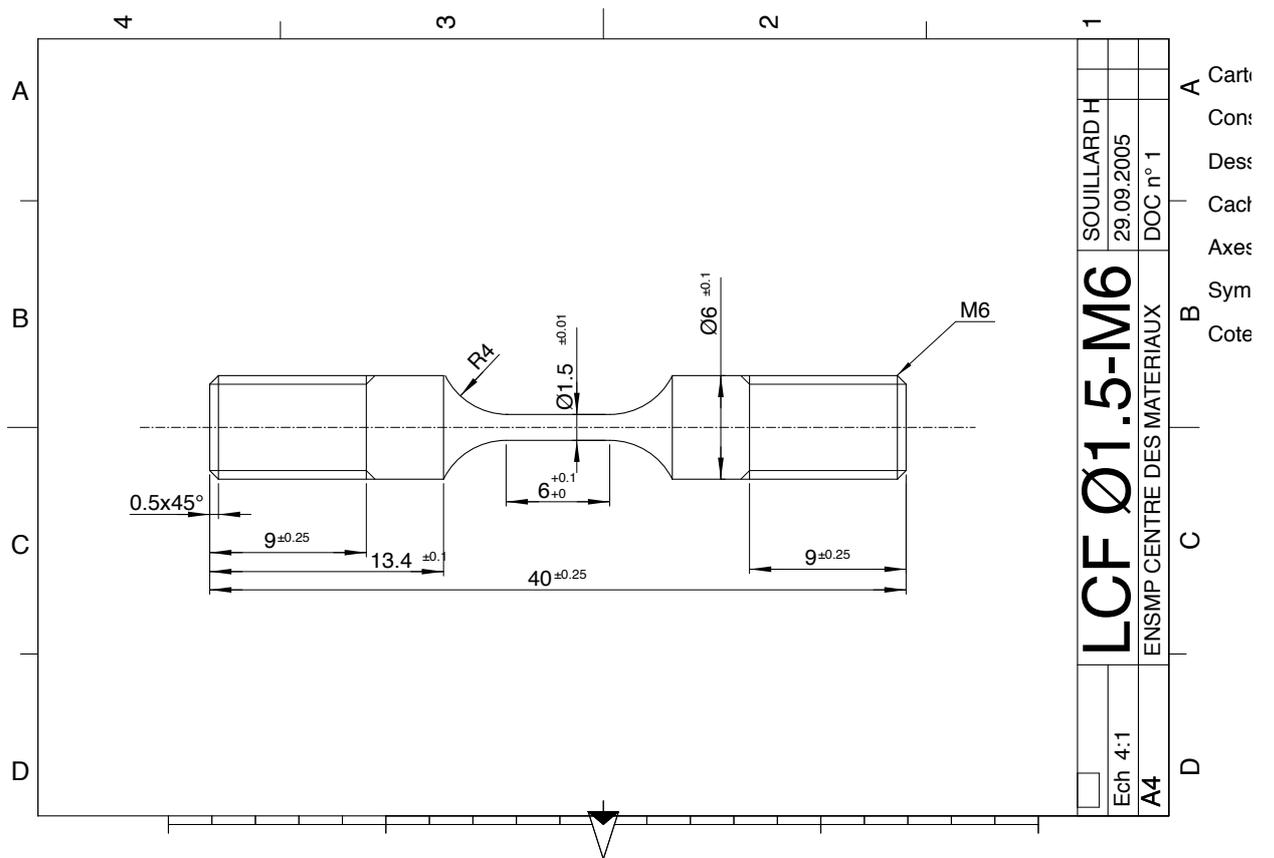


FIGURE A.6 – Plan des éprouvettes mini-LCF

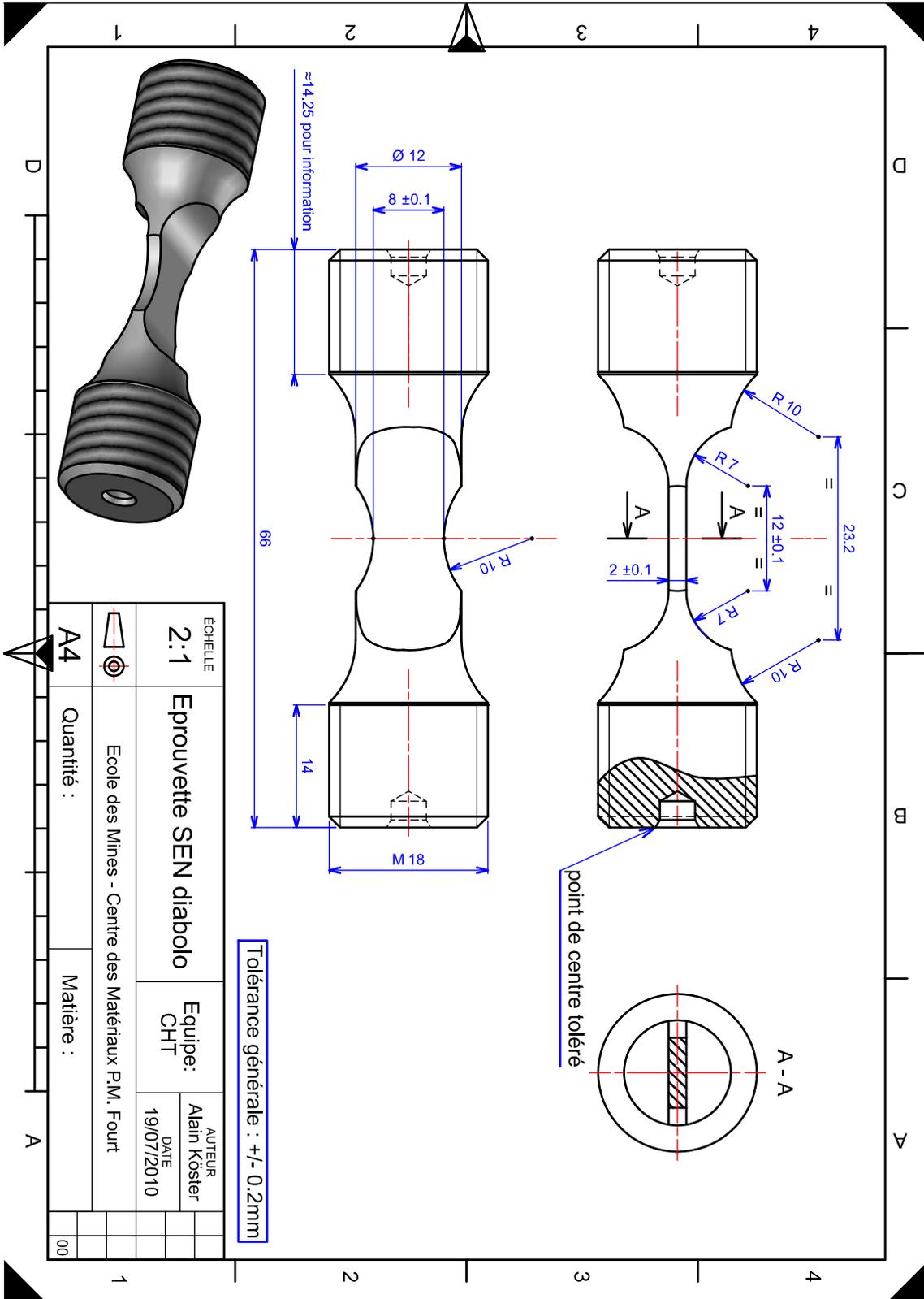


FIGURE A.7 – Plan des éprouvettes SEN modifiées

# Annexe B

## Les différentes microstructures observées

Nous présentons dans cette partie un album de photo non exhaustif des différentes microstructures observables et observées en coupe au microscope optique après attaque chimique du revêtement NiAlPt au cours de son vieillissement.

Les planches d'images sont données dans l'ordre suivant :

- essai (100/1100°C, 15 min), figure B.1 ;
- essai (100/1100°C, 50 min), figure B.2 ;
- essai (100/1150°C, 1h), figure B.3 ;
- essai (100/1150°C, 1h), système NiAlPt / AM1+Hf, figure B.4 ;
- essai (100/1175°C, 1h), figure B.5 ;
- essai (100/1100°C, 5 min), sous argon, figure B.6 ;
- essai isotherme à 1100°C, figure B.7 ;

50  $\mu\text{m}$

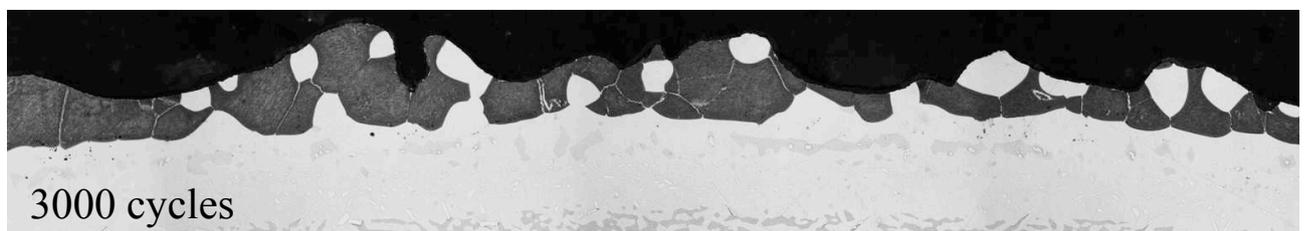
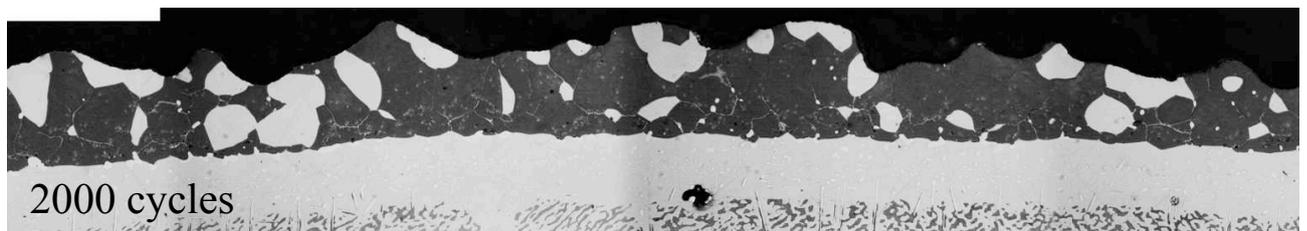
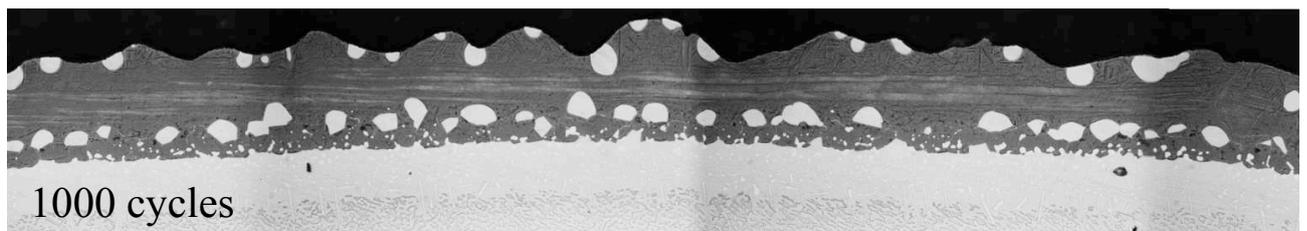
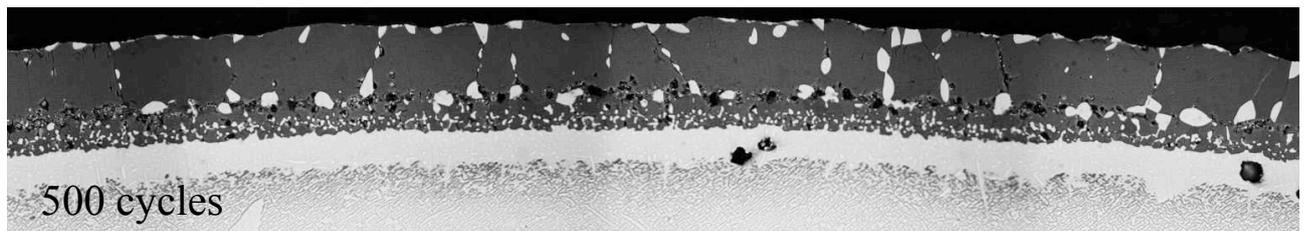
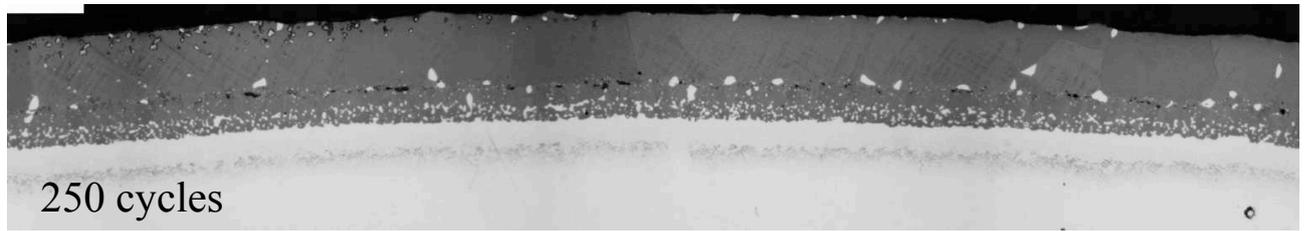


FIGURE B.1 – Evolution de la microstructure du revêtement au cours de l'essai (100/1100°C, 15 min)

50  $\mu\text{m}$

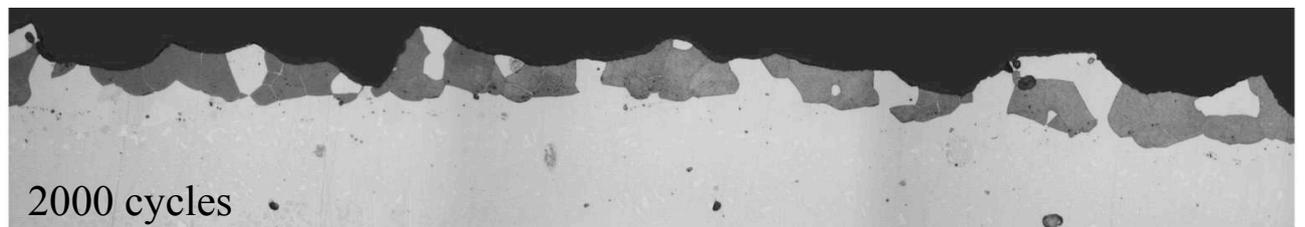
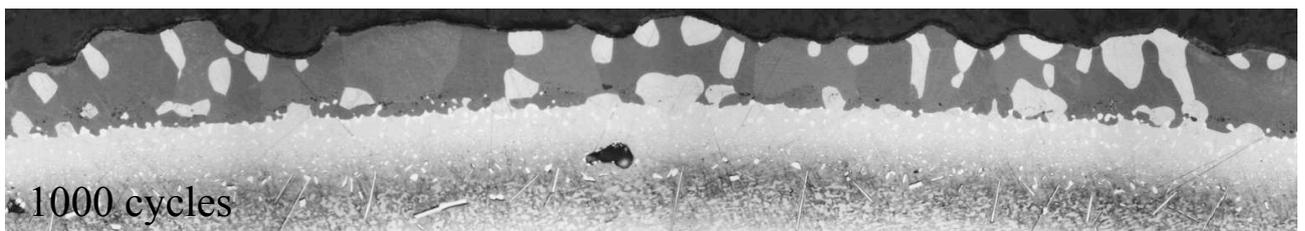
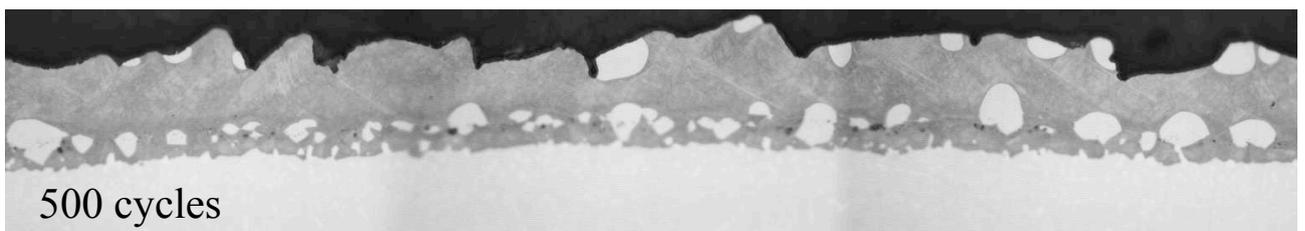
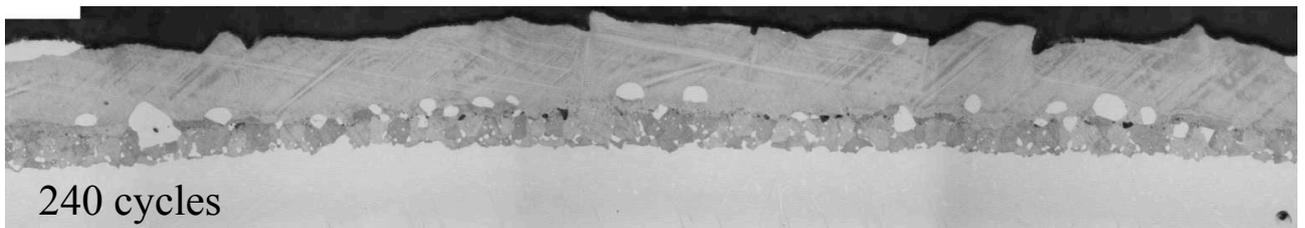
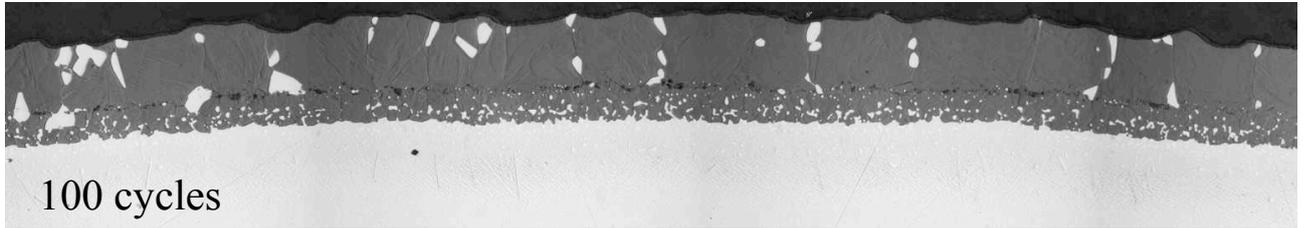


FIGURE B.2 – Evolution de la microstructure du revêtement au cours de l'essai (100/1100°C, 50 min)

50  $\mu\text{m}$

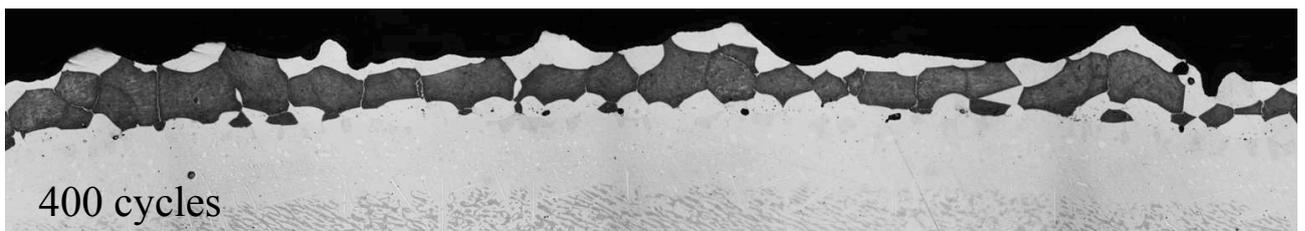
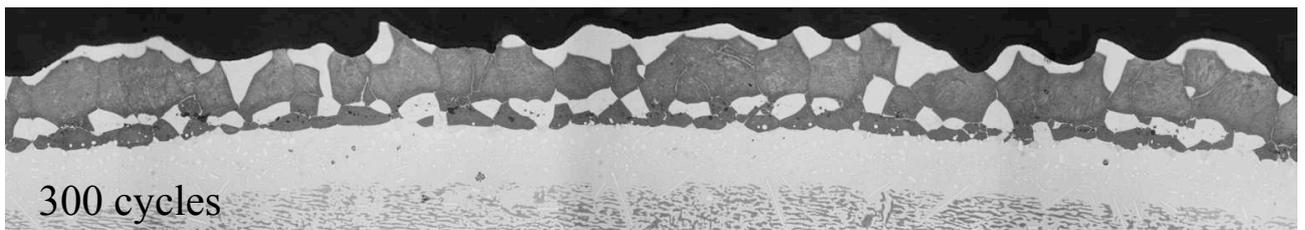
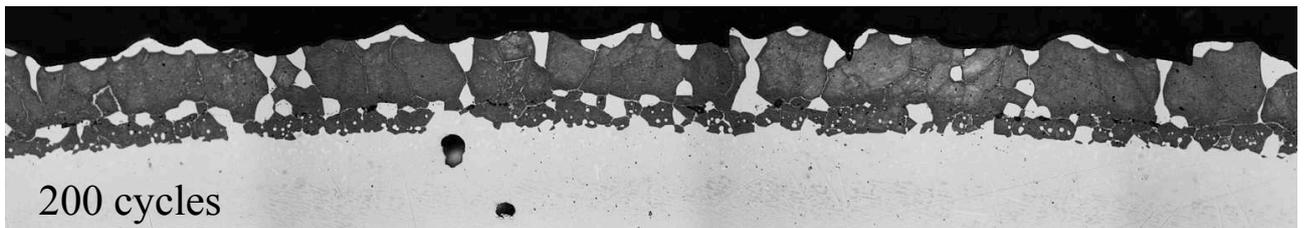
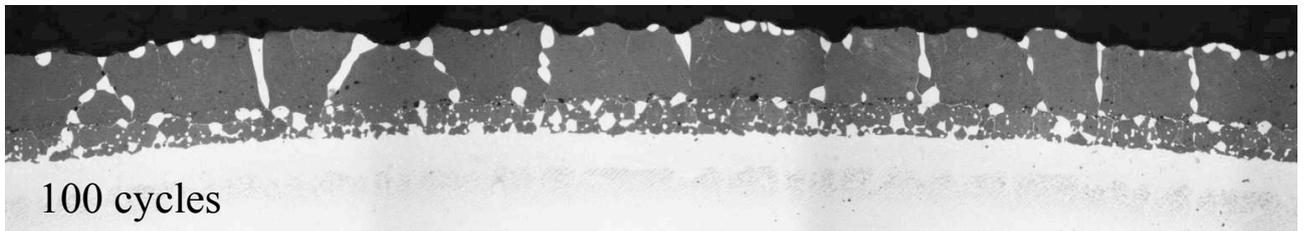


FIGURE B.3 – Evolution de la microstructure du revêtement au cours de l'essai (100/1150°C, 1h)

50  $\mu\text{m}$

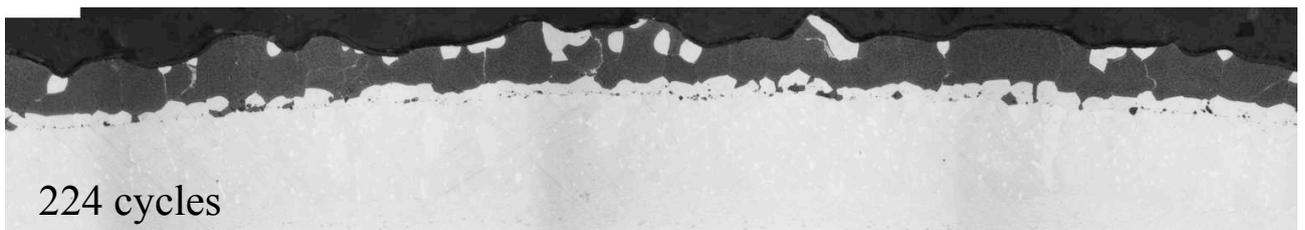
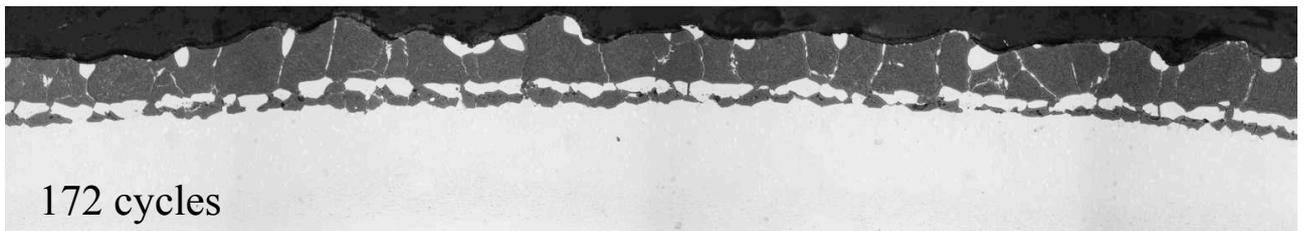
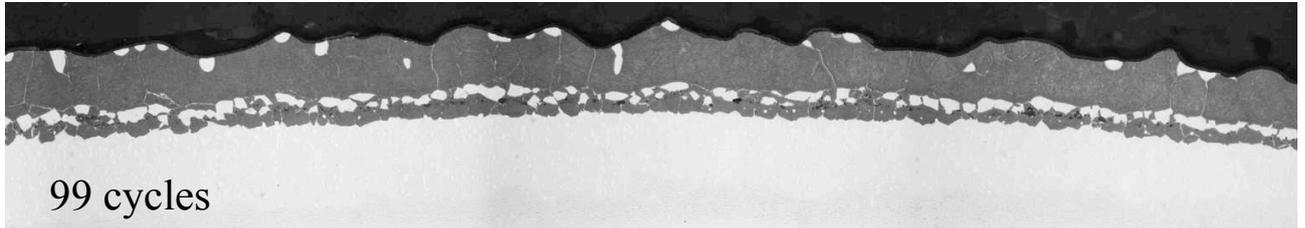


FIGURE B.4 – Evolution de la microstructure du revêtement au cours de l'essai (100/1150°C, 1h), système NiAlPt / AM1+Hf

50  $\mu\text{m}$

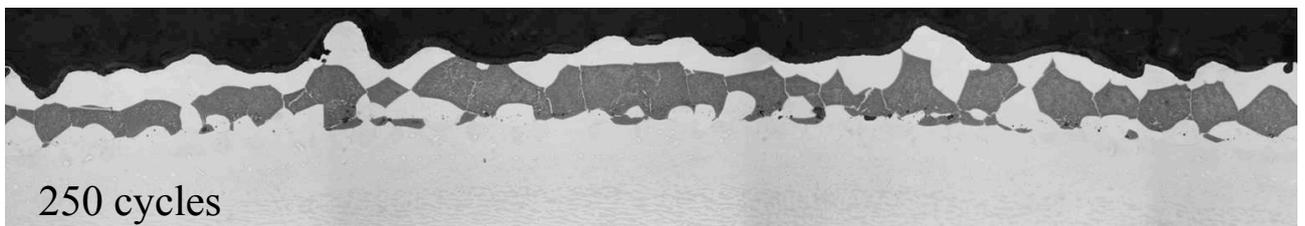
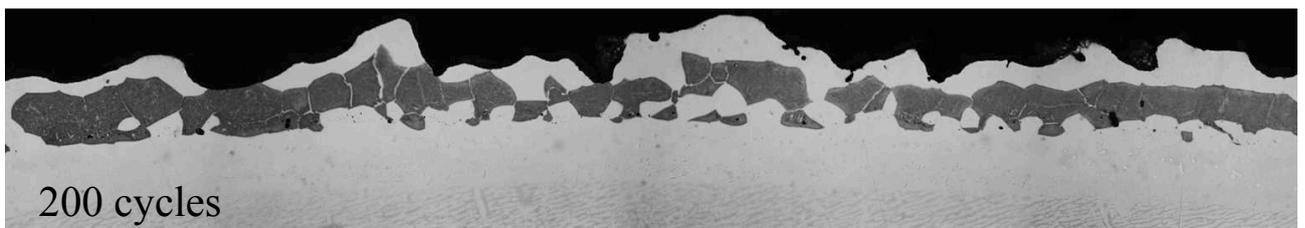
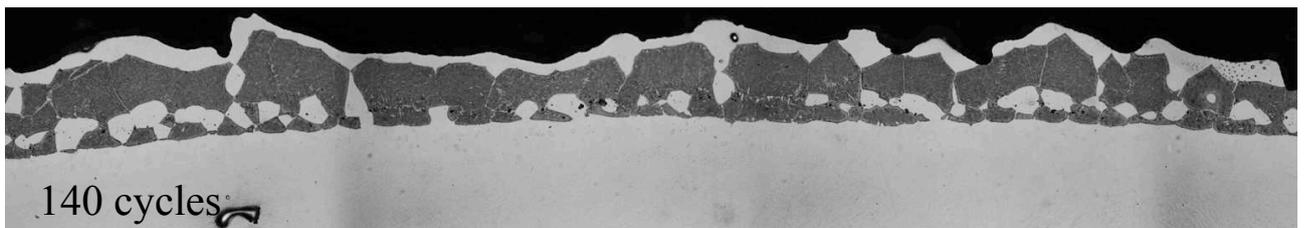
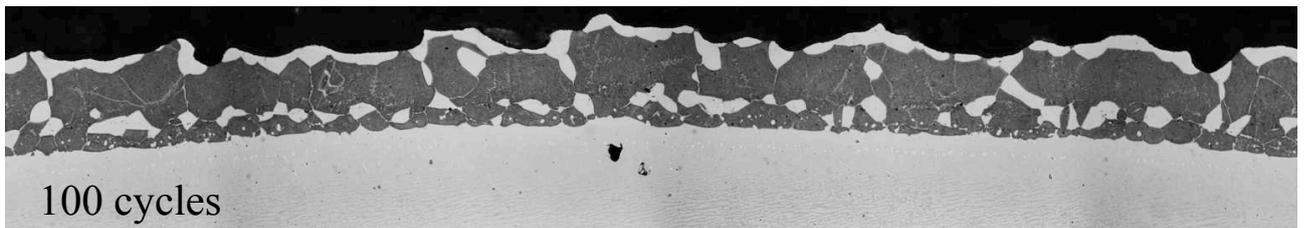
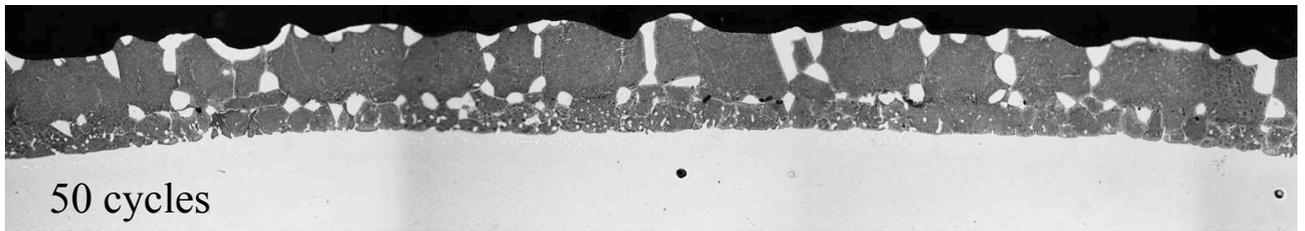


FIGURE B.5 – Evolution de la microstructure du revêtement au cours de l'essai (100/1175°C, 1h)

50  $\mu\text{m}$

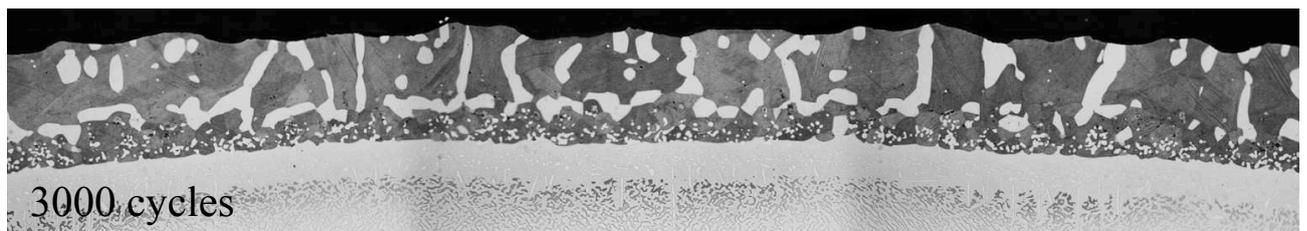
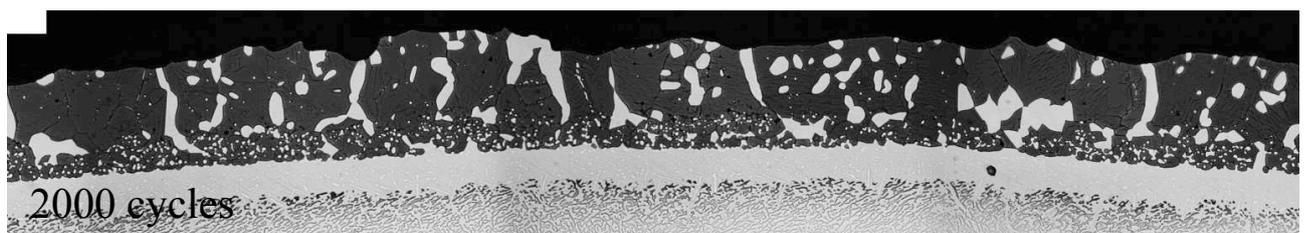
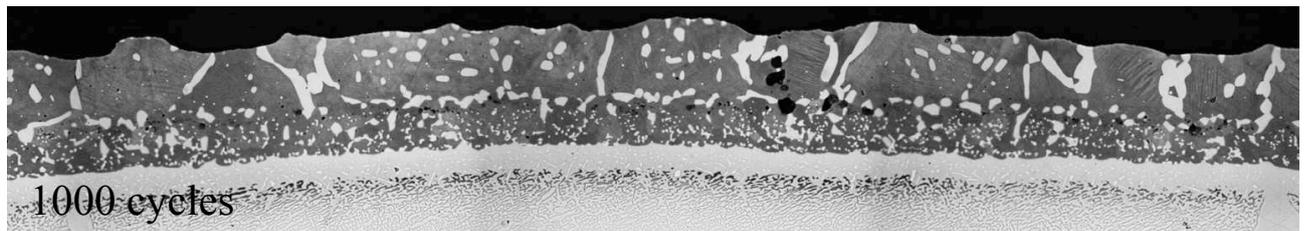
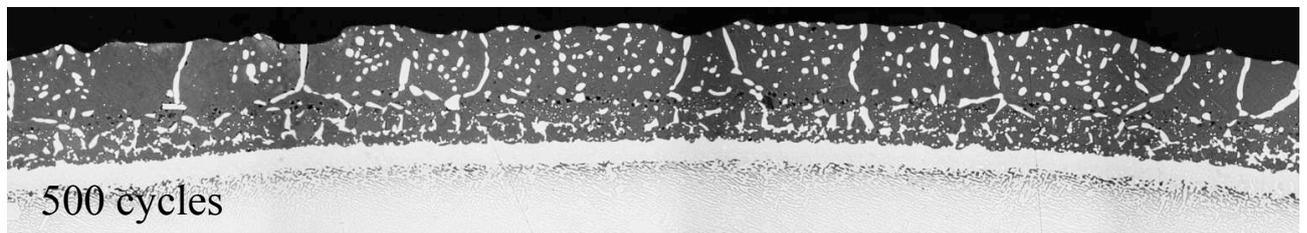


FIGURE B.6 – Evolution de la microstructure du revêtement au cours de l'essai (100/1100°C, 5 min). Essai sous argon.

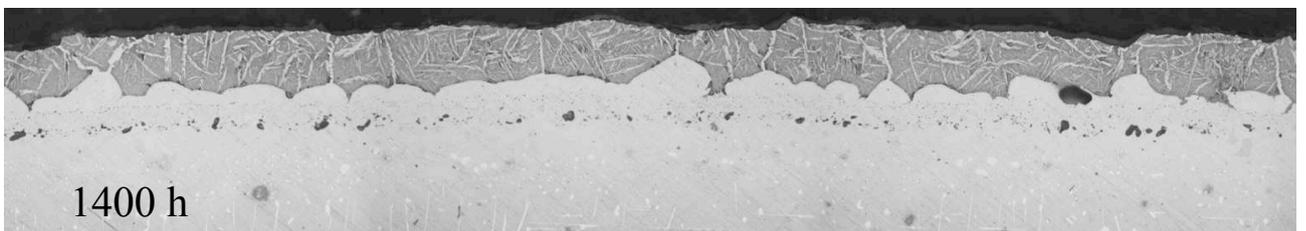
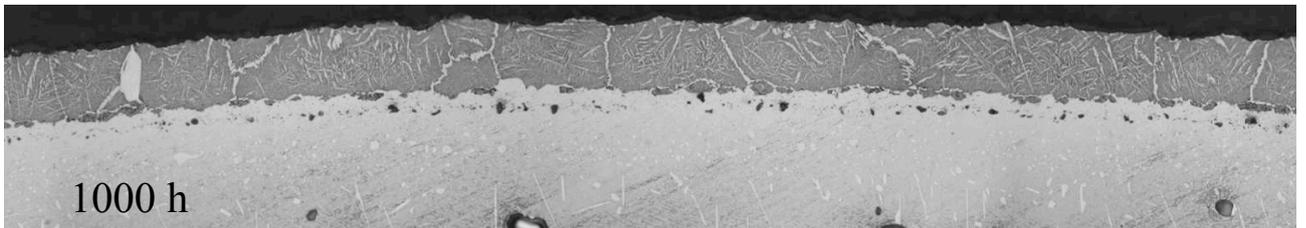
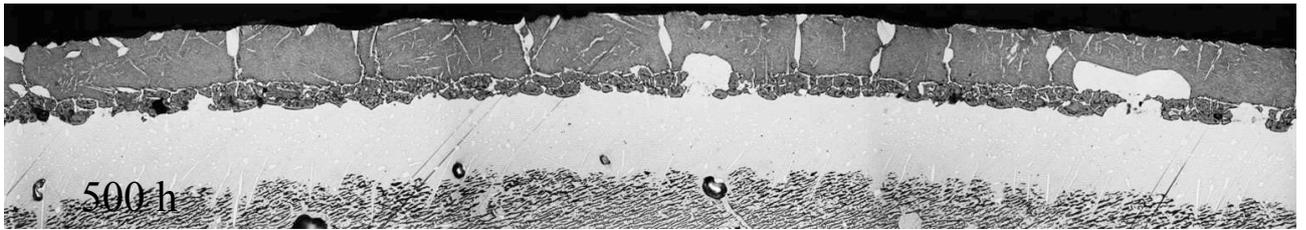
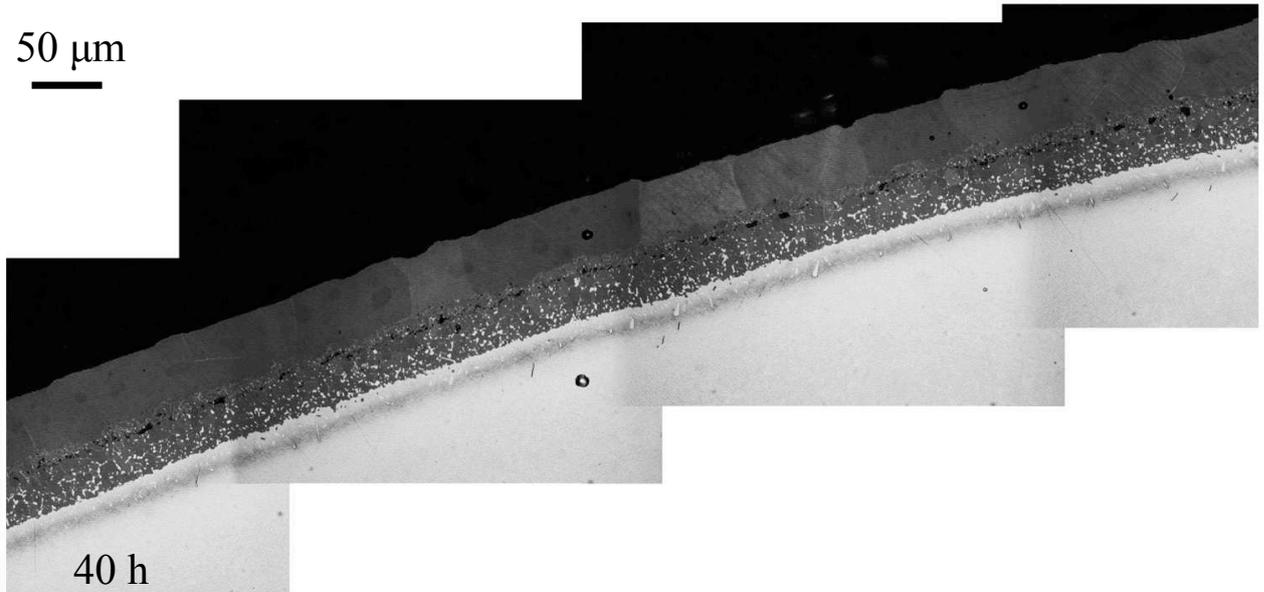


FIGURE B.7 – Evolution de la microstructure du revêtement au cours de l'essai isotherme à 1100°C

# Annexe C

## Correction des résultats obtenus sur éprouvettes miniatures

Au cours des essais thermo-mécaniques complémentaires réalisés, nous nous sommes aperçu en comparant les épaisseurs de la couche  $\beta$ -IDZ obtenues pour les éprouvettes standards (diamètre utile  $> 3$  mm) à celles obtenues pour les éprouvettes miniatures (diamètre utile  $< 1$  mm), que la cinétique de disparition de cette couche variait d'une géométrie à l'autre : la couche  $\beta$ -IDZ semble disparaître plus lentement pour les éprouvettes miniatures que pour les éprouvettes standards. Nous allons donc étudier dans cette partie l'influence de la géométrie des éprouvettes sur la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ.

### **Approche phénoménologique de l'impact de la géométrie sur la disparition de la couche $\beta$ -IDZ**

Nous avons déjà montré que la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ était liée à la diffusion des éléments d'alliage de la phase  $\beta$  vers le superalliage dans un premier temps, puis vers la phase  $\gamma'$  se transformant (couche  $\gamma'$ -IDZ). Aussi pouvons nous nous interroger sur l'influence de la géométrie des éprouvettes sur les flux de matière à l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ. Plus particulièrement, nous nous placerons dans la zone utile de l'éprouvette où cette dernière peut être assimilée à un cylindre de rayon  $R$  et de hauteur  $H$ . Nous cherchons donc l'influence de ce rayon  $R$  sur la diffusion dans l'éprouvette. La figure C.1 schématise l'influence de la modification du rayon de l'éprouvette sur les flux de matières à l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ.

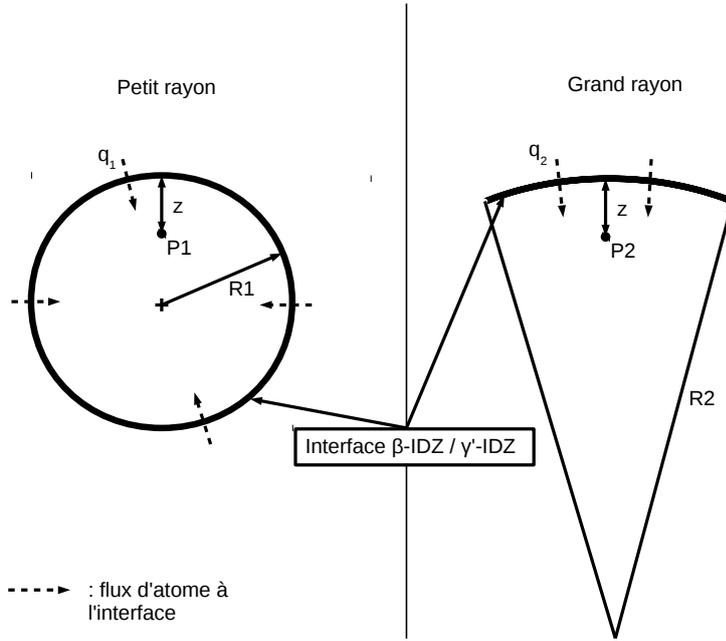


FIGURE C.1 – Influence du rayon de l'éprouvette sur l'orientation des flux matière dans l'éprouvette

Nous notons  $q$  le flux de matière à l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ. Nous nommons  $D_s$  le débit surfacique de matière transféré à l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ. Le débit est défini par la relation C.1 :

$$D_s = q * 2 * \pi * R * H \quad (C.1)$$

Nous pouvons considérer que le débit de matière ne dépend pas de la géométrie de l'éprouvette, c'est-à-dire que la quantité de matière transférée par unité de temps et de surface est la même d'une éprouvette à l'autre. Ceci est justifié dans notre cas par la présence des mêmes phases de part et d'autre de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ et par des conditions similaires pour la diffusion des éléments d'alliage. Ceci implique si  $R1 < R2$  :

$$D_s = q1 * 2 * \pi * R1 * H = q2 * 2 * \pi * R2 * H$$

⇓

$$q1 = \frac{D_s}{2 * \pi * R1 * H} > q2 = \frac{D_s}{2 * \pi * R2 * H}$$

Le flux de matière à travers l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ est d'autant plus élevé que le rayon de l'éprouvette diminue. Plaçons les points P1 et P2 tous deux à égale distance ( $z$ ) de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ, figure C.1. Pour une même durée à haute température, le point P1 verra plus d'atomes diffuser vers lui que pour le point P2. La concentration en élément au point P1 sera donc plus importante qu'au point P2.

## Simulation de l'influence de la géométrie sur les flux de matière dans les éprouvettes

Nous avons déjà montré précédemment que la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ était modélisable en utilisant une loi inspirée de la diffusion et rappelée équation C.2 :

$$(w - w_0) = -\sqrt{D_{eff} * t} \quad (C.2)$$

où  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effective contrôlant la cinétique de réduction de l'interface.

**Hypothèse simplificatrice** L'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ étant en mouvement, les équations à résoudre doivent l'être dans le repère mobile lié à l'interface, ce qui peut compliquer la résolution du problème. L'enjeu de ce paragraphe est de justifier l'approche adoptée ailleurs [115, 116] qui consiste à négliger le mouvement de l'interface et de résoudre les équations de diffusion en considérant l'interface comme étant immobile et fixée à sa position initiale. Lors du développement de leur modèle de migration d'interface, Nolfi et al. [115] ont montré que pour une interface plane, la cinétique de croissance ou de disparition contrôlée par la diffusion, en négligeant le mouvement de l'interface, était donnée par C.3 :

$$dw = -\Omega * D * (C_0 - C_\infty) * \frac{1}{2 * \sqrt{D * t}} \quad (C.3)$$

En intégrant cette équation, nous obtenons C.4 :

$$(w - w_0) = -\Omega * (C_0 - C_\infty) * \sqrt{D * t} \quad (C.4)$$

Nous constatons qu'en négligeant le mouvement de l'interface, l'évolution de l'interface est modélisée par une loi en  $\sqrt{t}$ , dont la formulation est la même que celle obtenue empiriquement sur nos essais. Ceci est une première justification de l'utilisation de l'hypothèse d'interface fixe utilisée dans notre cas. Une justification plus physique peut aussi être formulée en comparant les distances de diffusion des éléments et la distance caractéristique sur laquelle l'interface évolue. Les éléments diffusent rapidement du côté superalliage sur une distance caractéristique de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  (figure 3.3), alors que la distance caractéristique d'évolution de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ est de 30  $\mu\text{m}$  environ (épaisseur maximale de la couche  $\beta$ -IDZ obtenue après homogénéisation). Tout ceci indique que la diffusion des éléments autour de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ est plus rapide que le mouvement de cette dernière, ce qui permet de négliger le mouvement de l'interface dans les équations. Nous allons à présent nous intéresser plus particulièrement à la diffusion des éléments d'alliage dans le revêtement.

**Etude de la diffusion des éléments d'alliage dans le revêtement** La disparition de la couche  $\beta$ -IDZ implique la diffusion de nombreux éléments différents, ne diffusant pas tous dans la même direction ni avec la même vitesse. Certains de ces éléments sont plus ou moins miscibles dans les phases  $\beta$  et  $\gamma'$ , ce qui peut occasionner des profils de concentration plus ou moins complexes. Enfin, certains d'entre eux vont ségréger aux interfaces ou s'accumuler sous forme de petits précipités et ainsi compliquer les phénomènes de diffusion à l'interface. La seule matérialisation des ces flux d'atomes que nous ayons est l'évolution

de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ et le fait qu'elle soit contrôlée par la transformation de phase  $\beta$ -IDZ  $\rightarrow$   $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. L'autre implication du modèle introduit par Nolfi et al. [115] est que ce sont les gradients de composition de part et d'autre de l'interface en mouvement qui contrôlent le déplacement de celle-ci. Or pour la plupart des éléments présents, la détermination de ces gradients est impossible car intervenant sur une distance en dessous de la résolution spatiale des outils d'analyses chimiques communément employés (EDS au MEB ou microsonde). Ceci n'est toutefois pas vrai pour le platine, dont le profil de diffusion dans le superalliage ou la phase  $\gamma'$  transformée présente une variation nette. La figure C.2 présente l'évolution de la composition du revêtement pour différents éléments en fonction de la profondeur analysée.

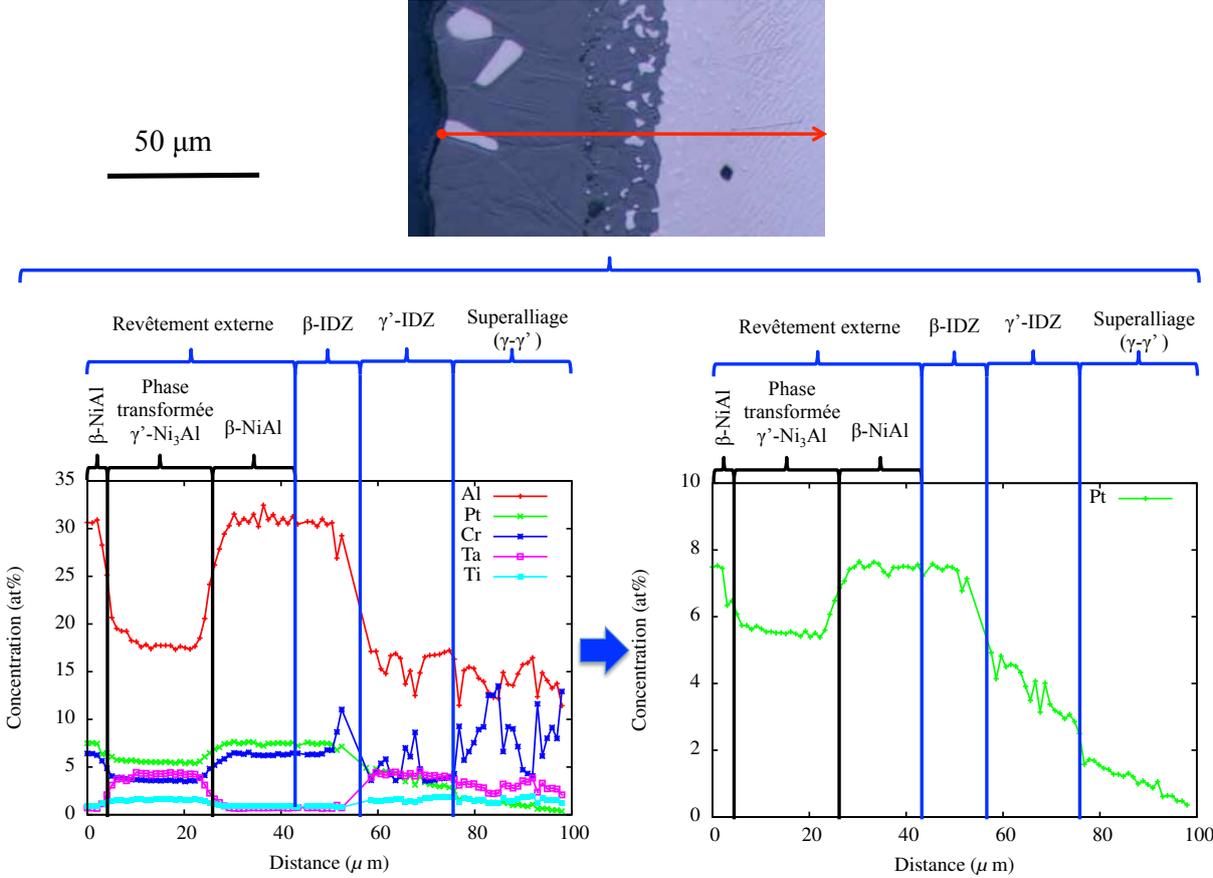


FIGURE C.2 – Profils de composition du revêtement (100 cycles, (100/1150°C, 1 h))

La concentration en platine est constante dans la phase  $\beta$  du revêtement externe et la couche  $\beta$ -IDZ. Dans la phase  $\gamma'$ -IDZ ainsi que dans le superalliage, sa concentration diminue en suivant un profil caractéristique des lois de diffusion. Ce profil de composition peut être modélisé à l'aide du problème de diffusion suivant : on étudie la diffusion dans un milieu semi-infini du platine dont la concentration est fixée à  $C_0$  sur l'interface  $\beta / \gamma'$ . La figure C.3 schématise le problème de diffusion à résoudre.

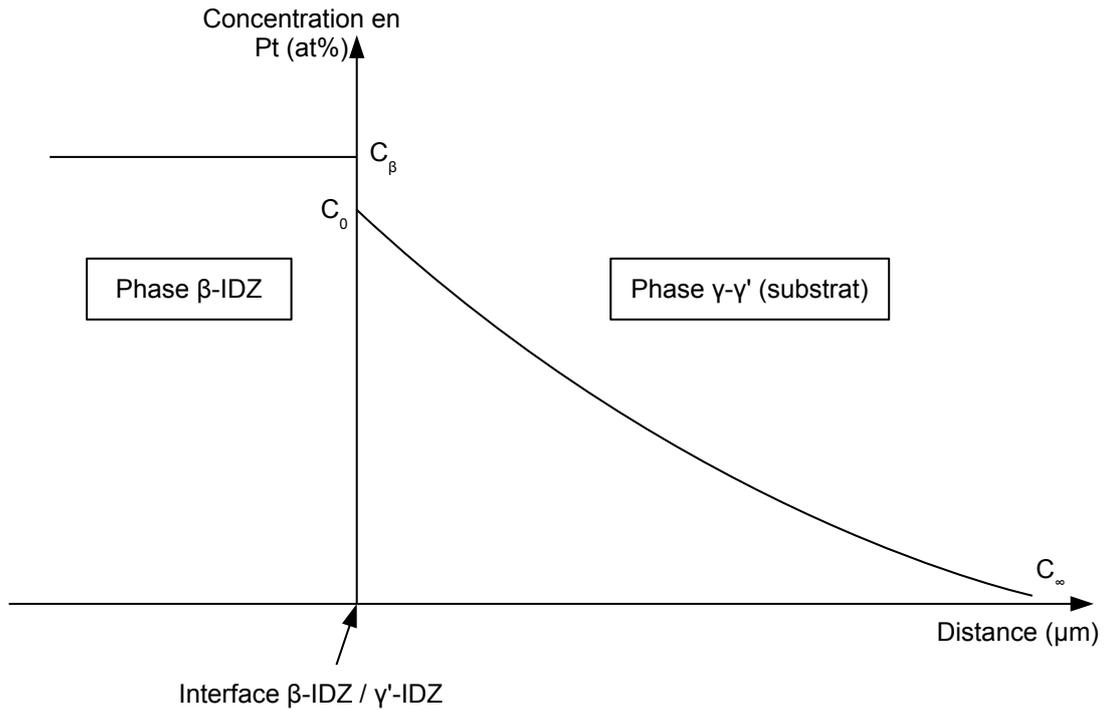


FIGURE C.3 – Schématisation du problème de diffusion à résoudre

La solution analytique à ce problème dans le cas d'un front plan est donnée par l'équation C.5 [115] :

$$C(X, t) - C_\infty = (C_0 - C_\infty) * \operatorname{erfc} \left( \frac{X}{2 * \sqrt{D_{\gamma'}^{Pt} * t}} \right) \quad (\text{C.5})$$

où  $D_{\gamma'}^{Pt}$  est le coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\gamma'$  transformée,  $C_0$  est la concentration en platine à l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$  et  $C_\infty$  est la composition en platine du substrat (nulle ici). Il est utile de rappeler les hypothèses sous-jacentes à l'utilisation de cette solution :

- le coefficient  $D_{\gamma'}^{Pt}$  est considéré comme indépendant de la composition en éléments d'alliage. De plus, le profil de concentration en platine ne semblant pas affecté par la transition  $\gamma' \rightarrow$  substrat ( $\gamma + \gamma'$ ), nous considérerons que  $D_{\gamma'}^{Pt}$  reste le même que l'on soit dans la phase  $\gamma'$  ou dans la phase ( $\gamma + \gamma'$ ) du superalliage ;
- ce modèle est résolu dans l'hypothèse d'un front plan. La solution présentée précédemment sera considérée comme applicable pour les échantillons ayant des diamètres  $> 3$  mm afin de pouvoir négliger l'influence du rayon de courbure de l'interface sur le résultat ;
- le mouvement de l'interface est négligé dans ce modèle.

En ajustant la valeur  $D_{\gamma'}^{Pt}$  pour que la différence entre la réponse du modèle C.5 et les profils de composition en platine obtenus sur les différents échantillons étudiés soit minimale, nous obtenons l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\gamma'$  ( $D_{\gamma'}^{Pt}$ ) pour les différents cycles thermo-mécaniques testés, table C.

Essais	$D_{\gamma'}^{Pt}$ ( $\times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
(100/1100°C, 5 min)	5.85
(100/1100°C, 15 min)	4.04
(100/1100°C, 1 h)	3.62
(100/1150°C, 1 h)	7.60
(100/1175°C, 1 h)	13.47
(100/1100°C, 5 min, 30 MPa)	10.34
(100/1100°C, 5 min, 60 MPa)	13.37
(100/1100°C, 5 min, -30 MPa)	7.06

TABLE C.1 – Coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\gamma'$  pour les différents essais réalisés

Nous constatons que  $D_{\gamma'}^{Pt}$  est d'autant plus important que la fréquence, la température et la contrainte appliquée au substrat sont élevées. La figure C.4 présente l'évolution du coefficient de diffusion de différents éléments, dont le platine, dans la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al en fonction de la température, obtenus par Minamino et al. [117].

Nous constatons que les valeurs que nous obtenons table C sont bien dans l'ordre de grandeurs des valeurs obtenues pour le platine figure C.4. Nous allons à présent étudier le lien existant entre le profil de composition en Pt du revêtement et la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ.

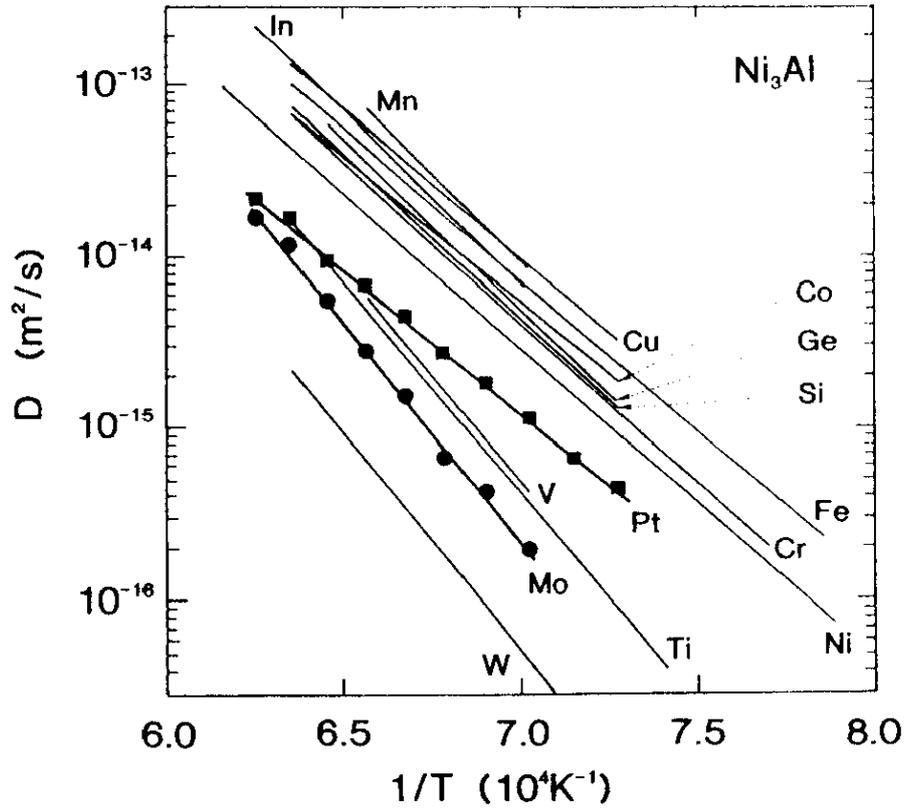


FIGURE C.4 – Evolution du coefficient de diffusion de différents éléments en fonction de la température dans la phase  $\gamma'$  [117]

### Lien entre concentration en platine et cinétique de disparition de la couche $\beta$ -IDZ

Comme tous les éléments présents dans le revêtement, le platine est soumis à la première loi de Fick, qui implique la conservation de la matière, et plus particulièrement l'égalité des flux de matière à l'interface  $\beta / \gamma'$  de l'IDZ. Dans la phase  $\beta$ , si on suppose la composition en Pt constante, le flux de platine rejeté entre  $t$  et  $t+\delta t$  par le mouvement de l'interface est proportionnel à la variation d'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ :  $\delta w = [w(t+\delta t) - w(t)] * \delta t$ . D'autre part, le flux de platine dans la phase  $\gamma'$  transformée est donné par la première loi de Fick et est donc proportionnel au gradient de composition du Pt à l'interface. En écrivant l'égalité des flux à l'interface, nous obtenons l'équation C.6 :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \alpha * grad(C) \quad (C.6)$$

où  $\alpha$  est un coefficient de proportionnalité et  $C$  la concentration en Pt du côté  $\gamma'$  de l'interface. En intégrant C.6 nous obtenons l'équation C.7 :

$$(w - w_0) = \alpha * \int_0^t grad[C(R, D_{\gamma'}^{Pt}, u)] du \quad (C.7)$$

où  $w$  est l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ à l'instant  $t$ ,  $w_0$  est l'épaisseur initiale de la couche  $\beta$ -IDZ,  $grad[C(R, D_{\gamma'}^{Pt}, t)]$  est le gradient de concentration à l'interface suivant un

rayon de l'éprouvette. Il est important de noter ici que l'équation C.6 traduit la modification du profil du platine du côté  $\gamma'$ -IDZ du fait du flux d'atomes de platine généré par le mouvement de l'interface. Le platine est bien utilisé ici comme un traceur chimique. Le profil de concentration dépend du temps, du rayon R de l'éprouvette considérée, et du coefficient de diffusion  $D_{\gamma'}^{Pt}$  qui ne dépend que des conditions expérimentales appliquées lors de l'essai (température maximale du cycle thermique, contraintes externes imposées...). En combinant les équations C.2 et C.7, nous obtenons C.8 :

$$(w - w_0) = \alpha * \int_0^t grad[C(R, D_{\gamma'}^{Pt}, u)]du = -\sqrt{D_{eff} * t} \quad (C.8)$$

où  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion efficace contrôlant la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ. Cette écriture fonctionne pour les éprouvettes standards pour lesquelles l'influence du rayon est négligeable sur les mouvements de l'interface (le terme  $\alpha * \int_0^t grad[C(R, D_{\gamma'}^{Pt}, u)]du$  est indépendant de R). Par contre, pour prendre en compte l'influence du rayon, l'équation C.8 doit être modifiée :

$$(w - w_0) = \alpha * \int_0^t grad[C(R, D_{\gamma'}^{Pt}, u)]du = -\beta(R, D_{\gamma'}^{Pt}, t) * \sqrt{D_{eff} * t} \quad (C.9)$$

où  $0 < \beta(R, D_{\gamma'}^{Pt}, t) < 1$  est une variable de correction, dépendante du rayon de l'éprouvette, qui permet de prendre en compte le ralentissement de la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ lorsque le rayon diminue. Nous verrons par la suite comment obtenir ce coefficient de correction. Intéressons nous d'abord à l'impact d'une modification du rayon de l'éprouvette sur le profil de composition du Pt.

### Influence du rayon de l'éprouvette sur le profil de composition en platine du revêtement

Pour étudier l'influence du rayon de l'éprouvette sur le profil de composition du Pt dans le revêtement, nous allons utiliser une simulation par élément fini afin de résoudre le problème de diffusion. L'éprouvette est modélisée par un cylindre de rayon R et de hauteur Z. Le champ de concentration est considéré comme étant indépendant de Z et un calcul axisymétrique est réalisé. Le matériau est considéré comme étant homogène et le coefficient de diffusion introduit pour résoudre l'équation de diffusion est considéré comme étant indépendant des variations de concentration dans l'éprouvette et de sa géométrie. La figure C.5 présente de façon schématique la géométrie utilisée.

La géométrie se réduit donc à un rectangle de longueur (R) et d'épaisseur (z). Les conditions aux limites de ce calcul axisymétrique sont :

- concentration en Pt fixée à  $C_0=6$  at% pour  $x=R$ ;
- flux de matière nuls sur les côtés  $Z=0$  et  $Z=z$ .

L'équation de diffusion à résoudre en coordonnées cylindriques est C.10 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\gamma'}^{Pt} * \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} * \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (C.10)$$

Un coefficient de diffusion du platine dans le substrat est fixé arbitrairement à  $10^{-16}$   $m^2.s^{-1}$ . La simulation est conduite avec le logiciel éléments finis Zébulon, pour trois rayons

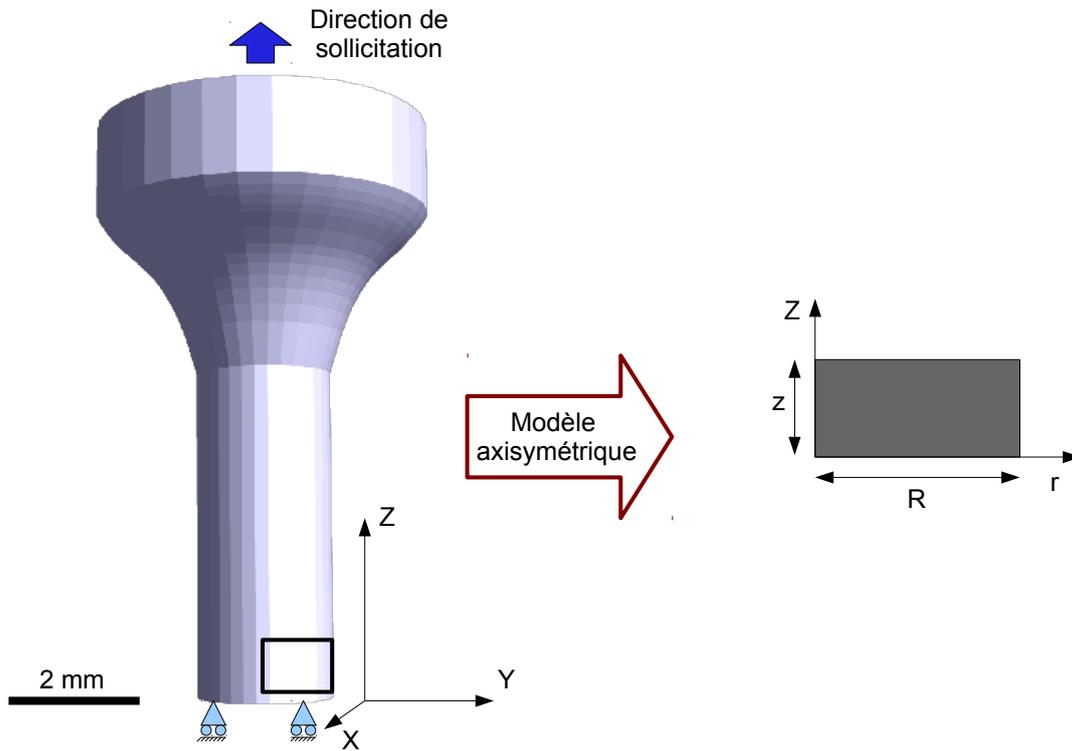


FIGURE C.5 – Modélisation axisymétrique de l'éprouvette mini-LCF

d'éprouvettes différents (0.75, 3 et 11 mm). Les profils de concentration calculés de manière isotherme à 1100°C après 83 heures, équivalent au temps cumulé à haute température au cours de 1000 cycles de 5 min, sont présentés figure C.6.

Nous constatons que le rayon de l'éprouvette a un impact sur l'évolution du profil de concentration en Pt dans le revêtement : pour le même temps passé à haute température, le profil de concentration s'adoucit d'autant plus que le rayon diminue, c'est-à-dire qu'à une même distance  $x$  de la surface, la concentration en Pt est d'autant plus élevée que le rayon est faible.

Nous mettons en évidence le même effet sur des profils expérimentaux présentés figure C.7.

Si nous analysons à présent le résultat en terme de gradient de concentration à l'interface, le gradient est d'autant plus fort que le rayon est grand, ce qui explique en partie nos résultats expérimentaux : plus le gradient est fort, plus la diffusion à l'interface est importante (flux d'atomes élevé), et plus la vitesse de l'interface est élevée, ce qui explique les différences entre éprouvettes miniatures et standards. Maintenant que nous avons mis en évidence numériquement et expérimentalement l'influence du rayon sur le profil de concentration du platine, nous allons tenter d'obtenir le coefficient de correction introduit équation C.8.

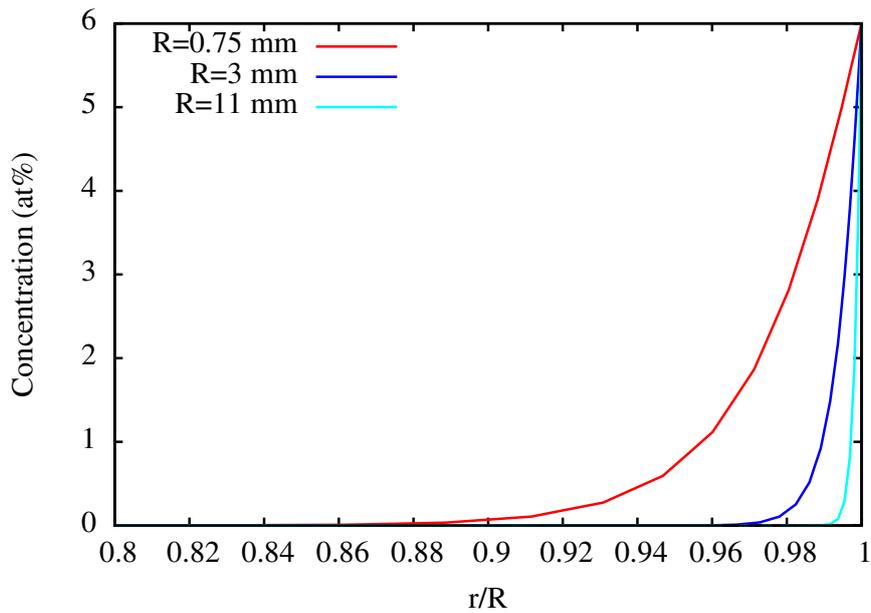


FIGURE C.6 – Influence du rayon de l'éprouvette sur le profil de concentration du Pt dans la section de l'éprouvette après 83 heures isothermes passées à 1100°C

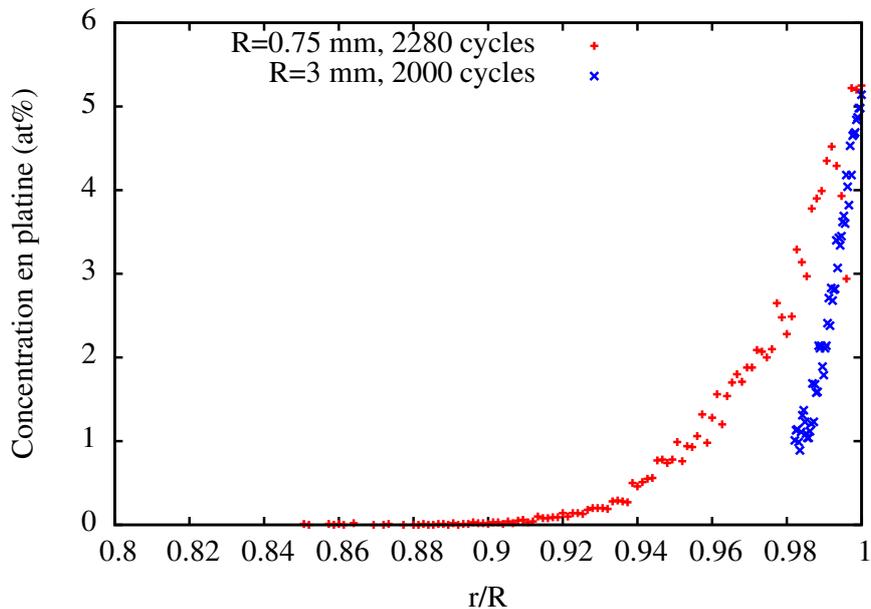


FIGURE C.7 – Influence du rayon de l'éprouvette sur les profils expérimentaux du Pt dans la section d'une éprouvette miniature pour 2280 cycles (100/1100°C, 5min, 30MPa) et dans une éprouvette standard pour 2000 cycles (100/1100°C, 5min, 30MPa)

#### Etude du coefficient de correction $\beta(\mathbf{R}, D_{\gamma'}^{Pt}, t)$

Dans cette partie, nous développons un modèle analytique permettant de calculer la solution de l'équation C.10, afin de pouvoir obtenir l'évolution du coefficient de correction

quel que soit le rayon de l'éprouvette, le temps ou la valeur de  $D_{\gamma'}^{Pt}$ . En effet au cours des essais réalisés, des mini-LCF ont été utilisées (rayon utile constant) mais aussi des mini-diabolos dont le rayon varie tout le long de son axe de révolution, et cela pour des temps cumulés à haute température différents. Nous allons donc chercher la solution analytique à l'équation C.10 en imposant les conditions limites suivantes :

$$C(r = 0, \forall t) = (\text{valeur finie}); C(r = R, \forall t) = C_0 \quad (\text{C.11})$$

et la condition initiale :

$$C(r < R, t = 0) = 0; \quad (\text{C.12})$$

Nous effectuons ici une analyse isotherme et les coefficients de diffusion utilisés sont considérés comme étant indépendants des variations de concentration. En nous inspirant des travaux réalisés dans [118], la solution analytique est donnée par l'équation C.13 :

$$C(r, t) = \sum_{i=0}^{\infty} \left[ A_i * J_0 \left( \frac{r * s_i}{R} \right) * \exp \left( -\frac{s_i^2}{R^2} * D_{\gamma'}^{Pt} * t \right) \right] \quad (\text{C.13})$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel de première espèce à l'ordre 0 et où les  $s_i$  et  $A_i$  sont obtenus par les équations C.14 et C.15 respectivement.

$$J_0(s_i) = 0 \quad (\text{C.14})$$

$$A_i = \frac{C_0 * \int_0^R J_0 \left( \frac{r * s_i}{R} \right) * r * dr}{\int_0^R [J_0 \left( \frac{r * s_i}{R} \right)]^2 * r * dr} \quad (\text{C.15})$$

En utilisant le logiciel de calcul Matlab, nous résolvons cette équation pour différentes conditions représentatives des essais. Nous comparons figure C.8 les profils de concentration obtenus avec le code éléments finis Zébulon et ceux obtenus de manière analytique avec Matlab.

Nous constatons que l'écart entre les deux méthodes de résolution du problème est très faible, ce qui valide l'utilisation de la version analytique. Cette solution présente l'avantage de pouvoir paramétrer le problème simplement et de le résoudre pour tout  $R$ ,  $t$ ,  $D_{\gamma'}^{Pt}$ .

En utilisant les valeurs de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  déterminées précédemment et présentées table C, le gradient spatial de concentration en Pt à l'interface est calculé puis intégré en fonction du temps pour obtenir le coefficient  $\int_0^t \text{grad}(C(R, D_{\gamma'}^{Pt}, t)) dt$ . Afin d'obtenir le coefficient de correction  $\beta$  équation C.8, nous utilisons le rayon d'un essai de référence  $R_{ref}$  ( $R_{ref}=5.5$  mm ici) pour lequel  $\beta$  est égal à 1. Toutes les autres éprouvettes de rayon inférieur seront corrigées à partir de cette référence. En faisant le rapport des résultats obtenus pour les rayons plus petits par ceux obtenus avec l'état de référence, nous obtenons  $\beta(R, D_{\gamma'}^{Pt}, t)$ , équation C.16 :

$$\frac{\int_0^t \frac{\partial C(R < R_{ref}, D_{\gamma'}^{Pt}, t)}{\partial r} dt}{\int_0^t \frac{\partial C(R_{ref}, D_{\gamma'}^{Pt}, t)}{\partial r} dt} = \beta(R < R_{ref}, D_{\gamma'}^{Pt}, t) \quad (\text{C.16})$$

Nous pouvons donc présenter la variation de ce coefficient de correction en fonction des différents paramètres de l'étude.

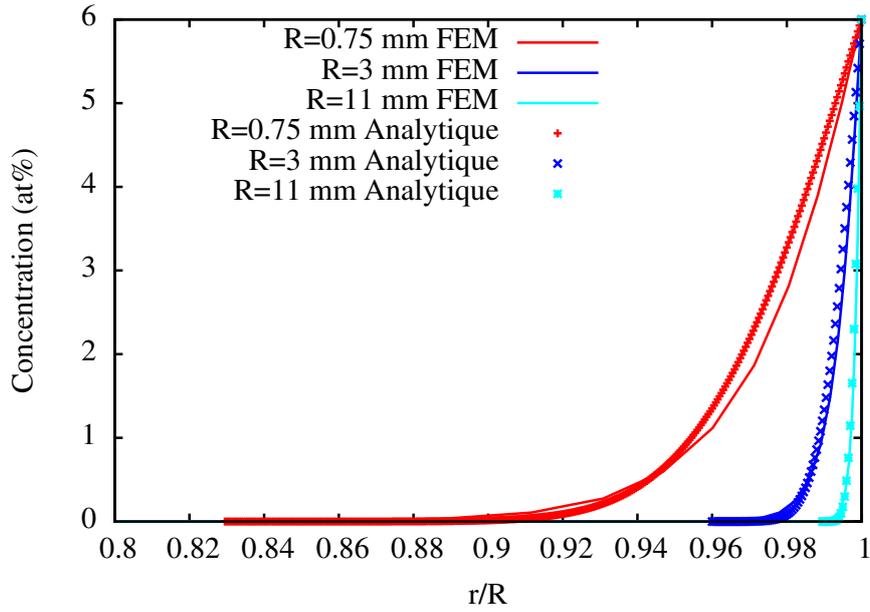


FIGURE C.8 – Comparaisons entre les solutions éléments finis et analytiques pour différents rayons d'éprouvette après 83 heures isothermes passées à 1100°C

**Analyse des essais réalisés sur mini-LCF et correction des résultats** Dans notre base de données, trois essais ont été réalisés sur des éprouvettes de type mini-LCF. Deux essais ont subis 1080 et 2210 cycles (100/1100°C, 5min, 30MPa), le troisième ayant été soumis à 1000 cycles (100/1100°C, 5min, 60MPa). Dans tous les cas, la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ pour ces éprouvettes a été plus lente que pour leurs équivalentes standards. Nous allons donc utiliser la méthode présentée précédemment pour corriger les mesures d'épaisseurs réalisées pour ces essais afin de pouvoir les comparer avec celles effectuées sur éprouvettes standards.

Nous présentons dans un premier temps l'évolution du coefficient de correction  $\beta$  en fonction du rayon de l'éprouvette et du temps passé à haute température, figures C.9. La valeur de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  utilisée est celle obtenue expérimentalement les essais (100/1100°C, 5min, 30MPa), table C.

La figure C.10 présente des coupes à rayon et temps constant de la surface C.9.

Nous constatons figure C.10-(a) que pour des rayons d'éprouvettes supérieurs à 3 mm, la valeur de  $\beta$  est proche de 1, ce qui explique que nous n'observons pas de variations significatives dans la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ pour les différentes éprouvettes standards utilisées dans cette étude. Pour les rayons inférieurs à 3 mm en revanche le coefficient devient très rapidement inférieur à 1, ce qui diminue la valeur de  $D_{eff}$  équation C.9, et donc la vitesse de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ. D'autre part la figure C.10-(b) montre que la valeur de  $\beta$  devient indépendante du temps passé à haute température pour des temps supérieurs à 17 heures. Il suffit donc d'utiliser la figure C.9 pour en déduire les coefficients  $\beta$  associés aux différentes conditions d'essai et corriger les données expérimentales. Néanmoins, il nous faut prendre en compte un dernier paramètre. Nous avons développé ce modèle de diffusion en supposant que la concentration à l'interface  $C_0$  était la même pour tous les essais. Or les mesures de concentration par microsonde montrent que cette

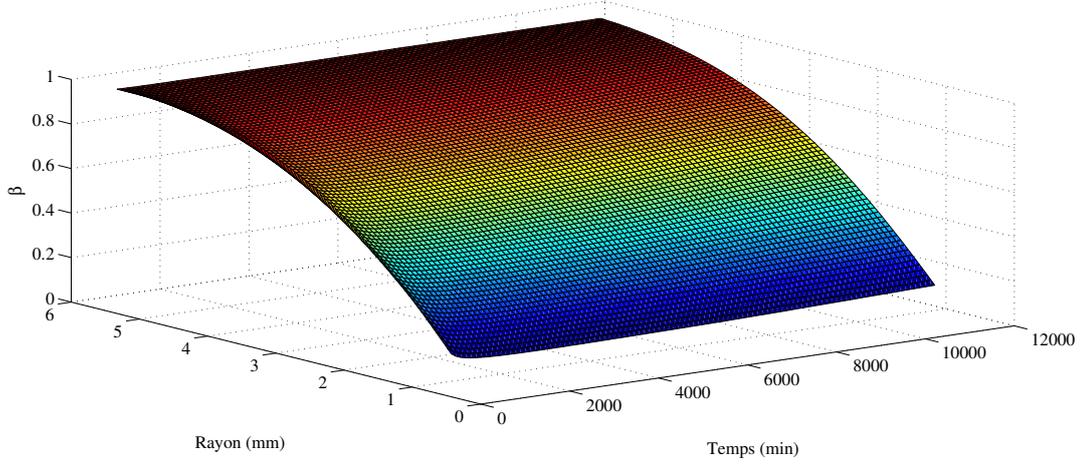


FIGURE C.9 – Influence du rayon de l'éprouvette et du temps sur l'évolution du coefficient de correction  $\beta$

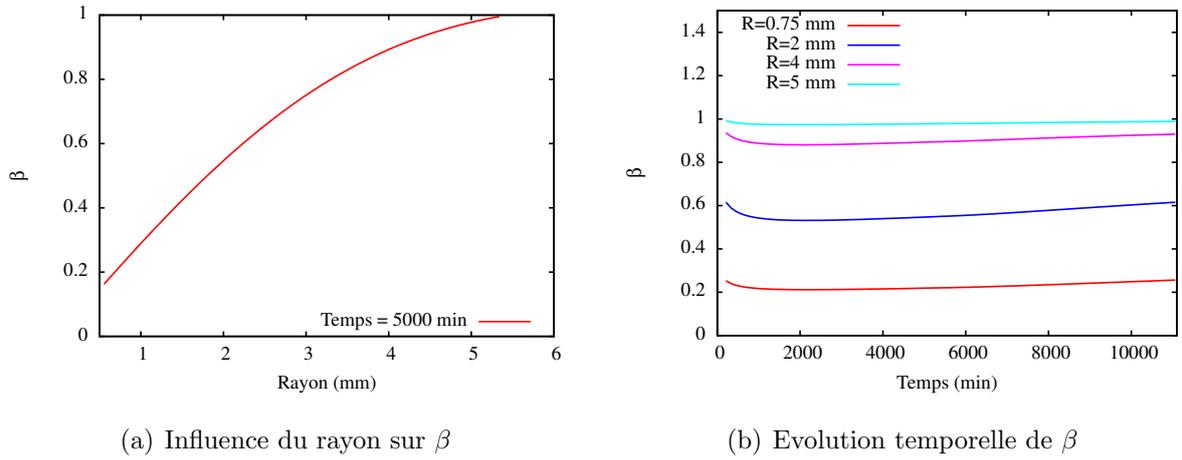


FIGURE C.10 – Coupe à temps constant (a) et rayon constant (b) de la surface C.9

valeur est de 6 at% pour les éprouvettes standard, mais de l'ordre de 8 at% pour les éprouvettes miniatures. L'équation complète à utiliser est donnée par C.17 :

$$\beta(R < R_{ref}, D_{\gamma'}^{Pt}, t) = \frac{C_0^r * \int_0^t \frac{\partial C(R < R_{ref}, D_{\gamma'}^{Pt}, t)}{\partial r} dt}{C_0^{ref} \int_0^t \frac{\partial C(R_{ref}, D_{\gamma'}^{Pt}, t)}{\partial r} dt} \quad (C.17)$$

Les coefficients finalement obtenus sont présentés table C :

Une fois les coefficients de correction déterminés, nous les appliquons aux résultats obtenus en traçant non plus l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ en fonction de  $\sqrt{t}$  mais en fonction de  $\beta(R, D_{\gamma'}^{Pt}, t) * \sqrt{t}$ . Les résultats corrigés sont présentés figure C.11.

Essais	$\beta$
1080 cycles, (100/1100°C, 5 min, 30MPa)	0.294
2210 cycles, (100/1100°C, 5 min, 30MPa)	0.34
1000 cycles, (100/1100°C, 5 min, 60MPa)	0.3995

TABLE C.2 – Coefficient de correction  $\beta$  utilisés pour corriger les mesures d'épaisseur pour les essais thermo-mécaniques réalisés. Le rayon de ces éprouvettes est de 0.75 mm

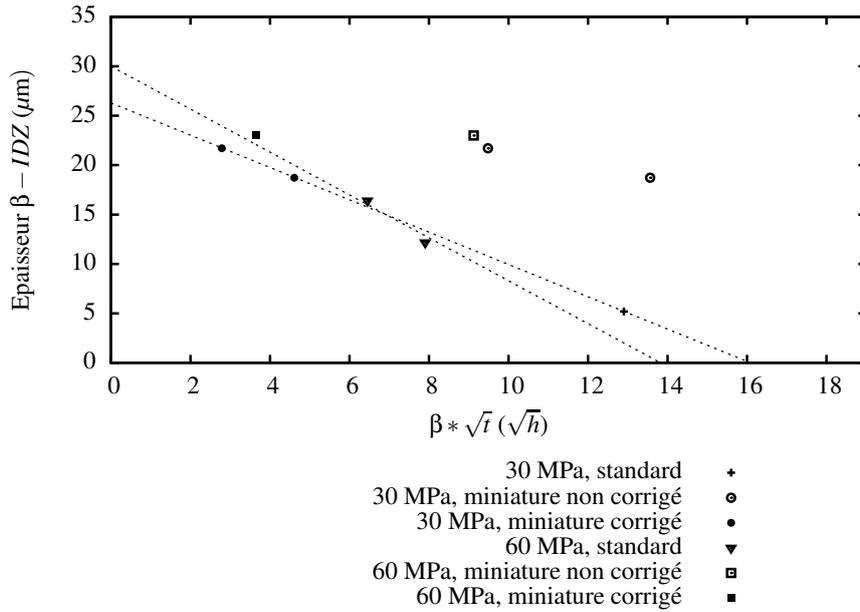


FIGURE C.11 – Correction des résultats obtenus pour l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ

Nous constatons qu'en utilisant le coefficient de correction  $\beta$  nous retrouvons bien l'évolution linéaire de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ en fonction de  $\sqrt{t}$ , et ce en utilisant des données provenant d'éprouvettes ayant des géométries différentes.

En conclusion, nous avons montré que nous pouvions utiliser le platine comme un traceur chimique dans ce système. Nous avons aussi mis au point une méthode de correction des données expérimentales en utilisant l'équation de diffusion en coordonnées cylindriques nous permettant de prendre en compte de manière satisfaisante l'impact du rayon des éprouvettes sur l'évolution de l'interface  $\beta$ -IDZ/ $\gamma'$ -IDZ.

# Annexe D

## Etude de sensibilité du modèle d'homogénéisation

Nous revenons ici sur le modèle d'homogénéisation utilisé au chapitre 3. Nous effectuons ici une étude systématique de l'influence de la variation des coefficients de diffusion du platine dans les phases  $\beta$  ( $D_{\beta}^{Pt}$ ) et  $\gamma'$  ( $D_{\gamma'}^{Pt}$ ) sur l'évolution de  $w_0$  et  $D_{eff}$  mesurés sur les courbes d'évolution temporelle de l'interface  $\beta / \gamma'$ .

La figure D.1 présente l'influence de  $D_{\beta}^{Pt}$  et de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  sur le coefficient efficace contrôlant la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ.

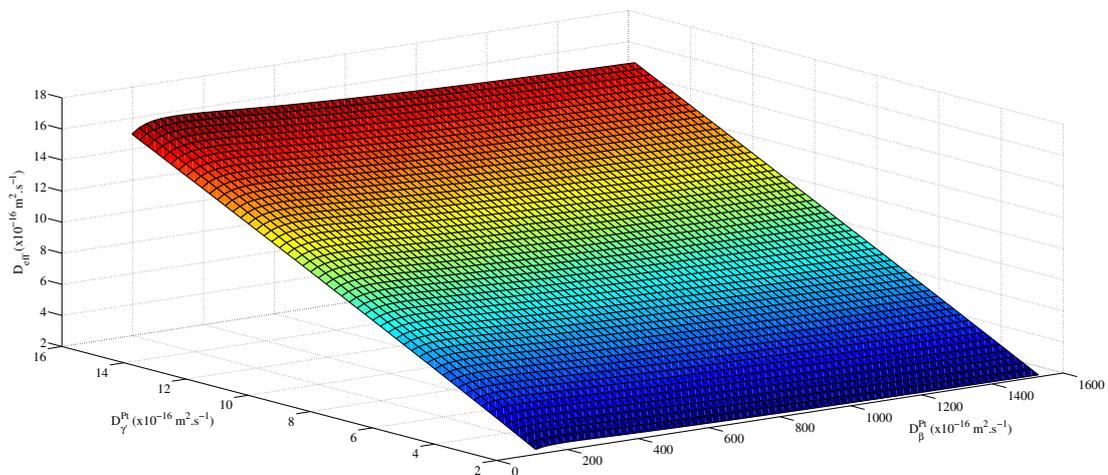


FIGURE D.1 – Influence de  $D_{\beta}^{Pt}$  et de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  sur  $D_{eff}$

Nous constatons que le coefficient  $D_{\beta}^{Pt}$  n'a pas d'influence significative sur  $D_{eff}$ , ce qui n'est pas le cas de  $D_{\gamma'}^{Pt}$ . Nous remarquons aussi que  $D_{eff}$  et  $D_{\gamma'}^{Pt}$  sont liés par une relation linéaire.

D'autre part, la figure D.2 présente l'influence de  $D_{\beta}^{Pt}$  et de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  sur le paramètre  $w_0$ .

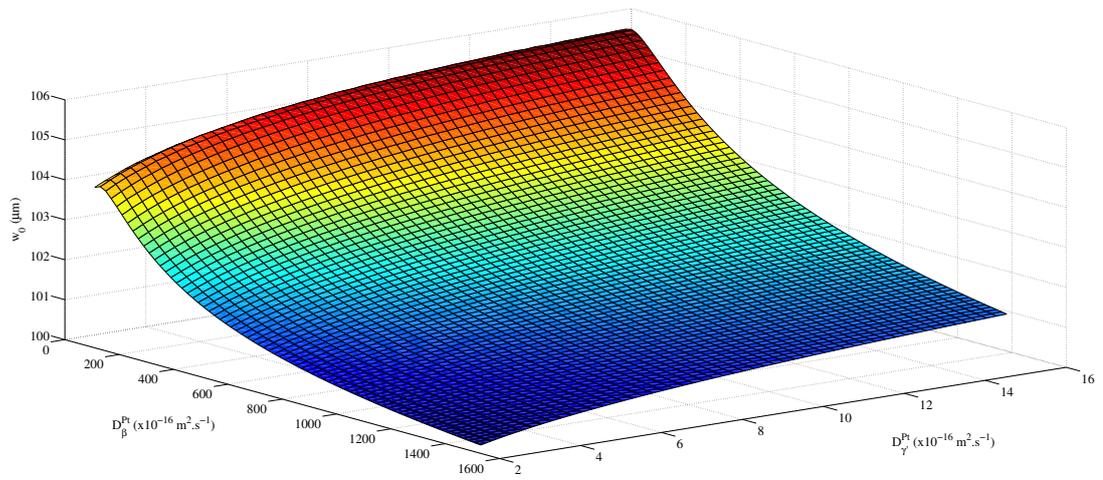


FIGURE D.2 – Influence de  $D_{\beta}^{Pt}$  et de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  sur  $w_0$

Nous constatons ici que c'est le coefficient  $D_{\beta}^{Pt}$  qui a l'impact le plus fort sur l'évolution de  $w_0$ .

# Annexe E

## Etude de sensibilité du calcul du coefficient de diffusion du platine dans la phase $\gamma'$

Nous avons montré au chapitre 3 que nous pouvions relier la valeur de  $D_{eff}$ , le coefficient de diffusion effectif contrôlant la cinétique de disparition de la couche  $\beta$ -IDZ, à la valeur du coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\gamma'$ /substrat ( $D_{\gamma'}^{Pt}$ ) par une relation linéaire. Compte tenu de l'importance que représente le coefficient  $D_{eff}$  dans cette étude, et l'aspect pratique de la relation linéaire évoquée précédemment, connaître la sensibilité de la mesure de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  est d'une importance primordiale.

En effet, à partir du profil de platine dans la phase  $\gamma'$ /substrat obtenu par analyse chimique, nous pouvons en déduire, en utilisant la méthode décrite dans l'annexe C, la valeur de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  et donc celle de  $D_{eff}$ . C'est ce lien entre  $D_{\gamma'}^{Pt}$  et  $D_{eff}$  qui rend le modèle microstructural développé dans cette étude transposable à l'échelle industrielle. En effet, une seule étude destructive en coupe après des cycles thermo-mécaniques donnés d'un échantillon permet de connaître  $D_{eff}$ , paramètre initialement obtenu sur des essais interrompus, ce qui rend l'étude de cycles thermo-mécaniques coûteux en éprouvettes.

Dans notre étude, nous avons utilisé la microsonde pour connaître le profil de concentration du platine sur une coupe de revêtement. Cette méthode a l'avantage d'être très précise, la résolution spatiale étant de l'ordre du micron. Mais cette méthode d'analyse est rarement accessible pour un industriel. Nous avons donc réalisé cette mesure de profil sur un même échantillon, vieilli 2000 cycles (100/1100°C, 5 min, CT), à l'aide du détecteur EDS d'un MEB. Nous avons répété l'opération à différents endroits de l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ pour tester la sensibilité de la mesure du profil au choix de la zone analysée. Nous présentons figure E.1 les profils de concentration en platine dans la phase  $\gamma'$ /substrat pour les différentes méthodes d'analyses évoquées précédemment. L'abscisse nul correspond à l'interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ.

Nous constatons que tous les profils sont superposables. Il n'y a donc pas d'impact visible du choix de la méthode d'analyse sur le profil obtenu. De plus, le choix de la zone d'analyse ne semble pas influencer elle aussi le profil mesuré : les profils EDS1, EDS2 et EDS3 sont quasiment superposés. En d'autres termes, nous vérifions ici que la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ est homogène dans l'ensemble de la zone utile de l'éprouvette.

Nous appliquons ensuite la méthode décrite à l'annexe C et nous en déduisons les

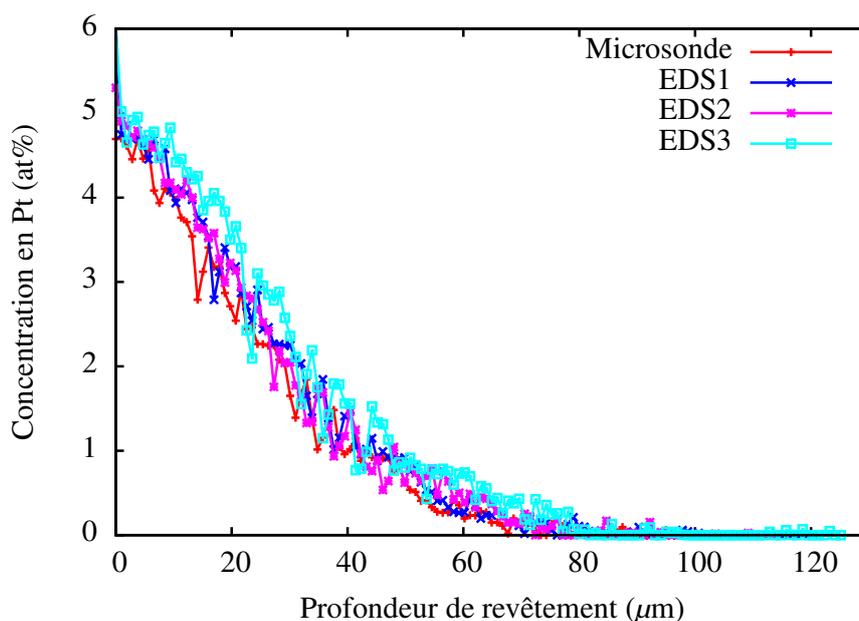


FIGURE E.1 – Profil de concentration en platine pour différentes méthodes d’analyse d’un même échantillon (2000 cycles, (100/1100°C, 5 min, CT)). Les profils EDS1, EDS2 et EDS3 ont été réalisés à des positions différentes le long de l’interface  $\beta$ -IDZ /  $\gamma'$ -IDZ.

valeurs du coefficient  $D_{\gamma'}^{Pt}$  pour les différents profils mesurés, table E.

Profil	$D_{\gamma'}^{Pt}$ ( $\times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
Microsonde	9.54
EDS1	10.11
EDS2	9.81
EDS3	9.84

TABLE E.1 – Coefficient de diffusion du platine dans la phase  $\gamma'$  pour les différents profils mesurés

Nous constatons que la valeur obtenue pour la microsonde est un peu en dessous de celles obtenues pour l’EDS. Nous obtenons la valeur moyenne pour cet essai :  $9.83 \pm 0.23 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La précision de mesure de  $D_{\gamma'}^{Pt}$  est donc très satisfaisante et sa mesure relativement fiable, même en utilisant une méthode d’analyse un peu moins précise que la microsonde, comme l’EDS.

Nous concluons donc en disant que l’utilisation d’un détecteur EDS est largement suffisant pour déterminer  $D_{\gamma'}^{Pt}$ , rendant l’intégration industrielle du modèle de durée de vie encore plus aisée.

# Annexe F

## Aluminium échangé entre les couches $\beta$ -IDZ et $\gamma'$ -IDZ

Nous l'avons montré au chapitre 3, la disparition de la couche  $\beta$ -IDZ s'accompagne de la formation d'une couche  $\gamma'$ -IDZ dans le superalliage, plus riche en aluminium que la composition moyenne de l'AM1 et moins riche que la phase  $\beta$  du revêtement externe. Nous avons aussi montré que l'épaisseur de la couche  $\gamma'$ -IDZ était liée à l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ par une relation linéaire. Nous pouvons utiliser ici ce résultat afin d'établir une relation entre  $\alpha_{\gamma'}^{Al}$  et  $\alpha_{\beta}^{Al}$ . Nous présentons sur le schéma F.1 l'évolution idéalisée de la composition en aluminium à travers le revêtement externe, la couche  $\beta$ -IDZ,  $\gamma'$ -IDZ et finalement le substrat (AM1).

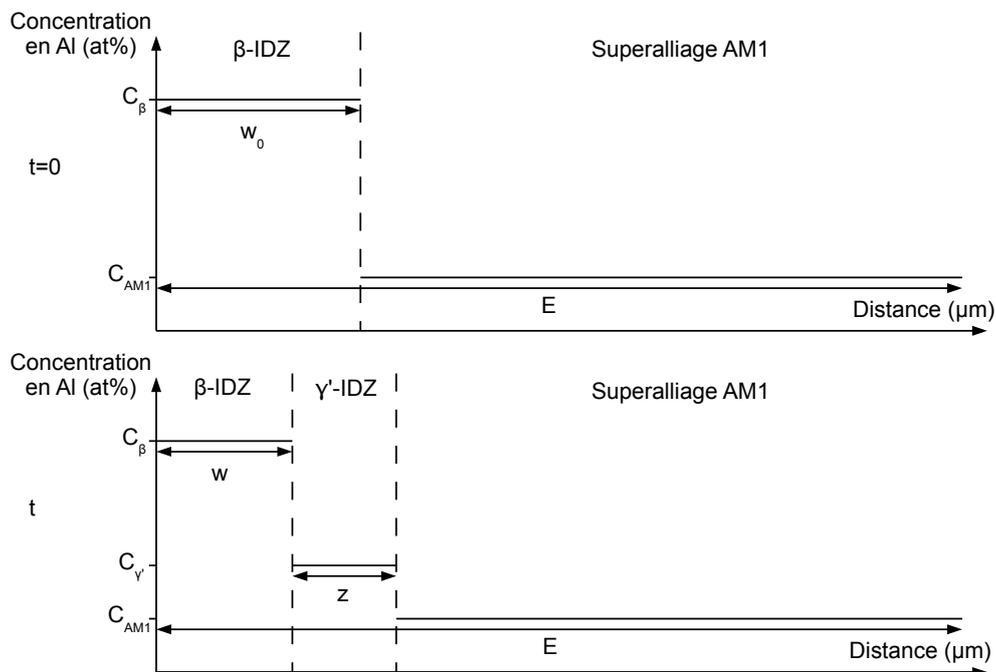


FIGURE F.1 – Schéma présentant l'évolution idéalisée du profil d'aluminium à l'intérieur du substrat AM1 au cours du temps

En raisonnant sur ce schéma 1D d'épaisseur unitaire (e), nous pouvons exprimer la réserve initiale d'aluminium par l'équation F.1 :

$$N_{Al}^0 = (\alpha_{\beta}^{Al} * w_0 + \alpha_{AM1}^{Al} * (E - w_0)) * e \quad (F.1)$$

où  $N_{Al}^0$  est le nombre d'atome d'aluminium initialement contenus dans le système,  $\alpha_{AM1}^{Al}$  et  $\alpha_{\beta}^{Al}$  représentent le nombre d'atomes d'aluminium contenus par unité de volume de phase considérée (at/m<sup>3</sup>). A un instant t, l'épaisseur des différentes couches évolue et le nombre d'atome d'aluminium contenus dans le système est donné par l'équation F.2 :

$$N_{Al}^t = (\alpha_{\beta}^{Al} * w + \alpha_{\gamma'}^{Al} * z + \alpha_{AM1}^{Al} * (E - w - z)) * e \quad (F.2)$$

En appliquant la conservation du nombre d'atomes d'aluminium dans le système et en combinant les équations F.1 et F.2, nous obtenons :

$$\alpha_{\beta}^{Al} * (w - w_0) = -\alpha_{\gamma'}^{Al} * z + \alpha_{AM1}^{Al} * (w + z - w_0) \quad (F.3)$$

Nous obtenons donc la relation F.3 qui relie les deux variables introduites précédemment,  $\alpha_{\gamma'}^{Al}$  et  $\alpha_{\beta}^{Al}$ , mais aussi une variable supplémentaire,  $\alpha_{AM1}^{Al}$ . L'AM1 est un superalliage monocristallin biphasé,  $\gamma$  et  $\gamma'$ . La première est très pauvre en aluminium, la seconde est riche en Al. En utilisant une loi des mélanges et en introduisant f la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  dans l'AM1, nous obtenons l'équation F.4 :

$$\alpha_{AM1}^{Al} = (1 - f) * \alpha_{\gamma}^{Al} + f * \alpha_{\gamma'}^{Al} \quad (F.4)$$

où  $\alpha_{\gamma}^{Al}$  est le nombre d'atome d'Al par unité de volume de phase  $\gamma$ , qui sera considéré comme nul ici. En combinant l'équation F.3 et l'équation F.4, nous obtenons l'équation F.5 :

$$\alpha_{\beta}^{Al} * (w - w_0) = -\alpha_{\gamma'}^{Al} * z + \alpha_{\gamma'}^{Al} * f * (w + z - w_0) \quad (F.5)$$

Une fois recombiniée, cette équation prend la forme suivante, équation F.6 :

$$w = w_0 - \frac{\alpha_{\gamma'}^{Al}}{\alpha_{\beta}^{Al} - \alpha_{\gamma'}^{Al} * f} (1 - f) * z \quad (F.6)$$

Nous avons déjà présenté figure 3.4 l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\beta$ -IDZ en fonction de l'épaisseur de la couche  $\gamma'$ -IDZ. Nous avons déjà remarqué la relation linéaire reliant ces deux variables, mais à présent nous pouvons utiliser ce résultat et le développement effectué précédemment pour déterminer la valeur du rapport  $\frac{\alpha_{\gamma'}^{Al}}{\alpha_{\beta}^{Al}}$ . Si  $a_{\beta/\gamma'}$  est le coefficient directeur de la relation linéaire entre la couche  $\beta$ -IDZ et la couche  $\gamma'$ -IDZ, nous obtenons la relation F.7 :

$$\begin{aligned} a_{\beta/\gamma'} &= \frac{\alpha_{\gamma'}^{Al}}{\alpha_{\beta}^{Al} - \alpha_{\gamma'}^{Al} * f} (1 - f) \\ &\Downarrow \\ \frac{\alpha_{\gamma'}^{Al}}{\alpha_{\beta}^{Al}} &= \frac{1}{\frac{1-f}{a_{\beta/\gamma'}} + f} \end{aligned} \quad (F.7)$$

En utilisant  $a_{\beta/\gamma'} = 0.675$  et  $f=60\%$ , nous obtenons :  $\frac{\alpha_{\gamma'}^{Al}}{\alpha_{\beta}^{Al}} = 0.84$ . En nous servant de la littérature [119–121], nous pouvons estimer les valeurs de  $\alpha_{\gamma'}^{Al}$  et de  $\alpha_{\beta}^{Al}$ . Il suffit pour cela de connaître les paramètres de mailles pour en déduire leur volume. En prenant les valeurs obtenus par Khadkikar et al. [119], nous obtenons :  $\frac{\alpha_{\gamma'}^{Al}}{\alpha_{\beta}^{Al}} = 0.51$ . Les mesures d'épaisseurs des différentes couches étant réalisées à température ambiante, nous utilisons la structure martensitique de la phase  $\beta$ -NiAl. Nous constatons que cette estimation est bien inférieure au ratio précédemment calculé : dans le cas de la littérature, la transformation  $\beta \rightarrow \gamma'$  entraîne l'apparition d'un flux d'Al plus important que dans notre cas expérimental. Cette différence est expliquée par la contamination des phases  $\beta$  et  $\gamma'$  présentes dans le revêtement par les éléments d'alliages du substrat, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux modèles étudiés dans la littérature. Nous avons montré précédemment au chapitre 2 que la phase  $\beta$  contenait un grand nombre d'éléments additionnels ayant diffusé du superalliage. Ces atomes additionnels vont être stockés dans la maille élémentaire de la phase  $\beta$  et ainsi réduire le nombre d'atomes d'Al par unité de volume. Ceci va faire augmenter le ratio  $\frac{\alpha_{\gamma'}^{Al}}{\alpha_{\beta}^{Al}}$  : à flux d'Al perdu fixé, il faudra transformer moins de phase  $\gamma'$  pour accommoder ce flux dans le cas de phases pures que pour des phases chargées en éléments d'addition.

# Annexe G

## Présentation de l'algorithme du post-processeur Zébulon

Nous présentons dans un premier temps des différentes variables à renseigner dans le fichier "damage.mat" pour faire fonctionner le post-processeur. Nous donnons aussi les valeurs utilisées pour obtenir les résultats présentés dans le chapitre 5.

```
***post_processing_data
**process thermal_barrier
  E_OX0 0.3
  E_TB 125.0
  h1 1.5656
  m1 0.1647
  epsilon0 2.8937
  n3 1.1996
  R0 1.0528e3
  Q 29535.
  alpha_OX 8.58e4
  dUL0 2.454257e-3
  lambda 1.223
  E_IDZ0 27.0
  Q_dif 561000.
  D0 1.77e5
  T_tresh 900.
  N_cycle 107.
  a_TG0 1.532e20
  n_TG0 2.099
  a_phi 3.2e10
  b_phi 0.86
  alpha_L 0.01955
  W_dot0 1.54e7
  Q_W 294000.
  masse_DDV 20.
***return
```

A présent, nous présentons l'algorithme du post-processeur de calcul de dommage implémenté dans cette étude et nommé "SALLOT\_damage\_Qdif.c".

```

#include <Calcul_timer.h>
#include <Newton_raphson.h>
#include <Post_timer.h>
#include <Thermal_barrier.h>
#include <Zminmax.h>

Z_START_NAMESPACE;

class SALLOT_TB_DAMAGE_Q : public TB_DAMAGE_MODEL, public NEWTON_RAPHSON
{
private :
    int newton_calls;
    // those ones added as members for newton
    double deto_BT, deto_UL, deox, E_TB, R0, Eox0, eps0, n3, m1, h1, dULO, lambda;
    double Eox, D_rochet, D_ox, eps_crit_0, Eox0_term, Eox0_term2, IDZO, N_cycle, dIDZ;
    double phi_TGO, alpha_L, delta_t, alpha_TGO, a_TGO, n_TGO, masse_DDV, T_tresh, W_dot, a_phi, b_phi, c_phi;

    double compute_deox(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs);
    double compute_dIDZ(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs, const VECTOR& invariants);
    double compute_phi_TGO(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs, const VECTOR& invariants);
    double compute_W_dot(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs, const VECTOR& invariants);
    void compute_oxys_thickness(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs, double& thickness);
    // added Newton-Raphson to speed-up the damage cumulation
    virtual VECTOR f_newton_raphson(const VECTOR&);
    virtual SMATRIX df_newton_raphson(const VECTOR& x);

public :
    SALLOT_TB_DAMAGE_Q() {}
    ~SALLOT_TB_DAMAGE_Q() {}

    void initialize(POST_THERMAL_BARRIER*, ASCII_FILE&);
    void compute_invariants(VECTOR&);
    void compute_damage(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& invariants,
        const VECTOR& coefs, VECTOR& out);
    bool check_coefs(const VECTOR& coefs);
};

Z_END_NAMESPACE;

Z_USE_NAMESPACE;

DECLARE_OBJECT(TB_DAMAGE_MODEL, SALLOT_TB_DAMAGE_Q, sallot_Qdif)
DECLARE_OBJECT(TB_DAMAGE_MODEL, SALLOT_TB_DAMAGE_Q, default)

void SALLOT_TB_DAMAGE_Q::initialize(POST_THERMAL_BARRIER* post, ASCII_FILE&)
{
    // declare names of layers needed by the damage model
    // and the mat components to output for each layer
    its_boss = post;
    layer_names.resize(2);
    layer_names[0] = "TB"; layer_names[1] = "UL";
    layer_components.resize(2);
    // TB layer
    layer_components[0].resize(8);
    layer_components[0][0] = "eto11";
    layer_components[0][1] = "eto22";
    layer_components[0][2] = "eto33";
    layer_components[0][3] = "eto12";
    layer_components[0][4] = "eth11";
    layer_components[0][5] = "eth22";
    layer_components[0][6] = "eth33";
    layer_components[0][7] = "eth12";
    // UL
    layer_components[1].resize(2);
    layer_components[1][0] = "evcum";
    layer_components[1][1] = "temperature";

    invariants.resize(6);
    invariants[0] = "TB_Deto";
    invariants[1] = "UL_Devcum";
    invariants[2] = "coef_HT";
    invariants[3] = "coef_tot";
    invariants[4] = "coef_T_HT";
    invariants[5] = "Tmax";

    outputs.resize(9);
    outputs[0] = "Nr";
    outputs[1] = "Eox";
    outputs[2] = "N_IDZ";
    outputs[3] = "N_Fs";
    outputs[4] = "DDV";
    outputs[5] = "EP_IDZ";
    outputs[6] = "pct_DDV";
    outputs[7] = "Fs_cyc";
    outputs[8] = "trace_max";
}

```

```

coef_names.resize(24);
coef_names[0] = "E_OX0";
coef_names[1] = "E_TB";
coef_names[2] = "epsilon0";
coef_names[3] = "h1";
coef_names[4] = "m1";
coef_names[5] = "n3";
coef_names[6] = "Q";
coef_names[7] = "alpha_OX";
coef_names[8] = "R0";
coef_names[9] = "dUL0";
coef_names[10] = "lambda";
coef_names[11] = "E_IDZ0";
coef_names[12] = "Q_dif";
coef_names[13] = "D0";
coef_names[14] = "T_tresh";
coef_names[15] = "N_cycle";
coef_names[16] = "a_TGO";
coef_names[17] = "n_TGO";
coef_names[18] = "a_phi";
coef_names[19] = "b_phi";
coef_names[20] = "alpha_L";
coef_names[21] = "W_dot0";
coef_names[22] = "Q_W";
coef_names[23] = "masse_DDV";

NEWTON_RAPHSON::max_iter = 50;
newton_calls = 0;

}

bool SALLOT_TB_DAMAGE_Q::check_coefs(const VECTOR& coefs)
{
    if(coefs[1]<=0.0) {
        ERROR("Coef E_TB is invalid (should be > 0.0). Value is: "+dtoa(coefs[1]));
        return(FALSE);
    }
    if(coefs[2]<=0.0) {
        ERROR("Coef epsilon0 is invalid (should be > 0.0). Value is: "+dtoa(coefs[2]));
        return(FALSE);
    }
    if(coefs[3]<=0.0) {
        ERROR("Coef h1 is invalid (should be > 0.0). Value is: "+dtoa(coefs[3]));
        return(FALSE);
    }
    if(coefs[7]<=0.0) {
        ERROR("Coef alpha_OX is invalid (should be > 0.0). Value is: "+dtoa(coefs[7]));
        return(FALSE);
    }
    if(coefs[8]<=0.0) {
        ERROR("Coef R0 is invalid (should be > 0.0). Value is: "+dtoa(coefs[8]));
        return(FALSE);
    }
    if(coefs[10]<=0.0) {
        ERROR("Coef lambda is invalid (should be > 0.0). Value is: "+dtoa(coefs[10]));
        return(FALSE);
    }
    return(TRUE);
}

void SALLOT_TB_DAMAGE_Q::compute_invariants(VECTOR& vals)
{
    // o results are obtained in arrays of vectors for each layer
    // using the get_results(layer_name) function
    // o the vectors contain layer mat vars in the order of the layer_components
    // at a particular map/time
    // o invariant values are given out in VECTOR vals in the order
    // defined in initialize() (STRING array "invariants")

    const ARRAY<VECTOR>& ul_result = get_results("UL");

    //VECTOR coefs = its_boss->get_coefs();
    //double T_tresh = coefs[14];
    double T_tresh=900.0;

    VECTOR ul_evcum, evcum, T;
    ul_evcum.resize(!ul_result);
    T.resize(!ul_result);
    int ic;
    double Tmax = 0.0;

    for(ic=0; ic<!ul_result; ic++) ul_evcum[ic]=ul_result[ic][0];
    for(ic=0; ic<!ul_result; ic++)
    {
        T[ic]=ul_result[ic][1];
        if(T[ic]>Tmax) Tmax=T[ic];
    }

    vals[5]=Tmax;
    evcum=ul_evcum;
    vals[1] = ul_evcum[!ul_evcum-1] - ul_evcum[0];
}

```

```

VECTOR time;
time.resize(!evcum);
for(ic=0;ic<!ul_result;ic++) time[ic] = TimePost(ic);

int szHT = 0;
VECTOR d_evcum, d_time;
d_evcum.resize(!evcum);
d_time.resize(!time);
d_evcum[0]=0.0;
d_time[0]=0.0;

for(ic=1;ic<!ul_result;ic++){
if(T[ic]>T_thresh) szHT=szHT+1;
d_evcum[ic]=evcum[ic]-evcum[ic-1];
d_time[ic]=time[ic]-time[ic-1];
}

double a_HT = 0.0;
double XX = 0.0;
double XY = 0.0;
int ind;
double last_evcum = 0.0;
double last_time = 0.0;
int i;

if(szHT>0){
VECTOR evcum_HT_rep, time_HT_rep;
evcum_HT_rep.resize(20*szHT);
time_HT_rep.resize(20*szHT);
szHT = 0;

for(i=0;i<20;i++) {
for(ic=0;ic<!ul_result;ic++) {
if(T[ic]>T_thresh) {
if(szHT>0){
evcum_HT_rep[szHT] = d_evcum[ic] + evcum_HT_rep[szHT-1] + last_evcum;
time_HT_rep[szHT] = d_time[ic] + time_HT_rep[szHT-1] + last_time;
szHT = szHT+1;
}
else{
evcum_HT_rep[szHT] = d_evcum[ic] + last_evcum;
time_HT_rep[szHT] = d_time[ic] + last_time;
szHT = szHT + 1;
}
}
}
last_evcum = evcum_HT_rep[szHT-1];
last_time = time_HT_rep[szHT-1];
}

ind=evcum_HT_rep.size()-1;
for(ic=0;ic<ind;ic++) {
XY=XY+evcum_HT_rep[ic]*time_HT_rep[ic];
XX=XX+time_HT_rep[ic]*time_HT_rep[ic];
}

if(XX>0.0) a_HT=XY/XX;
else cout<<"Div_0 pr a_HT"<<endl;
}
vals[2]=a_HT;

int last=evcum.size();
VECTOR evcum_tot, time_tot;
evcum_tot.resize(20*last);
time_tot.resize(20*last);
last_evcum=0.0;
last_time=0.0;
szHT=0;

for(i=0;i<20;i++){
for(ic=0;ic<!ul_result;ic++){
evcum_tot[szHT]=evcum[ic]+last_evcum;
time_tot[szHT]=time[ic]+last_time;
szHT=szHT+1;
}

last_evcum=evcum_tot[szHT-1];
last_time=time_tot[szHT-1];
}

XY=0.;
XX=0.;
ind=evcum_tot.size()-1;

```

```

    for(ic=0;ic<ind;ic++) {
XY=XY+evcum_tot[ic]*time_tot[ic];
XX=XX+time_tot[ic]*time_tot[ic];
    }

    double a_tot=0.0;
    if(XX>0.0) a_tot=XY/XX;
    else cout<<"Div_0 pr a_tot"<<endl;

    vals[3]=a_tot;
    szHT = 0;

    for(ic=1;ic<!ul_result;ic++) {
if(T[ic]>=T_thresh && T[ic-1]>=T_thresh) szHT=szHT+1;
if(T[ic]>T_thresh && T[ic-1]<T_thresh) szHT=szHT+1;
if(T[ic]<T_thresh && T[ic-1]>T_thresh) szHT=szHT+1;
    }

    double a_T_HT=0.0;

    if(szHT>0){
VECTOR DT_HT_rep, dt_rep;
    DT_HT_rep.resize(20*szHT+1);
    dt_rep.resize(20*szHT+1);
    DT_HT_rep[0]=0;
    dt_rep[0]=0;
    double last_dT = 0.0;
    double last_dt = 0.0;
    szHT = 1;

    for(i=0;i<20;i++) {
for(ic=1;ic<!ul_result;ic++) {

if (T[ic-1]>=T_thresh && T[ic]>=T_thresh) {
DT_HT_rep[szHT] = fabs(T[ic]-T[ic-1]) + DT_HT_rep[szHT-1] + last_dT;
dt_rep[szHT] = fabs(time[ic]-time[ic-1]) + dt_rep[szHT-1] + last_dt;
szHT = szHT+1;
}
if (T[ic-1]<T_thresh && T[ic]>T_thresh) {
DT_HT_rep[szHT] = fabs(T[ic]-T_thresh) + DT_HT_rep[szHT-1] + last_dT;
dt_rep[szHT] = fabs((T[ic]-T_thresh)*(time[ic]-time[ic-1])/(T[ic]-T[ic-1])) + dt_rep[szHT-1] + last_dt;
szHT = szHT+1;
}
if (T[ic-1]>T_thresh && T[ic]<T_thresh) {
DT_HT_rep[szHT] = fabs(T[ic-1]-T_thresh) + DT_HT_rep[szHT-1] + last_dT;
dt_rep[szHT] = fabs((T[ic-1]-T_thresh)*(time[ic]-time[ic-1])/(T[ic]-T[ic-1])) + dt_rep[szHT-1] + last_dt;
szHT = szHT+1;
}
}
last_dT = DT_HT_rep[szHT-1];
last_dt = dt_rep[szHT-1];
}

XY=0.;
XX=0.;
ind=DT_HT_rep.size()-1;

for(ic=0;ic<ind;ic++) {
XY=XY+DT_HT_rep[ic]*dt_rep[ic];
XX=XX+dt_rep[ic]*dt_rep[ic];
}

if(XX>0.0) a_T_HT=XY/XX;
else cout<<"Div_0 pr a_T_HT"<<endl;
    }

    vals[4]=a_T_HT;

    const ARRAY<VECTOR>& tb_res = get_results("TB");

    // I_TB = Max(<-pmin>), <.> positive part, pmin : smallest strain eigen value in the plane
    VECTOR princip;
    double pmax = 0.0;
    for(int ic=0;ic<!tb_res;ic++) {
        TENSOR2 eto = TENSOR2(4,tb_res[ic],0); eto.add_sqrt2();
        TENSOR2 eth = TENSOR2(4,tb_res[ic],4); // eth.add_sqrt2(); not needed
        eto -= eth;
        eto[2] = 0.0; // strain normal to the plane is set to zero before eigen calc
        eto.ranked_eigen_vals(princip);
        if(princip[0]<0.0) {
            double tt = -princip[0];
            if(tt>pmax) pmax = tt;
        }
    }
    vals[0] = pmax;
    if(vals[0]<0.0) {

```

```

        Out<<"Negative deto_tb="<<vals[0]<<endl;
        vals[0] = 0.0;
    }
}

void SALLOT_TB_DAMAGE_Q::compute_damage(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& invariants,
const VECTOR& coefs, VECTOR& out)
{
    double Nr = 1.0, D = 0.0, N_IDZ = 0.0, N_Fs = 0.0, DDV = 0.0;

    // VECTOR second_sol(1); second_sol[0] = 0.0;
    // second_newton.find_solution(second_sol,1.e-5);

    E_TB      = coefs[1];
    R0        = coefs[8];
    Eox0      = coefs[0];
    eps0      = coefs[2];
    n3        = coefs[5];
    m1        = coefs[4];
    h1        = coefs[3];
    dULO      = coefs[9];
    lambda    = coefs[10];
    IDZO      = coefs[11];
    N_cycle   = coefs[15];
    a_TGO     = coefs[16];
    n_TGO     = coefs[17];
    alpha_L   = coefs[20];
    masse_DDV = coefs[23];
    T_tresh   = coefs[14];
    a_phi     = coefs[18];
    b_phi     = coefs[19];

    eps_crit_0 = lambda * pow(E_TB/R0,2.0);
    Eox0_term  = pow(Eox0/h1,m1);
    Eox0_term2 = pow(dULO/eps0,n3)*Eox0_term;

    deox = compute_deox(in,coefs);

    deto_BT = invariants[0];
    deto_UL = invariants[1];
    Eox = Eox0;

    if(deto_BT<eps_crit_0) {

        VECTOR vv(1); vv[0]=1.0;
        newton_calls = 0;
        bool ok_newton = NEWTON_RAPHSON::find_solution(vv,1.e-5);

        if(ok_newton) {
            Nr = ceil(vv[0]);
            if(Nr>infinity) Nr = infinity;
            Eox = pow( Eox0*Eox0 + Nr*deox , 0.5);
        }
        else {
            // conventional cumulation
            double eps_crit = eps_crit_0;

            while(deto_BT < eps_crit) {
                if(Nr>=infinity) break;

                //calculate_oxide_thickness(in,coefs,Eox);
                Eox = pow( Eox0*Eox0 + Nr*deox , 0.5);

                D_rochet = Nr*pow(deto_UL/eps0,n3)*pow(Eox/h1,m1) - Eox0_term2;
                if(D_rochet>=1.0) break;
                if(D_rochet<0.0) D_rochet = 0.0;
                D_ox = pow(Eox/h1,m1) - Eox0_term;
                if(D_ox>=1.0) break;
                if(D_ox<0.0) D_ox = 0.0;
                D = 1.0 - (1.0-D_ox)*(1.0-D_rochet);

                eps_crit = eps_crit_0*(1.0-D);
                Nr += 1.0;
            }
        }

        // Compute damage for the IDZ layer (phase 1)//

        dIDZ = compute_dIDZ(in,coefs,invariants);
        if(dIDZ>0.0) N_IDZ=ceil(pow(IDZO/(dIDZ*1.e6),2.0));

        //Compute Deff average on the cycle //

        double delta_t = 0.0;
        int pos_T=!in[0]-1;
        double T_old = in[0][pos_T];
        double t0 = TimePost(0);
        double trace_max = 0.0;

        for(int ic=1;ic<!in;ic++){
            double T=in[ic][pos_T];
            double t = TimePost(ic);

```

```

if (T_old>=T_tresh && T>=T_tresh) {
delta_t+= t-t0;
}
if (T_old<T_tresh && T>=T_tresh) {
delta_t+= (T-T_tresh)*(t-t0)/(T-T_old);
}
if (T_old>=T_tresh && T<T_tresh) {
delta_t+= (T_tresh-T_old)*(t-t0)/(T-T_old);
}

T_old=T;
t0=t;

double tr_sig=(1.0/3.0)*(in[ic][0]+in[ic][1]);
if ( fabs(tr_sig)>=fabs(trace_max)) trace_max = tr_sig;

}
double D_eff=0.0;
if(delta_t>0.0) D_eff = pow( dIDZ , 2)/delta_t;
else D_eff = pow(dIDZ,2)/(TimePost(in.size()-1)-TimePost(0));
if(D_eff>1.e-14) D_eff = 1.e-14;

//Compute alpha_TGO and phi_TGO//

double alpha_TGO = a_TGO*pow(D_eff,n_TGO);
double phi_TGO = a_phi*pow(D_eff,b_phi);

// Compute damage for the Fs parameter (phase 2)//

double Fs_IDZ = delta_t*alpha_L*phi_TGO*N_IDZ;

double a_coef = -alpha_TGO*pow(delta_t,2.);
double b_coef = 2*alpha_TGO*N_IDZ*pow(delta_t,2.)-phi_TGO/100.*alpha_L*delta_t;
double c_coef = 1-alpha_TGO*pow(delta_t*N_IDZ,2.);
double determ = pow(b_coef,2.)-4*a_coef*c_coef;

if(delta_t == 0.0) N_Fs = infinity;
else{
if(determ>=0.0) {
double x1 = (-b_coef-sqrt(determ))/(2*a_coef);
double x2 = (-b_coef+sqrt(determ))/(2*a_coef);

if(x1-N_IDZ>=0.){
N_Fs = ceil(x1);
}
if(x2-N_IDZ>=0.){
N_Fs = ceil(x2);
}
}
else N_Fs = infinity;
}
if(Fs_IDZ>100.) N_Fs = N_IDZ;

//Compute damage for W_dot parameter (phase 3)//

W_dot = compute_W_dot(in, coefs, invariants);
if(W_dot>0.0) DDV = ceil(masse_DDV/(W_dot)*60.+N_Fs);

out[0] = Nr;
out[1] = Eox;
out[2] = N_IDZ;
out[3] = N_Fs;
out[4] = DDV;
out[5] = IDZ0-sqrt(N_cycle)*dIDZ*1.e6;

double pct_DDV;
if (DDV>0) pct_DDV=N_Fs/DDV*100.;
else pct_DDV=infinity;
out[6] = pct_DDV;

double D_TGO;
if (N_cycle<=N_IDZ) D_TGO=0;
else D_TGO=alpha_TGO*pow(delta_t*(N_cycle-N_IDZ),2.);
out[7] = delta_t*alpha_L*phi_TGO*N_cycle/(1-D_TGO);

out[8] = trace_max;
}

void SALLOT_TB_DAMAGE_Q::compute_oxye_thickness(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs, double& thickness)
{
int pos_T = !in[0]-1;
double t0 = TimePost(0);
for(int ic=1;ic<!in;ic++) {
double t = TimePost(ic);
// caution : T is assumed to be given in celsius
double T = 273.0 + in[ic][pos_T];
thickness = sqrt(thickness*thickness + coefs[7]*(t-t0)*exp(-coefs[6]/T));

t0 = t;
}
}

double SALLOT_TB_DAMAGE_Q::compute_deox(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs)

```

```

{
double deox = 0.0;
int pos_T = !in[0]-1;
double t0 = TimePost(0);
for(int ic=1;ic<!in;ic++) {
double t = TimePost(ic);
// caution : T is assumed to be given in celsius
double T = 273.0 + in[ic][pos_T];
deox += (t-t0)*exp(-coefs[6]/T);
t0 = t;
}
deox *= coefs[7];
return(deox);
}

double SALLOT_TB_DAMAGE_Q::compute_dIDZ(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs, const VECTOR& invariants)
{
double dIDZ=0.0;
int pos_T=!in[0]-1;
double D0=coefs[13];
double Q=coefs[12];
double f=invariants[4];
double t0=TimePost(0);
double T0=273.0+in[0][pos_T];
double D_old=D0*exp(-Q/(8.31*T0));
double Q_sig,Q_f,tr_sig;

for(int ic=1;ic<!in;ic++){
double t=TimePost(ic);

tr_sig=(1.0/3.0)*fabs(in[ic][0]+in[ic][1]);
Q_sig=Zmin(11.304*pow(tr_sig,2.)+113.34*tr_sig,7529.);

if(f<0.13) Q_f=Zmin(-100642*f+13083.46,25000.);
else Q_f=Zmin(11102*log(f)+22650.532,25000.);

double T=273.0+in[ic][pos_T];
double D=D0*exp((-Q+Q_sig+Q_f)/(8.31*T));

if(D>1.e-14) D = 1.e-14;

dIDZ+=0.5*(D+D_old)*(t-t0);
D_old=D;
t0=t;
}
dIDZ=sqrt(dIDZ);
return(dIDZ);
}

double SALLOT_TB_DAMAGE_Q::compute_W_dot(const ARRAY<VECTOR>& in, const VECTOR& coefs, const VECTOR& invariants)
{
double W_dot=0.0;
int pos_T=!in[0]-1;
double W_dot0=coefs[21];
double Q=coefs[22];
double t0=TimePost(0);
double T0=273.0+in[0][pos_T];
double W_dot_old=W_dot0*exp(-Q/(8.31*T0));

for(int ic=1;ic<!in;ic++){
double T=273.0+in[ic][pos_T];
double W=W_dot0*exp(-Q/(8.31*T));
double t=TimePost(ic);
W_dot+=0.5*(W+W_dot_old)*(t-t0);
W_dot_old=W;
t0=t;
}
return(W_dot);
}

VECTOR SALLOT_TB_DAMAGE_Q::f_newton_raphson(const VECTOR& x)
{
VECTOR res(1);

double Nr = x[0];

Eox = pow( Eox0*Eox0 + Nr*deox , 0.5);
D_rochet = Nr*pow(deto_UL/eps0,n3)*pow(Eox/h1,m1) - Eox0_term2;
if(D_rochet<0.0) D_rochet = 0.0;
D_ox = pow(Eox/h1,m1) - Eox0_term;
if(D_ox<0.0) D_ox = 0.0;
double D = 1.0 - (1.0-D_ox)*(1.0-D_rochet);

double eps_crit = eps_crit_0*(1.0-D);
res[0] = deto_BT - eps_crit;

return(res);
}

SMATRIX SALLOT_TB_DAMAGE_Q::df_newton_raphson(const VECTOR& x)
{ SMATRIX mat(1);

double Nr = x[0];

```

```

double dEox_dN = (Eox>1.e-9) ? 0.5*deox/Eox : 0.5e9*deox;

double dD_ox_dN = m1*dEox_dN*pow(Eox/h1,m1-1.0)/h1;
double dD_rochet_dN = 0.0;
if(deto_UL > 0.0) {
dD_rochet_dN = pow(deto_UL/eps0,n3) * ( pow(Eox/h1,m1) + Nr*dD_ox_dN );
}
double _D_rochet = (D_rochet<0.999) ? D_rochet : 0.999;
double _D_ox = (D_ox<0.999) ? D_ox : 0.999;
mat(0,0) = eps_crit_0 * ( dD_ox_dN * (1.0-_D_rochet) + dD_rochet_dN * (1.0-_D_ox) );

Timer_counter.max_count("BT damage newton iters",++newton_calls);
return(mat);
}

```

# Bibliographie

- [1] F.I. VERSNYDER et M.E. SHANK : The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification. *Materials Science and Engineering*, 6(4):213–247, 1970.
- [2] M. GELL, D.N. DUHL et A.F. GIAMEI : The development of single crystal superalloy turbine blades. *In Superalloy 1980*, 1980.
- [3] R.J. GOLDSTEIN : Film cooling. volume 7 de *Advances in Heat Transfer*, pages 321–379. 1971.
- [4] V.K. TOLPYGO et D.R. CLARKE : On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings. Part I : an experimental assessment. *Acta Materialia*, 52:5115–5127, 2004.
- [5] R. PANAT et K.J. HSIA : Experimental investigation of the bond-coat rumpling instability under isothermal and cyclic thermal histories in thermal barrier systems. *Proc. Of the Royal Society London A*, 460:1957–1979, 2004.
- [6] S.DRYEPONDT et D.R.CLARKE : Rumpling of platinum modified aluminide coatings during thermomechanical testing. *Materials science forum*, 595–598:51–58, 2008.
- [7] A. RAFFAITIN, D. MONCEAU, E. ANDRIEU et F. CRABOS : Cyclic oxidation of coated and uncoated single-crystal nickel-based superalloy MC2 analyzed by continuous thermogravimetry analysis. *Acta Materialia*, 54(17):4473–4487, 2006.
- [8] C.E. LOWELL, C.A. BARRETT, R.W. PALMER, J.V. AUPING et H.B. PROBST : COSP : A computer model of cyclic oxidation. *Oxidation of Metals*, 36:81–112, 1991.
- [9] D. POQUILLON et D. MONCEAU : Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high-temperature, cyclic-oxidation kinetics data. *Oxidation of Metals*, 59:409–431, 2003.
- [10] J. DOYCHAK, J. SMIALEK et T. MITCHELL : Transient oxidation of single-crystal  $\beta$ -NiAl. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 20:499–518, 1989.
- [11] M.W. BRUMM et H.J. GRABKE : The oxidation behaviour of NiAl-I. phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys. *Corrosion Science*, 33(11):1677–1690, 1992.
- [12] J.L. SMIALEK : Maintaining adhesion of protective  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scales. *JOM*, pages 22–25, 2000.
- [13] H. GUO, L. SUN, H. LI et S. GONG : High temperature oxidation behavior oh hafnium modified NiAl bond coat in eb-pvd thermal barrier coating system. *Thin Solid Films*, 516:5732–5735, 2008.

- [14] B.A. PINT, I.G. WRIGHT, W.Y. LEE, Y. ZHANG, K. PRÜSSNER et K.B. ALEXANDER : Substrate and bond coat compositions : factors affecting alumina scale adhesion. *Materials Science and Engineering A*, 245:201–211, 1998.
- [15] A.H. HEUER, Hovis D.B., J.L. SMIALEK et B. GLEESON : Alumina scale formation : A new perspective. *J. AM. Ceram. Soc.*, 94:146–153, 2011.
- [16] P.Y. HOU : Impurity effects on alumina scale growth. *J. AM. Ceram. Soc.*, 86:660–668, 2003.
- [17] X. ZHAO, H. GUO, Y. GAO, S. WANG et S. GONG : Effects of dy on transient oxidation behavior of eb-pvd  $\beta$ -NiAl coatings at elevated temperatures. *Chinese Journal of Aeronautics*, 24:363–368, 2011.
- [18] G. ZHANG, H. ZHANG et J. GUO : Improvement of cyclic oxidation resistance of a NiAl-based alloy modified by dy. *Surface and Coatings Technology*, 201:2270–2275, 2006.
- [19] H. GUO, T. ZHANG, S. WANG et S. GONG : Effect of dy on oxide scale adhesion of NiAl coatings at 1200i<sub>2</sub>c. *Corrosion Science*, 53:2228–2232, 2011.
- [20] M.S. FARRELL, D.H. BOONE et R. STREIFF : Oxide adhesion and growth characteristics on platinum-modified aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 32(1–4):69–84, 1987.
- [21] G. SMOLA, W. WANG, J. JEDLINSKI, B. GLEESON, K. KOWALSKI, A. BERNASIK et M. NOCUN : Mechanistic aspects of Pt-modified -NiAl alloy oxidation. *Materials at High Temperatures*, 26(3):273–280, 2009.
- [22] H.M. TAWANCY, A. UI-HAMID, N.M. ABBAS et M.O. ABOELFOTOH : Effect of platinum on the oxide-to-metal adhesion in thermal barrier coating systems. *Journal of Materials Science*, 43:2978–2989, 2008.
- [23] J.A. NESBITT, E.J. VINARCIK, C.A. BARRETT et J. DOYCHAK : Diffusional transport and predicting oxidative failure during cyclic oxidation of  $\beta$ -NiAl alloys. *Materials Science and Engineering A*, 153:561–566, 1992.
- [24] J. A. NESBITT et C. A. BARRETT : Predicting the oxidation-limited lifetime of  $\beta$ -NiAl. 1998.
- [25] J.A. NESBITT et R.W. HECKEL : Diffusional transport during the cyclic oxidation of  $\gamma + \beta$ , Ni-Cr-Al(Y,Zr) alloys. *Oxidation of Metals*, 29:75–102, 1988.
- [26] D. POQUILLON, D. OQUAB, B. VIGUIER, F. SÉNOCQ et D. MONCEAU : High-temperature oxidation kinetics of NiAl single crystal and oxide spallation as a function of crystallographic orientation. *Materials Science and Engineering : A*, 381(1–2):237–248, 2004.
- [27] N. VIALAS, D. MONCEAU et B. PIERAGGI : Effect of cycle frequency on high temperature oxidation behavior of alumina-forming coatings used for industrial gas turbine blades. *Materials science forum*, 461–464:747–754, 2004.
- [28] I. ROUZOU, R. MOLINS, L. RÉMY et F. JOMARD : *Study of the sulfur segregation for a TBC system*, volume 461-464. 2004.
- [29] P.Y. HOU et V.K. TOLPYGO : Examination of the platinum effect on the oxidation behavior of nickel-aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(4–7):623–627, 2007. ICMCTF 2007, 34th International Conference and Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2007).

- [30] J.L. SMIALEK et R.F. HEHEMANN : Transformation temperatures of martensite in  $\beta$ -phase nickel aluminide. *Metallurgical Transaction A*, 4:1571, 1973.
- [31] P. DEB, D.H. BOONE et T.F. MANLEY : Surface instability of platinum modified aluminide coatings during 1100°C cyclic testing. *Journal of Vacuum Science Technologies A*, 5:3366–3372, 1987.
- [32] B.A. PINT, S.A. SPEAKMAN, C.J. RAWN et Y. ZHANG : Deformation and phase transformations during the cyclic oxidation of ni-al and ni-al-pt. *JOM*, pages 47–52, 2006.
- [33] B.A. PINT : The role of chemical composition on the oxidation performance of aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 188–189:71–78, 2004.
- [34] A. KOSTER, E. FLEURY, E. VASSEUR et L. RÉMY : Thermal-mechanical fatigue testing. in : Automation in fatigue and fracture : Testing and analysis (edited by c. amzallag). *ASTM STP*, 1231:563–580, 1994.
- [35] M. HARVEY : *Ruine de revêtements aluminiformeurs induite par oxydation et chargement mécanique combinés*. Thèse de doctorat, Mines-ParisTech, France, 2011.
- [36] M. HARVEY, C. COURCIER, V. MAUREL et L. RÉMY : Oxide and TBC spallation in  $\beta$ -NiAl coated systems under mechanical loading. *Surface and Coatings Technology*, 203(5–7):432–436, 2008.
- [37] G. BESNARD, F. HILD et S. ROUX : 'finite-element' displacement fields analysis from digital images : Application to portevin-le chatelier bands. *Experimental Mechanics*, 46(6):789–803, 2006.
- [38] E. RABKIN, Y. AMOUYAL et L. KLINGER : Scanning probe microscopy study of grain boundary migration in NiAl. *Acta Materialia*, 52:4953–4959, 2004.
- [39] E. RABKIN, L. KLINGER, T. IZYUMOVA, A. BERNER et V. SEMENOV : Grain boundary grooving with simultaneous grain boundary sliding in Ni-rich NiAl. *Acta Materialia*, 49:1429–1438, 2001.
- [40] W.W.MULLINS : Grain boundary grooving by volume diffusion. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 218:354–361, 1960.
- [41] Z. SUO : Motions of microscopic surfaces in materials. *Advances in applied mechanics*, 33:193–279, 1997.
- [42] S. DRYEPONDT, J.R. PORTER et D.R. CLARKE : On the initiation of cyclic oxidation-induced rumpling of platinum-modified nickel aluminide coatings. *Acta Materialia*, 57:1717–1723, 2009.
- [43] V.K. TOLPYGO et D.R. CLARKE : Rumpling induced by thermal cycling of an overlay coating : the effect of coating thickness. *Acta Materialia*, 52:615–621, 2004.
- [44] V.K. TOLPYGO et D.R. CLARKE : Temperature and cycle-time dependence of rumpling in platinum-modified diffusion aluminide coatings. *Scripta Materialia*, 57:563–566, 2007.
- [45] R. PANAT, K.J. HSIA et J. OLDHAM : Rumpling instability in thermal barrier systems under isothermal conditions in vacuum. *Philosophical Magazine*, 85(1):45–64, 2005.

- [46] V.K. TOLPYGO, K.S. MURPHY et D.R. CLARKE : Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings. *Acta Materialia*, 56(3):489–499, 2008.
- [47] D.S. BALINT, S.S. KIM, Yu-Fu LUI, R. KITAZAWA, Y. KAGAWA et A.G. EVANS : Anisotropic TGO rumpling in EB-PVD thermal barrier coatings under in-phase thermomechanical loading. *Acta Materialia*, 59(6):2544–2555, 2011.
- [48] D.S. BALINT et J.W. HUTCHINSON : Undulation instability of a compressed elastic film on a nonlinear creeping substrate. *Acta Materialia*, 51(13):3965 – 3983, 2003.
- [49] D.S. BALINT et J.W. HUTCHINSON : An analytical model of rumpling in thermal barrier coatings. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(4):949–973, 2005.
- [50] R. HUANG : Kinetic wrinkling of an elastic film on a viscoelastic substrate. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(1):63–89, 2005.
- [51] N. MOKNI, M. KOSTRZEWA et F. SIDOROFF : Instability of an elastic film on a viscous layer. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 27(5):783–795, 2008.
- [52] R. HUANG et Z. SUO : Instability of a compressed elastic film on a viscous layer. *International Journal of Solids and Structures*, 39(7):1791–1802, 2002.
- [53] J. SONG, H. JIANG, Z.J. LIU, D.Y. KHANG, Y. HUANG, J.A. ROGERS, C. LU et C.G. KOH : Buckling of a stiff thin film on a compliant substrate in large deformation. *International Journal of Solids and Structures*, 45(10):3107–3121, 2008.
- [54] S.H. IM et R. HUANG : Wrinkle patterns of anisotropic crystal films on viscoelastic substrates. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(12):3315–3330, 2008.
- [55] W.W. MULLINS : The effect of thermal grooving on grain boundary motion. *Acta Metall.*, 6:414, 1958.
- [56] H.Gao et AL. : Crack-life grain-boundary diffusion wedges in thin metal films. *Acta Materialia*, 47:2865–2878, 1999.
- [57] F. JONSDOTTIR et L.B. FREUND : Equilibrium surface roughness of a strained epitaxial film due to surface diffusion induced by interface misfit dislocations. *Mechanics of Materials*, 20:337–349, 1995.
- [58] L.B. FREUND : Evolution of waviness on the surface of a strained elastic solid due to stress-driven diffusion. *Int. J. Solids Structures*, 32:911–923, 1995.
- [59] L.B. FREUND : Evolution of roughness on the surface of a strained elastic material due to stress-driven surface diffusion. *Acta Mechanica Sinica*, 10:16–26, 1994.
- [60] J. GRILHE : Study of roughness formation induced by homogeneous stress at the free surface of solids. *Acta metall. mater.*, 41:909–913, 1993.
- [61] D.J. SROLOVITZ : On the stability of surfaces of stressed solids. *Acta metall.*, 37:621–625, 1989.
- [62] P. VASUDEV, R.J. ASARO et W.A. TILLER : Interface morphology development during stress corrosion cracking-ii via volume diffusion. *Acta metallurgica*, 23:341–344, 1975.
- [63] R.J. ASARO et W.A. TILLER : Interface morphology development during stress corrosion cracking-i via surface diffusion. *Metallurgical Transactions*, 3:1789–1796, 1972.

- [64] F.A. NICHOLS et W.W. MULLINS : Surface- (interface-) and volume-diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 233:1840–1845, 1965.
- [65] R. PANAT, S. ZHANG et K.J. HSIA : Bond coat surface rumpling in thermal barrier coatings. *Acta Materialia*, 51:239–249, 2003.
- [66] Z. SUO : Wrinkling of the oxide scale on an aluminium-containing alloy at high temperatures. *J. Mech. Phys. Solids*, 43:829–846, 1995.
- [67] M.D. THOULESS : Effect of surface diffusion on the creep of thin films and sintered arrays of particles. *Acta Metall.Mater.*, 41:1057–1064, 1993.
- [68] R. PANAT et K.J. HSIA : Evolution of surface waviness in thin films via volume and surface diffusion. *Journal of applied physics*, 97:1–7, 2005.
- [69] N. BROLL : Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'Ingénieur*, page 19 p, 1996.
- [70] P. DHEZ : Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X. *Techniques de l'Ingénieur*, page 15 p, 1996.
- [71] A. BICKARD : *Endommagement sous sollicitations thermiques et mécaniques d'une barrière thermique et d'un aluminiure de nickel déposés sur un superalliage monocristallin*. Thèse de doctorat, Mines - ParisTech, France, 1998.
- [72] T.S. HILLE, T.J. NIJDAM, A.S.J. SUIKER, S. TURTELTaub et W.G. SLOOF : Damage growth triggered by interface irregularities in thermal barrier coatings. *Acta Materialia*, 57(9):2624–2630, 2009.
- [73] D.R. MUMM, A.G. EVANS et I.T. SPITSBERG : Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system. *Acta Materialia*, 49:2329–2340, 2001.
- [74] D. SEO, K. OGAWA, Y. NAKAO, H. MIURA et T. SHOJI : Influence of high-temperature creep stress on growth of thermally grown oxide in thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203(14):1979–1983, 2009.
- [75] A. ATKINSON et A. SELÇUK : Piezo-spectroscopy studies of stress and damage evolution in the thermally grown oxide in TBCs. *Materials science forum*, 461–464:655–662, 2004.
- [76] M. WEN, E.H. JORDAN et M. GELL : Evolution of photo-stimulated luminescence of EB-PVD/(Ni, Pt)Al thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering : A*, 398(1–2):99–107, 2005.
- [77] M. WEN, E.H. JORDAN et M. GELL : Effect of temperature on rumpling and thermally grown oxide stress in an EB-PVD thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 201:3289–3298, 2006.
- [78] S. SRIDHARAN, L. XIE, E.H. JORDAN et M. GELL : Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 179:286–296, 2004.
- [79] M. HARVEY, V. MAUREL et L. RÉMY : Statistics of thermally grown oxide spallation triggered by crystallographic orientation of a coated single crystal. Submitted, 2009.

- [80] S. GRAY, M. P. TAYLOR, E. CHAU et H. E. EVANS : Evaluation of the critical oxide thickness to initiate spallation from a lpps conical coating. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences*, 6:H016, 2003.
- [81] H.E. EVANS et R.C. LOBB : Conditions for the initiation of oxide-scale cracking and spallation. *Corrosion Science*, 24(3):209–222, 1984.
- [82] H. E. EVANS, G. P. MITCHELL, R. C. LOBB et D. R. J. OWEN : A numerical analysis of oxide spallation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences*, 440:1–22, 1993.
- [83] S. DARZENS, D.R. MUMM, D.R. CLARKE et A.G. EVANS : Observations and analysis of the influence of phase transformations on the instability of the thermally grown oxide in a thermal barrier system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34:511 – 522, 2003.
- [84] E. BASUKI, A. CROSKY et B. GLEESON : Interdiffusion behaviour in aluminide-coated René 80h at 1150°C. *Materials Science and Engineering*, A224:27–32, 1997.
- [85] J.H. CHEN et J.A. LITTLE : Degradation of the platinum aluminide coating on CMSX4 at 1100°C. *Surface and Coatings Technology*, 92:69 – 77, 1997.
- [86] M.F. SINGLETON, J.L. MURRAY et P. NASH : *Al-Ni, binary alloy phase diagrams*. AM. Soc. Met., 1986.
- [87] M.W. CHEN : Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings. *Acta Materialia*, 51:4279–4294, 2003.
- [88] N. VIALAS : *Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtements/superalloys à base de nickel. Prevision de durée de vie*. Thèse de doctorat, INPT Toulouse, France, 2004.
- [89] Y. ZHANG, J.A. HAYNES, B.A. PINT, I.G. WRIGHT et W.Y. LEE : Martensitic transformation in cvd NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings. *Surface and Coatings Technology*, 163–164:19–24, 2003.
- [90] M. REID, M.J. POMEROY et J.S. ROBINSON : Microstructural transformations in platinum aluminide coated cmsx-4 superalloy. *Materials Science Forum*, 461–464:343–350, 2004.
- [91] B.J. ZIMMERMAN : Rumpling phenomenon in platinum modified ni-al alloys. Mémoire de D.E.A., 2005.
- [92] R.J. THOMPSON, J.-C. ZHAO et K.J. HEMKER : Effect of ternary elements on a martensitic transformation in  $\beta$ -NiAl. *Intermetallics*, 18(5):796–802, 2010.
- [93] R. KAINUMA, H. OHTANI et K. ISHIDA : Effect of alloying elements on martensitic transformation in the binary NiAl( $\beta$ ) phase alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27:2445–2453, 1996.
- [94] D. HOVIS, L. HU, A. REDDY, A.H. HEUER, A.P. PAULIKAS et B.W. VEAL : In-situ studies of the TGO growth stresses and the martensitic transformation in the B2 phase in commercial Pt-modified NiAl and NiCoCrAlY bond coat alloys. *Int. J. Mat. Res.*, 98:1209–1213, 2007.

- [95] M. GÖBEL, A. RAHMEL, M. SCHÜTZE, M. SCHORR et W.T. WU : Interdiffusion between the platinum-modified aluminide coating rt 22 and nickel-based single-crystal superalloys at 1000 and 1200°C. *Materials at High Temperatures*, 12(4):301–309, 1994.
- [96] Y. ITOH et M. TAMURA : Reaction diffusion behaviors for interface between ni-based super alloys and vacuum plasma sprayed mcraly coatings. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 121:476–483, 1999.
- [97] H. BUCKLE et J. DESCAMPS : La diffusion en phases multiples et son application métallurgique. *Revue de metallurgie*, 508:569 – 578, 1951.
- [98] C.M.F. RAE, M.S. HOOK et R.C. REED : The effect of TCP morphology on the development of aluminide coated superalloys. *Materials Science and Engineering : A*, 396(1–2):231–239, 2005.
- [99] J. DONACHIE et O.H. KRIEGE : *Phase Extraction and Analysis in Superalloys - Summary of Investigations by ASTM Committee E-4 Task Group 1*. Defense Technical Information Center.
- [100] A. FARGEIX et G. GHIBAUDO : Dry oxidation of silicon : A new model of growth including relaxation of stress by viscous flow. *Journal of Applied Physics*, 54(12):7153 –7158, 1983.
- [101] G. GHIBAUDO : Modelling of silicon oxidation based on stress relaxation. *Philosophical Magazine Part B*, 55(2):147–158, 1987.
- [102] F. PEDRAZA, A.D. KENNEDY, J. KOPECEK et P. MORETTO : Investigation of the microstructure of platinum-modified aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(12–13):4032–4039, 2006.
- [103] H.B. AARON et G.R. KOTLER : Second phase dissolution. *Metallurgical Transactions*, 2:393–408, 1971.
- [104] T.C. ILLINGWORTH et I.O. GOLOSNOY : Numerical solutions of diffusion-controlled moving boundary problems which conserve solute. *Journal of Computational Physics*, 209(1):207–225, 2005.
- [105] Y. MINAMINO, Y. KOIZUMI, N. TSUJI, M. MORIOKA, K. HIRAO et Y. SHIRAI : Pt diffusion in B2-type ordered NiAl intermetallic compound and its diffusion mechanisms. *Science and Technology of Advanced Materials*, 1(4):237, 2000.
- [106] C. COURCIER, V. MAUREL, L. RÉMY, S. QUILICI, I. ROUZOU et A. PHELIPPEAU : Interfacial damage based life model for eb-pvd thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 205(13–14):3763–3773, 2011.
- [107] M. CALIEZ, F. FEYEL, S. KRUCH et J.-L. CHABOCHE : Oxidation induced stress fields in an eb-pvd thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 157(2–3):103–110, 2002.
- [108] P.K.Wright D.PAN, M.W.Chen et K.J.HEMKER : Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling. *Acta Materialia*, 51:2205–2217, 2003.
- [109] S.J. HONG, G.H. HWANG, W.K. HAN et S.G. KANG : Cyclic oxidation behavior of pt-modified aluminide coating treated with ultrasonic nanocrystal surface modification (unsm) on ni-based superalloy. *Surface and Coatings Technology*, 205(8–9):2714–2723, 2011.

- [110] H.M. TAWANCY, N.M. ABBAS et T.N. RHYS-JONES : Effect of substrate composition on the oxidation behavior of platinum-aluminized nickel-base superalloys. *Surface and Coatings Technology*, 54–55, Part 1:1–7, 1992.
- [111] J. DOYCHAK, J.L. SMIALEK et C.A. BARRETT : *The oxidation of Ni-Rich Ni-Al intermetallics*. National Aeronautics and Space Administration; For sale by the National Technical Information Service, [Washington, DC] : [Springfield, Va. :, 1988.
- [112] X. ZHAO, I.P. SHAPIRO et P. XIAO : Spinel formation in thermal barrier systems with a pt-enriched  $\gamma$ -ni+ $\gamma'$ -ni<sub>3</sub>al bond coat. *Surface and Coatings Technology*, 202: 2905–2916, 2008.
- [113] E.A.G. SHILLINGTON et D.R. CLARKE : Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminum depletion in the bond-coat. *Acta Materialia*, 47(4):1297–1305, 1999.
- [114] S. QUILICI : Internal report snecma. Rapport technique, Safran Group, 2008.
- [115] F.V.JR. NOLFI, P.G. SHEWMON et J.S. FOSTER : The dissolution kinetics of fe<sub>3</sub>c in ferrite. *Metallurgical Transactions*, pages 789–800, 1970.
- [116] H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER : *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, 1959.
- [117] Y. MINAMINO, H. YOSHIDA, S.B. JUNG, K. HIRAO et T. YAMANE : Diffusion of platinum and molybdenum in ni and ni<sub>3</sub>al. *Defect Diffusion Forum*, 143-147:257, 1997.
- [118] O. IVANCHENKO, N. SINDHWANI et A.A. LINNINGER : Exact solution of the diffusion-convection equation in cylindrical geometry. *AIChE Journal*, 58(4):1299–1302, 2012.
- [119] P.S. KHADKIKAR, I.E. LOCCI, K. VEDULA et G.M. MICHAL : Transformation to Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in a 63 at. pct Ni-Al alloy. *Metallurgical transactions A*, 24:83–94, 1993.
- [120] S. CHAKRAVORTY et C.M. WAYMAN : The thermoelastic martensitic transformation in  $\beta'$  Ni-Al alloys : I. textscrytallography and morphology. *Metallurgical transactions A*, 7:555–568, 1976.
- [121] Y. MISHIMA, S. OCHIAI et T. SUZUKI : Lattice parameters of Ni( $\gamma$ ), Ni<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ ) and Ni<sub>3</sub>Ga( $\gamma'$ ) solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements. *Acta Metallurgica*, 33(6):1161–1169, 1985.



## Modélisation de la durée de vie d'un revêtement aluminoformeur en conditions de sollicitations thermo-mécaniques

**RESUME :** Cette étude a pour objectif de modéliser la durée de vie d'un revêtement NiAlPt déposé sur un substrat monocristallin base Ni (AM1). Nous avons ici choisi d'étudier l'évolution de la microstructure du revêtement au cours du vieillissement en conditions de sollicitations thermo-mécaniques et d'établir des liens entre cette évolution microstructurale et la durée de vie évaluée sur des essais standard de cyclage thermiques. La base d'essai réalisée regroupe des essais d'oxydation cycliques à différentes températures et fréquences de cyclage ainsi que des essais de fatigue mécano-thermique, en phase, hors-phase et complexes. Pour chaque condition testée, des essais interrompus ont permis d'estimer les évolutions microstructurales en fonction des conditions de chargement thermo-mécanique jusqu'à des temps relativement longs. Nous avons en particulier estimé les évolutions de rugosité de surface, d'épaisseur de la couche d'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage, et la fraction de phase  $\gamma'$  transformée. Ces deux paramètres sont corrélés respectivement au maximum de la courbe de gain de masse et au nombre de cycle nécessaire pour atteindre un gain de masse nul, pour le système étudié en oxydation cyclique. Nous avons modélisé l'évolution de l'épaisseur de la couche d'interdiffusion en fonction des conditions de chargement thermo-mécaniques. La transformation de phase a été modélisée à l'aide d'un bilan de flux de matière dans le revêtement fonction de l'intégrité de la couche d'oxyde de croissance et de la rugosité de surface. Ces deux modèles ont permis d'estimer l'évolution microstructurale du revêtement en fonction des différents paramètres de chargement thermo-mécanique, et donc d'estimer une durée de vie basée sur ces critères.

**Mots clés :** revêtement aluminoformeur, changement de phase, zone d'interdiffusion, rumpling, modélisation

## Lifetime modelling of turbine blade coatings under thermo-mechanical loadings

**ABSTRACT :** This study aims at modeling the life time of a NiAlPt coating deposited on a single crystal nickel-based superalloy AM1 and used under thermo-mechanical loadings. The strategy adopted is to correlate the microstructural evolution of the coating as a function of its life time, evaluated during standard thermal cycling.

The experimental work included cyclic oxidation tests at different temperatures, cycling frequencies and in-phase, out-of-phase and complex thermo-mechanical loadings. For each of the tested condition, interrupted tests allowed the characterization of the microstructure evolution as a function of the loading parameters up to relatively long ageing time. Especially, the roughness of the coating surface has been investigated as well as the interdiffusion zone (IDZ) thickness evolution or the fraction of  $\gamma'$  phase transformed within the coating. These two last parameters were found to be correlated respectively to the time needed to reach the maximum of the Net Mass Gain curve and the time needed to reach the zero mass gain of the curve, under thermal cycling conditions.

A model of the interdiffusion (IDZ) thickness evolution was proposed as a function of the loading parameters. The phase transformation in the coating was modeled using a mass balance condition for the aluminum in the coating, including roughness of the surface and oxide scale integrity considerations. This model based on original criteria allowed the estimation of the life time of a coated turbine blade under service conditions.

**Keywords :** alumina-forming coating, phase transformation, interdiffusion zone, rumpling, model