



Etude des mécanismes d'endommagement d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel

Catherine Guerre

► To cite this version:

Catherine Guerre. Etude des mécanismes d'endommagement d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT: . pastel-00936161

HAL Id: pastel-00936161

<https://pastel.hal.science/pastel-00936161>

Submitted on 24 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ECOLE DES MINES
DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité «Science et Génie des Matériaux»

présentée et soutenue
le 10 juillet 2002
par
Catherine GUERRE

**Etude des mécanismes d'endommagement d'un système
barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel.**

Directeurs de thèse : Régine MOLINS et Luc REMY

Jury

Mme S. DEGALLAIX
M. P. STEINMETZ
M. G. BERANGER
M. J.L. CHABOCHE
M. J.Y. GUEDOU
Mme R. MOLINS
M. L. REMY

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse : Régine Molins et Luc Rémy.

Régine sait à quel point j'ai apprécié son implication dans cette thèse, son soutien et son enthousiasme infaillibles ... Je tiens à remercier Luc de m'avoir permis de faire cette thèse et de m'avoir fait partager un peu de sa grande expérience.

Mes remerciements vont aussi à mes compagnons thésards (des anciens aux petits jeunes) avec qui j'ai partagé quelques questionnements et beaucoup de bons moments: Anny, Myriam, Manu, Hélène, Stéphane, Yann, Adil, Nader, Laurent, Christian, Sylvain, Isabelle, Alexandra, Laurent, Isabelle,...

J'adresse de chaleureux remerciements aux collègues du Centre des Matériaux qui savent accueillir les thésards et les accompagner tout au long de leur thèse : Alain, Yvon, Christiane et Céline pour qui les essais et les microscopes n'ont pas de secret, Véronique pour sa gentillesse et son aide précieuse en de nombreuses circonstances, Liliane, Nicole, Brigitte, Hélène, Véronique, Loïc, Richard, ... Chacun contribue à créer ce climat « particulier » au Centre.

Je tiens aussi à remercier aussi les personnes de Snecma Moteurs, qui ont suivi et soutenu cette étude : Jean-Yves Guédou, Philippe Perruchaut et Kristel Le Biavant.

Je remercie les membres du jury et, plus particulièrement, G. Béranger pour avoir présidé ce jury et S. Degallaix et P. Steinmetz pour avoir accepté la lourde tâche de rapporteurs.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien constant.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre I : Matériau et techniques expérimentales</i>	<i>9</i>
I. Matériau	11
1. Dépôt céramique	11
2. La sous-couche d'accrochage	11
3. Le substrat	12
4. Elaboration et traitements	13
II. Techniques expérimentales	14
1. Traitements d'oxydation	14
2. Fatigue anisotherme	15
3. Essais d'écaillage	18
4. Moyens d'observations	19
<i>Chapitre II: Le système barrière thermique: état brut de dépôt</i>	<i>25</i>
I. Rappel sur le procédé de dépôt	27
II. Substrat	27
III. Sous-couche d'accrochage	29
IV. Oxyde	31
V. Revêtement céramique	33
VI. Conclusion	34
<i>Chapitre III: Sollicitations thermiques isothermes</i>	<i>49</i>
I. Evolutions microstructurales à 1100°C	52
1. Phénomènes d'interdiffusion et chimie du revêtement	52
2. Sous-couche d'accrochage	53
3. Substrat	56
II. Evolution de la couche d'oxyde à 1100°C	56
1. Morphologie	58
2. Chimie des interfaces	60
3. Défauts dans la couche d'alumine	61
III. Oxydation et évolution microstructurale	63

1. Oxydation et stabilité microstructurale	63
2. Endommagement sous sollicitations thermiques isothermes	68
Chapitre IV: Sollicitations anisothermes	89
I. Sollicitations anisothermes sans contrainte imposée	91
1. Oxydation à 900°C	91
2. Oxydations cyclique et anisotherme	93
II. Fatigue anisotherme	98
1. Bibliographie	98
2. Choix du cycle	100
3. Endommagement	102
4. Influence de l'amplitude de déformation mécanique sur l'endommagement	105
5. Durée de vie	106
6. Effet du taux de soufre	107
III. Conclusion	108
1. Evolution microstructurale	108
2. Endommagement	108
Chapitre V: Résistance à l'écaillage	
I. Protocole expérimental	135
1. Contexte	135
2. Campagne d'essais réalisée	137
II. Caractérisation de l'écaillage	140
1. Observation des faciès d'écaillage	140
2. Caractérisation fine de l'écaillage	141
III. Discussion	143
1. Effet du temps de pré-oxydation	143
2. Influence du taux de soufre	146
3. Influence de la géométrie de l'échantillon	148
4. Influence de la nature de la pré-oxydation	151
IV. Conclusion	153

Chapitre VI: Mécanismes d'endommagement du système barrière thermique	173
I. Introduction	175
II. Effet du soufre	177
1. Bibliographie	177
2. Détection et localisation du soufre	181
3. Mise en évidence de l'effet du soufre	182
4. Discussion de l'effet du soufre	184
III. Endommagement sous oxydation isotherme	189
1. Origine des contraintes	189
2. Mécanisme d'écaillage sous oxydation isotherme	190
3. Modèle d'endommagement sous oxydation isotherme	192
IV. Endommagement sous oxydation cyclique	201
1. Origine des contraintes	201
2. Mécanisme d'écaillage sous oxydation cyclique	202
V. Endommagement sous des sollicitations thermo-mécaniques	203
1. Origine des contraintes	203
2. Mécanismes	204
3. Analyse de l'épaisseur des multi-couches	205
4. Conclusion : interprétation des observations	206
VI. L'écaillage macroscopique	207
1. Analyse des faciès d'écaillage	207
2. Modélisation de l'écaillage macroscopique	209
Conclusion générale	245
Bibliographie	253
Annexe I	265
Annexe II	277
Annexe III	281

INTRODUCTION

Les motoristes, visant à améliorer les performances des turboréacteurs, cherchent à augmenter les températures d'entrée des turbines haute pression (TET).

Pour réaliser cet enjeu, les aubes de turbine qui fonctionnent dans les parties chaudes des turboréacteurs ont bénéficié d'innovations technologiques notables au cours des cinquante dernières années. Les activités R et D des motoristes portent sur les matériaux utilisés, mais aussi sur les techniques de refroidissement des pièces et sur le développement, plus récemment, de dépôts anti-oxydation et de barrières thermiques.

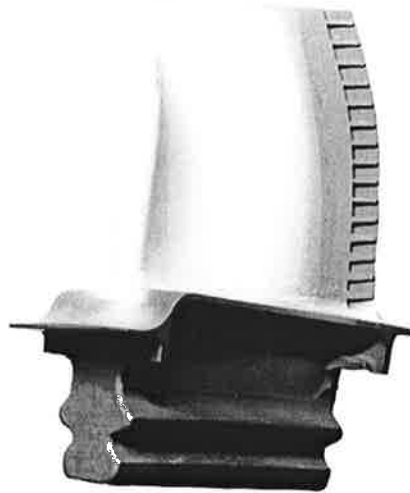


Figure 1 : aube mobile de turbine haute pression (source Snecma Moteurs)

Le recours à des isolants thermiques comme les barrières étudiées permet un gain notable en performance puisque ces dernières réduisent la température du métal sous-jacent d'environ 50°C.

Le matériau de cette étude est développé pour les aubes de turbine haute pression (figure 1) du turboréacteur M88 (figure 2). Ce moteur, dernier né des moteurs militaires Snecma, équipe les avions de combat Rafale.

Les aubes de turbine sont des pièces complexes situées dans les parties les plus chaudes du turboréacteur et soumises à des sollicitations sévères.

Ces pièces tournantes sont soumises à des efforts centrifuges qui induisent des efforts de fluage. De plus, au cours des cycles de décollage-vol stabilisé-atterrissage, elles sont le siège de gradient thermique dans leur paroi (figure 3) à l'origine de contraintes d'origine thermique. Les aubes subissent donc des sollicitations de fatigue. De plus, elles fonctionnent dans un environnement agressif à haute température, et doivent donc présenter une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion. Les matériaux utilisés doivent conserver de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures proches de 85 % de leur température de fusion.



Figure 2 : moteur M88, d'après www.snecma.com

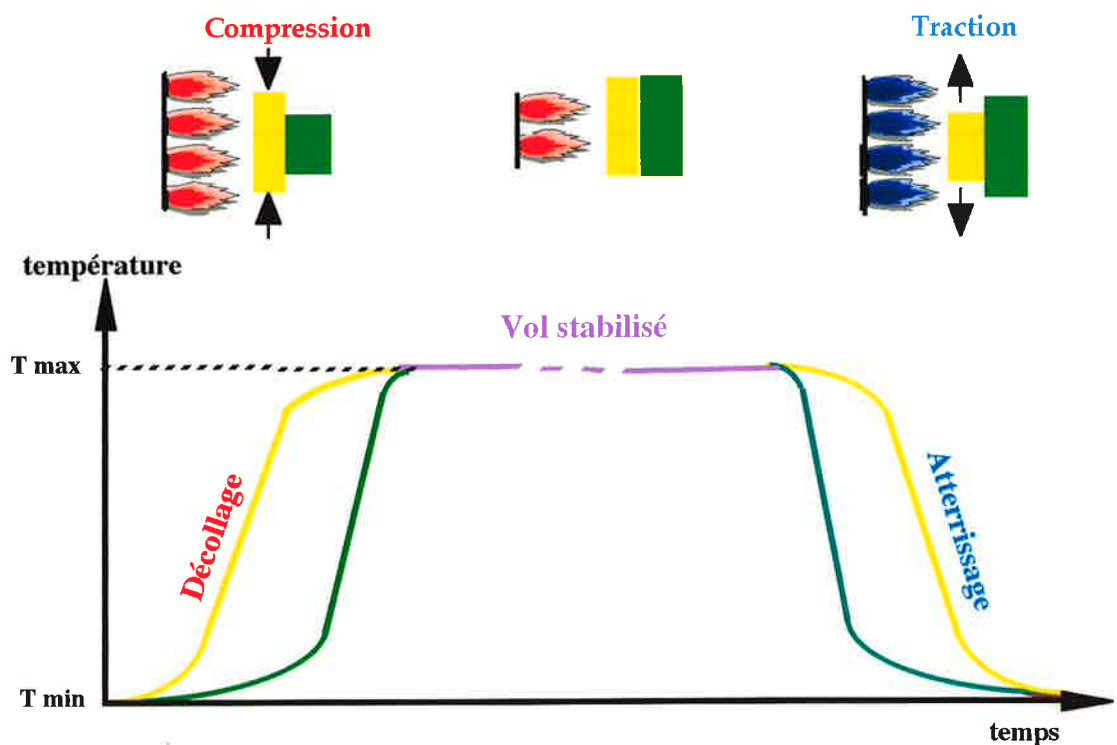


Figure 3 : schéma illustrant l'origine des contraintes thermiques dans les aubes de turbine.

Les premiers alliages pour aube (figure 4) étaient des alliages base nickel fabriqués par forgeage. Les alliages base nickel sont caractérisés par une matrice γ de structure cubique à faces centrées durcie par la précipitation d'une phase intermétallique cohérente et de carbures.

La fabrication des alliages base nickel par forgeage est limitée aux nuances contenant une fraction de phase durcissante (principalement la phase γ') inférieure à environ 50 %. C'est pourquoi, le recours au procédé par fonderie a permis d'utiliser des nuances plus riches en phase γ' qui présentaient de meilleures propriétés mécaniques à haute température. Une des sollicitations importantes étant le fluage, des améliorations notables ont été apportées en éliminant les joints de grains perpendiculaires aux efforts grâce à la fabrication d'aubes par solidification dirigée. De plus, la technique de la coulée à cire perdue, a permis la mise au point d'aubes creuses à parois minces bénéficiant ainsi des techniques de refroidissement à cavités internes.

Le développement s'est poursuivi par la mise au point d'alliages monocristallins. L'aube n'est formée que d'un seul grain. L'élimination des joints de grains permet une augmentation des propriétés en fluage à haute température. De plus, l'utilisation d'alliages monocristallins permet de diminuer les teneurs en carbone, en zirconium et en bore. Ces éléments servaient, notamment, à renforcer les joints de grains, mais présentaient l'inconvénient de limiter la fraction volumique de phase durcissante γ' et constituaient des sources d'amorçage de fissures. L'utilisation de l'anisotropie intrinsèque aux matériaux monocristallins a permis de bénéficier du faible module d'Young dans la direction [001] pour les propriétés en fatigue thermique (due aux gradients thermiques dans la paroi de l'aube).

Par rapport à un superalliage polycristallin équiaxe, les avantages donnés par l'anisotropie élastique, l'absence de joints de grains et le recours à de nouvelles nuances ont permis un gain en fluage d'un facteur 2, en fatigue thermique d'un facteur 8 et en ductilité d'un facteur 4 ([Lautridou2000], [Guédou1986]).

L'amélioration des superalliages et des techniques de refroidissement des aubes ayant permis d'augmenter la TET (température d'entrée de turbine), les problèmes liés à l'oxydation et à la corrosion se sont avérés de plus en plus critiques. Et ce, d'autant plus, que les teneurs en éléments favorables à une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, comme le chrome, sont réduites au profit des éléments d'addition favorisant un fort pourcentage de phase γ' .

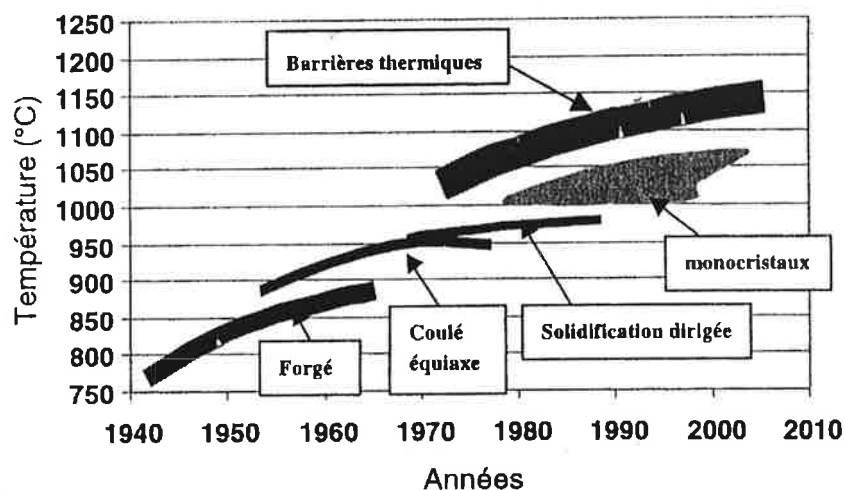


Figure 4 : évolution de la température de service des superalliages, d'après Audisio [Audisio1999].

Introduction

C'est pourquoi, le recours à des revêtements anti-oxydation s'est imposé. Le principe de ces revêtements consiste en la formation d'oxydes protecteurs qui "isolent" le superalliage de l'environnement. Un oxyde est dit protecteur lorsque :

- il est thermodynamiquement stable,
- sa cinétique d'oxydation est lente (il doit donc être dense et adhérent),
- il a une température de fusion élevée.

Les oxydes répondant à ces critères sont les oxydes de chrome et l'alumine. Toutefois, au-dessus de 900°C, seule l'alumine (Al_2O_3) est stable et sert de couche de protection. Les alliages aluminifères représentent alors les candidats les mieux adaptés aux aubes monocristallines fonctionnant à des températures supérieures à 900°C.

Les revêtements aluminifères utilisés sont de deux types :

- les revêtements élaborés par diffusion. Le plus utilisé est l'aluminure de nickel ($\beta\text{-NiAl}$). Pour améliorer les propriétés de résistance à l'oxydation dans des conditions encore plus sévères, les revêtements à base d'aluminure sont modifiés par l'ajout de platine, de palladium ou de chrome.

- les revêtements de type « overlay ». Leur composition est plus complexe, de type MCrAlY (avec $\text{M} = \text{Ni}$ et / ou Co , Fe). Ils se forment sans interdiffusion avec le substrat et sont déposés par projection plasma ou par dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons (EB-PVD).

Les revêtements MCrAlY et les aluminures modifiés par des éléments précieux sont très comparables en termes de coût et de performances.

Aujourd'hui, les améliorations des techniques de refroidissement des aubes et des compositions de superalliages ne permettent plus de gains notables de TET par rapport aux investissements nécessaires. C'est pourquoi le recours à de nouvelles technologies s'impose. Une nouvelle classe de matériaux [Audisio1999] de type intermétalliques ou céramiques structurales n'étant pas envisageable rapidement, la technologie de barrières thermiques s'est imposée comme un choix stratégique.

Le principe de la barrière thermique consiste en l'utilisation d'un dépôt céramique de faible conductivité thermique afin de permettre une réduction de la température de surface de la pièce. Le revêtement de céramique est déposé sur une sous-couche d'accrochage composée d'un alliage aluminifère. Cette sous-couche assure un rôle de protection contre l'oxydation, le revêtement céramique étant perméable à l'oxygène, et permet d'accommoder les différences de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et la céramique.

Le dépôt d'un système barrière thermique permet une augmentation de durée de vie des composants ou une augmentation de rendement (par l'augmentation de la TET) pour une même durée de vie.

Dans le cas des revêtements pour les aubes HP, les revêtements de barrières thermiques ont été développés afin d'augmenter le rendement thermodynamique du moteur.

La durée de vie d'un système barrière thermique est limitée par son écaillage, puisqu'il provoque une augmentation de la température du superalliage qui conduit à la

ruine rapide de l'aube. L'oxydation de la sous-couche d'accrochage joue un rôle majeur dans l'évolution de la tenue du revêtement à haute température.

Le choix s'est porté sur l'utilisation de dépôts EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition), qui associent une faible conductivité thermique et un faible module élastique qui permet d'accommoder les contraintes thermiques et ce, pour une faible épaisseur déposée (0,12 mm) et, par conséquent, un faible poids.

Le contexte exposé précédemment montre que les sollicitations auxquelles sont soumises les aubes sont complexes.

L'un des objectifs de cette étude est d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de l'endommagement du système barrière thermique sous des conditions réelles de sollicitations. Pour cela, l'essai de fatigue anisotherme qui associe des sollicitations thermiques et des sollicitations mécaniques imposées permet de reproduire un cycle proche de celui auquel sont soumises les aubes sous des conditions de service.

Toutefois, l'analyse de l'endommagement en fatigue anisotherme est complexe puisqu'il fait intervenir des phénomènes de couplages entre les différentes étapes du cycle imposé et entre les sollicitations thermiques et mécaniques. Des essais découplés s'imposent alors pour une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de l'endommagement du système barrière thermique.

Cette étude fait partie d'un projet Snecma Moteurs – ONERA – Ecole des Mines.

Dans le cadre de ce projet, les travaux antérieurs de Bickard [Bickard1998] ont porté sur de l'AM1 à taux de soufre standard. Cette étude a montré l'intérêt des essais de fatigue anisotherme pour simuler l'endommagement des aubes sous des conditions réelles de sollicitations et elle a montré les spécificités de l'endommagement dans le cas d'un couplage oxydation / mécanique, qui conduit à une accélération de la cinétique d'oxydation par rapport aux conditions d'oxydation isotherme.

Conjointement, les travaux de Ibégazène [Ibégazène2000] traitent plus particulièrement de l'endommagement sous oxydation isotherme et cyclique du superalliage revêtu d'une partie ou de la totalité du revêtement.

Dans la continuité de ces travaux, cette étude a pour objectif d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement du système barrière thermique déposé sur l'AM1 à taux de soufre standard et sur l'AM1 appauvri en soufre. La détermination des mécanismes s'appuie sur une analyse fine de l'endommagement et de l'évolution microstructurale du matériau pour des essais d'oxydation isothermes, des essais d'oxydation cycliques avec temps de maintien et des essais de fatigue anisotherme. La réalisation d'essais interrompus avant l'écaillage du revêtement permet de définir, dans certains cas, la cinétique de l'endommagement. Des essais de compression à la température ambiante réalisés à la suite des essais interrompus fournissent une estimation de la résistance résiduelle à l'écaillage du revêtement.

Introduction

Dans le cadre du projet Snecma – ONERA – Ecole des Mines, cette étude fournit des éléments expérimentaux pour la réalisation d'un modèle de durée de vie, en complément de l'analyse micromécanique proposée par Caliez [Caliez2001].

Ce manuscrit comprend six chapitres.

Le premier chapitre introduit les techniques expérimentales et le matériau de l'étude.

Le deuxième chapitre présente une description détaillée du matériau à l'état brut de dépôt. Le système barrière thermique est un système multicouches issu d'une élaboration complexe et une caractérisation fine de l'état brut de dépôt est nécessaire pour une meilleure compréhension des évolutions du matériau sous sollicitations.

Le troisième chapitre traite des évolutions du matériau sous des sollicitations thermiques isothermes et aborde plus particulièrement les évolutions microstructurales dans le revêtement et son oxydation à la température de 1100°C, ce qui simule les phénomènes intervenant durant l'étape du vol stabilisé du cycle aéronautique.

Dans le chapitre IV, les sollicitations étudiées sont plus proches des sollicitations réelles puisqu'il s'agit de sollicitations thermiques anisothermes et de sollicitations thermomécaniques (fatigue anisotherme), qui rendent compte de l'alternance du cycle complet décollage – vol stabilisé – atterrissage. Dans ce chapitre, l'accent est mis sur les spécificités de l'endommagement sous des sollicitations anisothermes.

Le chapitre V présente les essais d'écaillage qui permettent de tester la résistance à l'écaillage d'éprouvettes soumises préalablement à des essais interrompus sous les différentes sollicitations décrites dans les chapitres précédents (sollicitations thermiques isothermes, sollicitations thermiques anisothermes et fatigue anisotherme). Les résultats des essais d'écaillage sont associés à des observations à différentes échelles de la surface des éprouvettes.

Enfin, le chapitre VI décrit les différents mécanismes d'endommagement du système barrière thermique en fonction de différents paramètres : effet du soufre contenu dans le superalliage et effet du type de sollicitation (isotherme, cyclique, thermomécanique). Puis, ce chapitre discute de l'interprétation des essais d'écaillage de façon à fournir les éléments nécessaires à un modèle industriel de prévision de durée de vie.

CHAPITRE I

MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre débutera par une présentation du matériau, puis les principales techniques expérimentales utilisées seront décrites.

I. Matériau	11
1. Dépôt céramique	11
2. La sous-couche d'accrochage	11
3. Le substrat	12
4. Elaboration et traitements	13
II. Techniques expérimentales	14
1. Traitements d'oxydation	14
2. Fatigue anisotherme	15
3. Essais d'écaillage	18
4. Moyens d'observations	19

I. Matériau

Le matériau de l'étude est de l'AM1 revêtu d'une barrière thermique. Les barrières thermiques sont des revêtements duplex composés d'un dépôt céramique et d'une sous-couche (figure I.1).

1. Dépôt céramique

Le dépôt céramique est de la zircone partiellement stabilisée par 8% en masse d'yttrine (PSZ : partially stabilised zirconia). Le dépôt céramique assure le rôle d'isolant thermique. Il permet de diminuer la température du substrat. Il est déposé par EB- PVD (Electron Beam Physical Vapour Deposition) qui est un dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons. Le dépôt est réalisé, dans une enceinte sous vide, par le bombardement d'une cible de zircone yttrée par un faisceau d'électrons. Les espèces évaporées se condensent sur le substrat chauffé à la température d'environ 1100°C. Ce procédé lui confère une structure colonnaire (figure I.2) qui permet de mieux accommoder les contraintes d'origine thermique.

L'ajout d'yttrine (Y_2O_3) permet de stabiliser la phase t' qui se forme à la température du traitement de dépôt et qui est instable à température ambiante. En effet, la transformation de cette phase quadratique en phase monoclinique entraîne une variation de volume importante (3 à 5%) qui conduit à la ruine du matériau [Lelait1992].

Contrairement aux barrières thermiques déposées par plasma, les dépôts EB-PVD présentent les caractéristiques suivantes :

- une meilleure durée de vie, notamment en terme de résistance à la fatigue thermique,
- un état de surface final du revêtement plus régulier,
- un gain en masse, les épaisseurs déposées nécessaires pour une bonne isolation thermiques étant plus faibles.

2. La sous-couche d'accrochage

La sous-couche d'accrochage est un aluminure de nickel modifié platine (Ni, Pt) Al. Cette sous-couche a plusieurs fonctions. Elle permet d'accommoder les différences de coefficients de dilatation thermique entre le revêtement céramique et le superalliage. Le dépôt céramique étant perméable à l'oxygène, la sous-couche permet de protéger le superalliage contre l'oxydation en formant à haute température un oxyde protecteur. L'alumine formée a, de plus, un rôle de colle, en favorisant un accrochage physico-chimique de la céramique.

L'ajout de platine modifie l'activité de l'aluminium dans la sous-couche et en améliore ainsi les propriétés anti-oxydation [Ibégazène2000].

Comme pour le dépôt céramique, le traitement d'aluminisation chimique en phase vapeur a été réalisé par Chromalloy UK. Ces dépôts, contrairement aux dépôts par voie physique ou par projection plasma, se forment par interdiffusion avec le substrat. Leur microstructure et leur chimie dépendent donc non seulement du procédé utilisé mais aussi de la nature du substrat sous-jacent [Mévrel1987], [Nicholls2000].

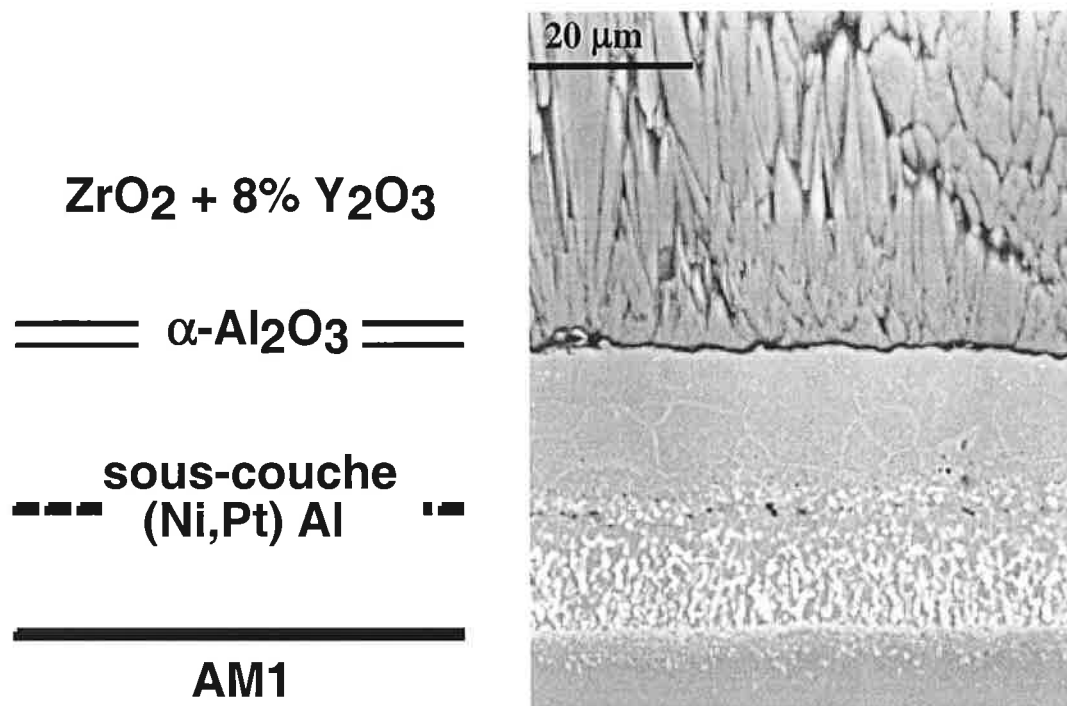


Figure I.1: vue en coupe du système barrière thermique de l'étude.

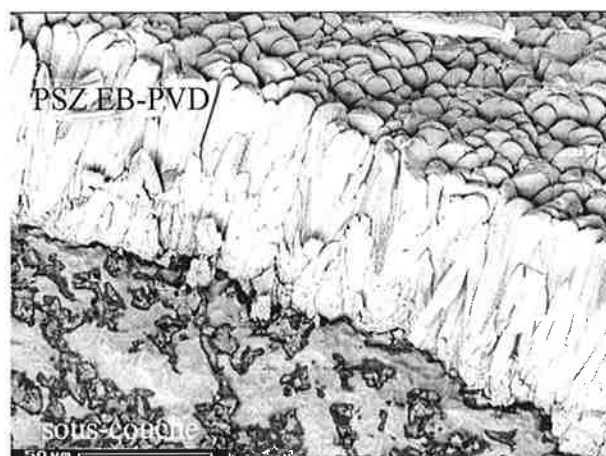


Figure I.2 : fractographie du revêtement céramique, vue de la surface d'une éprouvette partiellement écaillée, PSZ EB-PVD: Partially Stabilized Zirconia- Electron Beam Physical Vapour Deposition.

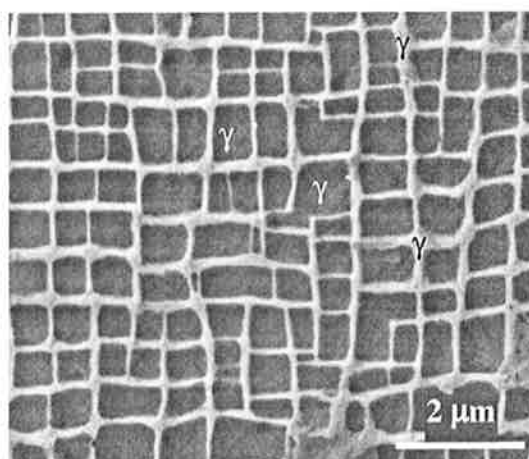


Figure I.3 : AM1, précipités cuboïdaux de γ' dans une matrice γ .

3. Le substrat

Le substrat est l'alliage AM1 issu d'un brevet TECPHY, ONERA, Ecole des Mines et Snecma. C'est un superalliage base nickel monocristallin constitué d'une matrice γ et contenant une fraction volumique égale à 68 % de précipités cohérents γ' (figure I.3). Le matériau est fourni par Snecma Moteurs sous la forme de barreaux monocristallins orientés selon la direction [001]. Les éprouvettes sont usinées de sorte que cette orientation soit parallèle à l'axe de sollicitation.

La phase γ est une solution solide de nickel de structure CFC contenant un pourcentage important d'éléments tels que le Cr, Mo, W, Co et Ta [Guédou1986]. Les précipités γ' de formule $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Al})$ sont sous la forme de précipités cuboïdaux cohérents avec la matrice γ .

La composition chimique de l'AM1 est présentée dans le tableau I.1.

	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ta	Al	Ti	C	Fe
min.	bal	6	7	1,8	5	7,5	5,1	1		
max.	bal	7	8	2,2	6	8,5	5,5	1,4	0,01	0,2

Tableau I.1 : composition de l'AM1 (en pourcentage massique)

Un des objectifs de cette étude est de comparer deux types de substrat : un substrat à taux de soufre standard (2 ppm) et un substrat à taux de soufre réduit. Le second est obtenu soit à partir d'un AM1 standard auquel on a appliqué un traitement visant à réduire son taux de soufre (traitement de désulfuration) ou bien l'AM1 est directement élaboré avec un taux de soufre très faible (élaboration dite de triple fusion). L'AM1 contient alors un taux de soufre inférieur à 0,2 ppm (déterminé par GDMS, Glow Discharge Mass Spectrometry).

4. Elaboration et traitements

Les éprouvettes sont soumises aux traitements thermiques et aux procédés de dépôt décrits ci-dessous. Ces derniers sont choisis de façon à reproduire les conditions d'élaboration des aubes de turbine.

Les opérations sont les suivantes :

- élaboration des barreaux,
- traitement de remise en solution des γ' (T1): 1300°C, 3h sous argon,
- usinage des éprouvettes,
- traitement RT22 (dépôt de la sous-couche) :
 - sablage au corindon neuf,
 - nettoyage aux ultra-sons (15 min),
 - plaquage platine,
 - traitement thermique sous vide (1100°C, 1h),

- aluminisation phase vapeur (1100°C, 1h),
- traitement de diffusion AlPt (1100°C, 1h),
- traitement CT33 (dépôt de la céramique) :
 - sablage,
 - soufflage air comprimé,
 - dépôt céramique EB-PVD, maximum 1100°C pendant 1h,
 - contrôle qualité de l'accrochage de la BT :traitement thermique sous vide 1100°C 1h,
 - blanchiment de la céramique (R2):
traitement thermique sous air à 700°C 30 min,
- traitement de vieillissement : 870°C, 16h.

Nous constatons que le matériau de l'étude est un système complexe. C'est un matériau multi-couches, qui est le lieu d'interactions chimiques notables.

Une description plus détaillée de la microstructure du matériau à l'état brut de dépôt et de son évolution microstructurale à haute température sera donnée dans les chapitres II et III.

II. Techniques expérimentales

1. Traitements d'oxydation

Les essais d'oxydation isotherme sous air ont été réalisés dans un four radiant au Centre des Matériaux. Les éprouvettes sont introduites dans le four après la mise en température. Le refroidissement est réalisé four coupé. Les éprouvettes ne sont pas retirées du four avant que la température n'atteigne environ 200°C. Un relevé de la température de l'éprouvette au cours du refroidissement est donné sur la figure I.4. Les traitements d'oxydation sont réalisés à 1100°C pour la plupart. Seuls quelques traitements à 900°C ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales.

Les traitements d'oxydation cyclique ont été réalisés pour la majeure partie à Snecma Moteurs sur un banc d'oxydation cyclique. Le cycle est composé d'un temps de maintien d'une heure dans un four à 1100°C et d'un refroidissement forcé de 15 min, permettant de descendre à une température d'environ 40°C.

Seul un essai d'oxydation cyclique a été réalisé au centre des matériaux. Cet essai reprend exactement le même cycle thermique que celui des essais de fatigue anisotherme et est réalisé sur le même dispositif expérimental. Dans ce cas, le cycle thermique est piloté par un asservissement de type proportionnel et la température de l'éprouvette est mesurée à l'aide d'un thermocouple positionné en contact avec la zone centrale de l'éprouvette. Le cycle et le matériel utilisés seront décrits dans la partie présentant les essais de fatigue anisotherme.

Afin de comparer les essais d'oxydation isotherme et cyclique, un temps équivalent à 1100°C est calculé. Pour les essais d'oxydation cyclique, le temps équivalent à 1100°C vaut 70% de la durée du cycle (critère défini par Snecma Moteurs). Pour l'essai d'oxydation anisotherme, le temps de chauffage n'est pas inclus dans le temps de maintien, le temps équivalent à 1100°C est égal à la moyenne entre deux valeurs. La première est égale au nombre de cycles multiplié par la durée du temps de maintien. La seconde prend en compte une partie du chauffage et du refroidissement qui s'ajoute au temps de maintien (325 s au lieu de 300 s, durée du temps de maintien à 1100°C).

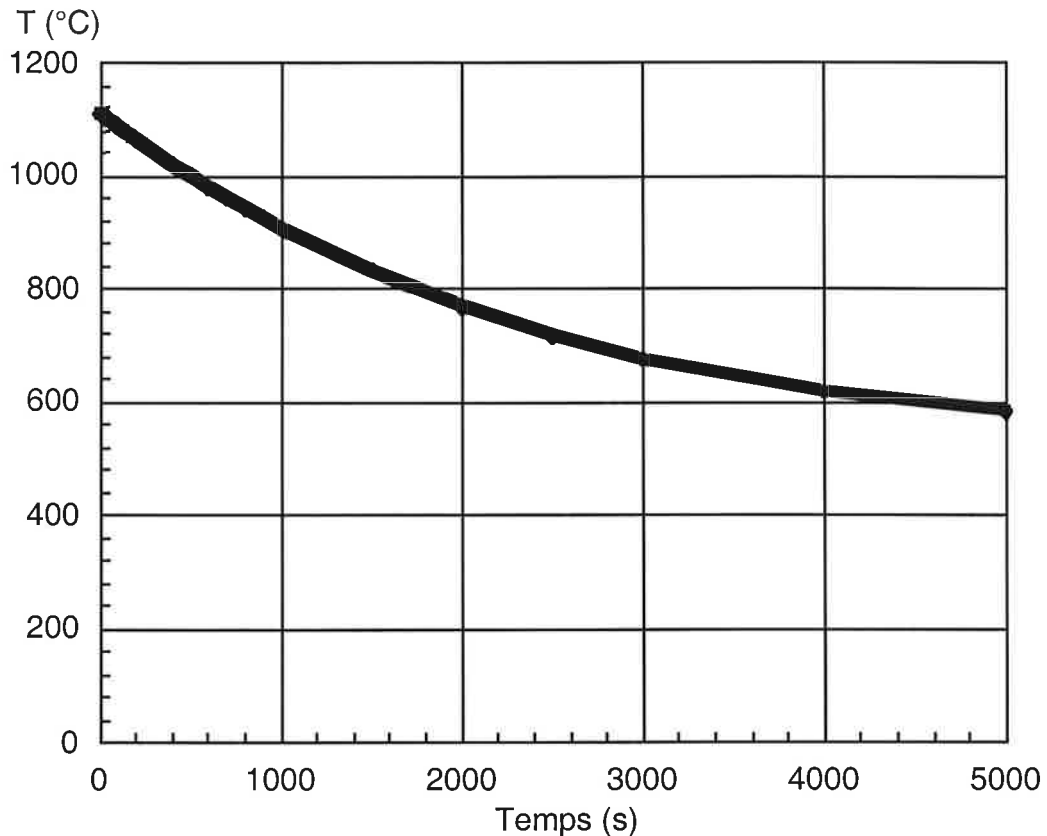


Figure I.4 : évolution de la température en fonction du temps au cours du refroidissement four coupé réalisé pour les essais d'oxydation isotherme.

2. Fatigue anisotherme

Dans l'introduction, nous avons vu que les sollicitations subies par les aubes de turbine HP sont complexes. Elles mettent en jeu à la fois de la fatigue thermique due au gradient de température dans la paroi de l'aube, et du fluage dans un environnement à haute température.

Pour mieux comprendre les mécanismes de l'endommagement dans les conditions réelles de sollicitations, il est nécessaire de réaliser des essais permettant de les reproduire. L'essai de fatigue anisotherme permet de reproduire ces sollicitations thermiques et mécaniques sur un élément de volume. La température est homogène sur toute la surface de la zone utile de l'éprouvette et le cycle thermique appliqué comprend un chauffage, un temps de maintien à haute température et un refroidissement. Conjointement, une déformation mécanique est imposée et permet de reproduire les contraintes thermiques des pièces réelles. Cet essai est donc reproductible et permet une grande flexibilité en terme de cycles imposés [Rémy1986].

Le dispositif de fatigue anisotherme permet le pilotage synchrone d'un cycle thermique et d'un cycle mécanique sur une éprouvette de type élément de volume [Koster1994].

Les essais de cette étude ont été réalisés sur une machine servo-hydraulique Instron 8500 munie d'une cellule de charge de ± 50 kN.

La figure I.5 est une représentation schématique du dispositif de fatigue anisotherme développé au Centre des Matériaux et la figure I.6 montre un dispositif en cours de fonctionnement. Les éprouvettes utilisées sont tubulaires de diamètre extérieur 11 mm et d'épaisseur de paroi 1 mm (figure I.7).

Un ordinateur génère deux signaux synchrones en température et en déformation. La déformation totale est définie comme la somme de la déformation mécanique imposée et de la déformation due à la dilatation thermique. L'acquisition de la dilatation thermique est faite lors des cycles de stabilisation, qui sont réalisés avant chaque essai. Ils consistent à appliquer uniquement le cyclage en température sous un chargement nul de façon à obtenir un cycle thermique reproductible. Dans le cas particulier des superalliages revêtus de barrière thermique, 6 cycles de stabilisation sont nécessaires pour obtenir la stabilisation du cycle thermique. Au cours du dernier cycle de stabilisation, la dilatation thermique est acquise par l'ordinateur qui calcule alors la déformation totale à appliquer de façon à obtenir la déformation mécanique voulue.

La déformation est mesurée par un extensomètre axial à tiges d'alumine positionné au milieu de la partie utile de l'éprouvette. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple attaché à la surface au centre de la partie utile de l'éprouvette et maintenu en contact par un fil de platine. Compte tenu de la température maximale du cycle thermique, des thermocouples de type platine / platine rhodié ont été utilisés.

Le chauffage par radiation est assuré par un four 4 lobes à lampes halogènes. La température en surface du revêtement céramique étant supérieure à la température du métal, ce moyen de chauffage permet de reproduire un gradient de température comparable à celui des aubes, contrairement aux moyens de chauffage par induction [Zhang1999-1]. De plus, c'est un moyen de chauffage rapide puisqu'il permet une vitesse de chauffage maximale de $5^{\circ}\text{C sec}^{-1}$.

Le refroidissement se fait par convection naturelle puis par un refroidissement forcé assuré par le passage d'air comprimé à travers des perçages dans la paroi du four. La puissance délivrée par le four et celle de l'électrovanne contrôlant le débit d'air comprimé sont gérées par un Eurotherm relié à l'ordinateur. Les grandeurs expérimentales (température, déformation totale, charge) sont enregistrées par l'ordinateur pour tous les cycles réalisés avec une fréquence de 10 Hz.

Le temps équivalent à 1100°C est calculé de la même façon que dans le cas des essais d'oxydation anisotherme, en prenant en compte les cycles de stabilisation pour la valeur maximale.

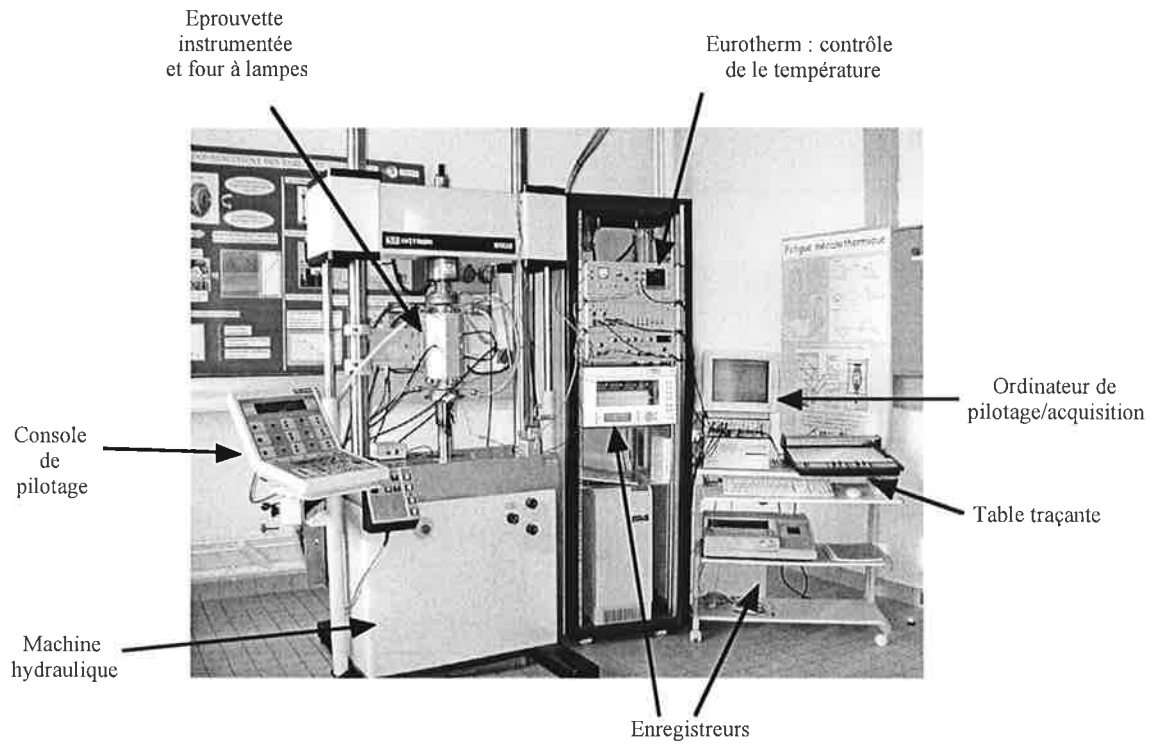


Figure I.5 : Installation de fatigue anisotherme, machine d'essai hydraulique et systèmes de pilotage et d'acquisition.

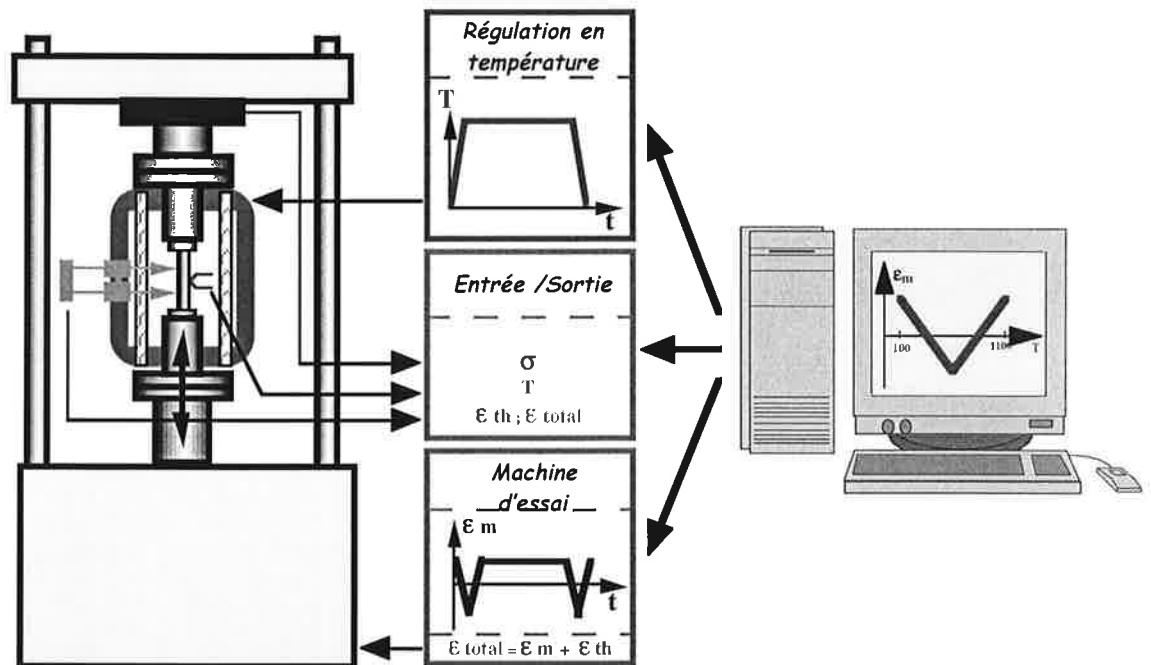


Figure I.6 : schéma de principe de la fatigue anisotherme.

3. Essais d'écaillage

L'écaillage du revêtement des aubes de turbine consiste en la perte d'une partie ou de la totalité du revêtement et entraîne la mise à nu du matériau. La température de surface du métal est, alors, trop élevée et un endommagement rapide se produit.

L'écaillage même partiel du revêtement est considéré comme un critère de durée de vie.

Pour tester la résistance à l'écaillage du matériau, des essais d'écaillage ont été réalisés. Dans la littérature, un auteur [Wright1998] décrit la réalisation d'essais comparables. Ces essais se déroulent en deux étapes. La première consiste en un traitement de préoxydation à haute température. Ce traitement peut comporter des sollicitations thermiques sans contrainte imposée, c'est le cas de l'oxydation isotherme à 1100°C ou de l'oxydation anisotherme. Il peut aussi consister en un essai combinant des sollicitations thermiques et des sollicitations mécaniques imposées. Il s'agit, dans ce cas, d'un essai de fatigue anisotherme.

Le principe de la pré-oxydation consiste à générer un pré-endommagement à haute température du matériau. En effet, à haute température et / ou sous sollicitations mécaniques, le système barrière thermique est modifié. La couche d'oxyde croît et des défauts se développent dans la couche et aux différentes interfaces. De plus, des modifications microstructurales se produisent entre les différentes couches du système barrière thermique. A haute température, en conséquence de ces modifications, la résistance à l'écaillage du revêtement est modifiée. Le traitement de préoxydation peut donc être considéré comme un pré-endommagement du système barrière thermique.

Suite au traitement de préoxydation, un essai de compression est mené jusqu'à l'écaillage macroscopique du revêtement. Cet essai est réalisé à température ambiante et est piloté par incréments de déformation. Entre chaque incrément de déformation, un contrôle visuel de l'éprouvette est réalisé pour détecter toute trace d'écaillage ou de délaminage macroscopique.

Les détails techniques des différents traitements de préoxydation ont été décrits précédemment. Il s'agit :

- d'oxydation isotherme à 1100°C,
- d'oxydation cyclique (réalisée à Snecma Moteurs),
- de fatigue anisotherme.

Les éprouvettes utilisées pour les essais d'écaillage sont de plusieurs sortes :

- une des géométries utilisées a été spécialement développée pour ce type d'essais par A. Bickard [Bickard1998]. Il s'agit de l'éprouvette AG2C (Axisymétrique à Génératrice Circulaire Concave) appelée aussi éprouvette "diabolo" (figure I.8). Cette éprouvette présente l'avantage de permettre d'étudier lors d'un essai toute une plage de déformation, la déformation maximale étant localisée dans la section centrale. Il s'agit d'une éprouvette à section variable mais adaptée aux revêtements, c'est-à-dire sans singularité de géométrie afin d'éviter l'écaillage sur ces singularités. Dans le cas précis de cette étude, comme les essais sont tous menés jusqu'à l'écaillage du revêtement, cette géométrie permet de localiser la perte du revêtement dans la zone centrale de l'éprouvette. Nous verrons que cet écaillage est plus ou moins localisé selon le degré de préendommagement de l'éprouvette avant l'essai de compression.

- les autres géométries utilisées sont des géométries cylindriques ($\varnothing 6$ mm et $\varnothing 8$ mm). Les diamètres sont ceux d'éprouvettes utilisées pour la fatigue oligocyclique ($\varnothing 6$ mm pour les éprouvettes testées au Centre des Matériaux, figure I.9 et $\varnothing 8$ mm pour les éprouvettes testées par Snecma Moteurs, figure I.10). On s'affranchit, pour ces éprouvettes, de l'effet du rayon de courbure inverse.

- nous avons aussi utilisé des éprouvettes tubulaires (figure I.7) de diamètre intérieur $\varnothing 9$ mm et d'épaisseur de paroi 1 mm. La géométrie de ces éprouvettes est spécifique aux essais de fatigue anisotherme.

Nous avons donc utilisé 4 types d'éprouvettes :

- éprouvettes diabolos,
- éprouvettes cylindriques $\varnothing 6$,
- éprouvettes cylindriques $\varnothing 8$,
- éprouvettes tubulaires ($\varnothing \text{ ext } = 11$ et $\varnothing \text{ int } = 9$).

Le détail des combinaisons géométrie / type de préoxydation testées sera donné dans le chapitre V consacré aux essais d'écaillage.

En première approche, les essais d'écaillage permettent une comparaison de la résistance à l'écaillage du revêtement en fonction des conditions d'essais (temps et type de pré-oxydation, géométrie de l'éprouvette).

Au delà de cette comparaison, la compression lente par paliers est un test sur structure qui permet de mesurer la résistance à l'écaillage du système.

4. Moyens d'observations

a. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

- Préparation des échantillons

Une partie des éprouvettes a été observée en surface. Dans ce cas, la préparation consiste en un léger nettoyage à l'éthanol. Comme l'éprouvette est introduite en totalité dans la chambre du microscope, il est nécessaire de la faire dégazer pendant un temps assez long afin de faciliter la mise sous vide. Le revêtement n'étant pas conducteur et l'intermétallique mauvais conducteur, un dépôt de quelques nm à base d'un alliage or-palladium est réalisé.

Pour les échantillons observés en coupe polie, leur préparation a nécessité quelques précautions propres aux échantillons revêtus afin de ne pas détériorer le système barrière thermique.

La première étape consiste, avant toute découpe, à enrober l'échantillon dans son intégralité par une imprégnation sous vide avec une résine à froid (EPOFIX).

Puis, le tronçonnage d'un échantillon revêtu doit se faire avec une mise en compression du revêtement pour en prévenir le délaminage ou l'écaillage. De plus, la vitesse de rotation de la meule et l'avancée du plateau doivent être lentes pour éviter l'endommagement du revêtement.

Pour le prépolissage, les papiers utilisés sont en carbure de silicium à partir du grade 600. Pour ce papier et pour celui de grade 1200, l'échantillon est placé de façon à

ce que la céramique soit en compression pour les mêmes raisons que précédemment. De même, la vitesse de rotation de plateau doit être lente et la lubrification importante. Pour les polissages plus fins, on utilise des draps contenant de la pâte diamantée. L'échantillon est, alors, placé de façon à polir du substrat vers la zircone pour éviter que l'arrachage de grains de zircone ne raye le reste de la surface. Les échantillons sont polis miroir jusqu'au micron.

La résine n'étant pas conductrice, un film à base d'or-palladium est déposé sur la totalité de l'échantillon et de la laque d'argent est appliquée sur les zones hors de la plage d'observation.

- Observations

Le microscope à balayage principalement utilisé est un microscope à canon à effet de champ DSM 982 Gemini. Il présente l'intérêt de pouvoir être utilisé avec une faible tension d'accélération tout en permettant une bonne résolution. Sur le matériau étudié, nous avons pu couramment faire des observations sous des tensions de 2-3 kV pour des grossissements allant jusqu'à 30 000. Les techniques classiques d'observations en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés qui révèlent le contraste chimique ont été utilisées. Le microscope est équipé d'un système d'analyse EDS.

Des analyses (analyses ponctuelles, profils et cartographies quantitatives) WDS ont pu être réalisées sur une microsonde.

b. Microscopie électronique en transmission

- Préparation des échantillons

Les lames observées en microscopie en transmission sont des sections transverses. L'intérêt est de pouvoir ainsi observer une coupe comprenant à la fois le revêtement de zircone, l'oxyde protecteur, la sous-couche et le substrat. Pour préparer ces lames, la difficulté réside dans le fait qu'il s'agit d'un multimatériau qui présente, selon les conditions, des défauts de la dimension de la lame (fissures, pores) qui rendent fragiles les interfaces.

Le procédé utilisé pour préparer les lames consiste en plusieurs étapes décrites ci-dessous.

La première étape consiste à découper des tranches d'environ 2 mm de largeur avec une microtronceuse.

Deux morceaux de largeur à peu près identiques sont collés en vis à vis, c'est-à-dire zircone contre zircone. La colle utilisée est la MBond 610. L'échantillon est sous la forme de parallélépipèdes rectangles de largeur environ 2 mm, de hauteur 2 mm et de longueur variable.

Ces parallélogrammes sont insérés dans des tubes en acier inoxydable préalablement remplis de résine époxy. Les tubes ont un diamètre extérieur de 3 mm qui correspond aux dimensions classiques d'une lame mince. La résine utilisée est la G1, commercialisée par GATAN pour les sections transverses.

Chaque tube est alors tronçonné en rondelles d'environ 250 μm d'épaisseur.

Les rondelles sont ensuite polies mécaniquement au papier grade 1200 jusqu'à une épaisseur d'environ 80 μm . Pour un polissage contrôlé, la lame collée sur un plot

est insérée dans un « disc grinder ». Une vis micrométrique permet de suivre la hauteur de polissage de l'échantillon.

Les deux faces sont polies successivement afin qu'elles soient parallèles. Une des faces est polie miroir pour obtenir le bon état de surface nécessaire à un amincissement ionique régulier.

Un cuvetage est réalisé sur l'autre face à l'aide d'une meule concave. Cette étape permet de réduire le temps d'amincissement ionique, d'obtenir une surface amincie plus importante tout en conservant des bords plus épais et donc plus résistants. Elle permet aussi d'éviter un amincissement trop différentiel entre le métal et la céramique (vitesses d'abrasion très différentes).

La lame est ensuite amincie par bombardement ionique.

Les lames minces des états bruts de dépôt et oxydés en isotherme ont été réalisées par la technique décrite ci-dessus. La préparation des lames par cette technique a été possible pour des échantillons présentant une bonne adhérence (matériaux bas soufre et yttrés, temps d'oxydation courts). Par conséquent, comme le fait remarquer Pint [Pint2001], ce sont les échantillons les moins endommagés qui sont observés en microscopie en transmission et plus particulièrement les zones les plus adhérentes de ces échantillons. Ceci montre la nécessité de développer des techniques de préparations différentes palliant cet inconvénient.

Dans cette optique, pour la réalisation de lames minces sur des états plus endommagés, nous avons testé la technique des faisceaux d'ions focalisés (FIB ou Focussed Ion Beam) par « liftout ». La technique du « liftout » consiste à préparer in-situ une lame mince par amincissement par un faisceau d'ions puis à la transférer sur une grille à trous. La préparation par FIB, technique rapide et précise, est largement utilisée en routine pour la préparation des semi-conducteurs et ouvre de nombreuses possibilités dans le cas des matériaux hétérogènes. Des essais de faisabilité ont été réalisés chez FEI.

- Observations

Le microscope utilisé est un Philips EM 430 de tension 300 kV. Le microscope est équipé d'une baie STEM (scanning transmission electron microscopy) et d'un système d'analyse X (PGT/IMIX-PTS (position tagged spectrometry)).

Pour l'étude chimique du système barrière thermique, des cartographies spectrales ont été réalisées. Elles ont nécessité l'acquisition de fichiers contenant les informations spectrales en chaque pixel, à savoir le nombre de photons en fonction de leur énergie. Le traitement a posteriori de ces fichiers permet de créer des images X après sélection d'une fenêtre en énergie, d'obtenir et de quantifier des spectres de régions données, d'établir des images de phases et d'améliorer la statistique dans le cas d'analyse de trace [Molins2001].

Les essais réalisés consistent soit en des sollicitations thermiques sans contrainte imposée, soit en des sollicitations thermiques et mécaniques combinées. Les essais de fatigue anisotherme ont pour objectif de reproduire les conditions réelles de sollicitations. Les essais d'oxydation isotherme et cyclique permettent de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans l'essai complexe que constitue la fatigue anisotherme.

Une des originalités de cette étude réside dans les différentes échelles d'observation utilisées. L'écaillage est un phénomène macroscopique mais pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, nous avons étudié le matériau de l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique de la microscopie électronique en transmission.

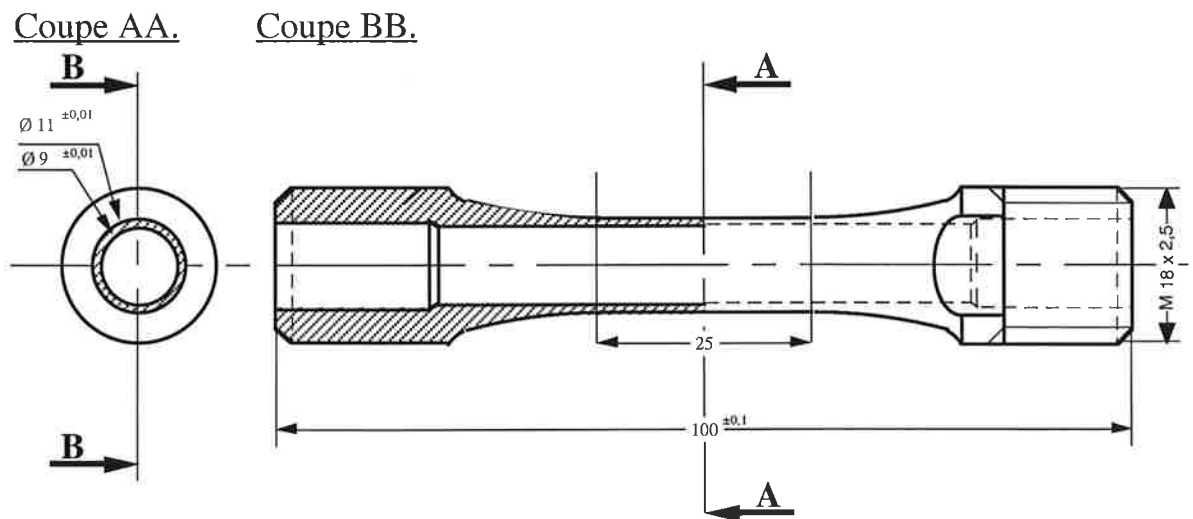


Figure I.7 : schéma d'une éprouvette de fatigue anisotherme.

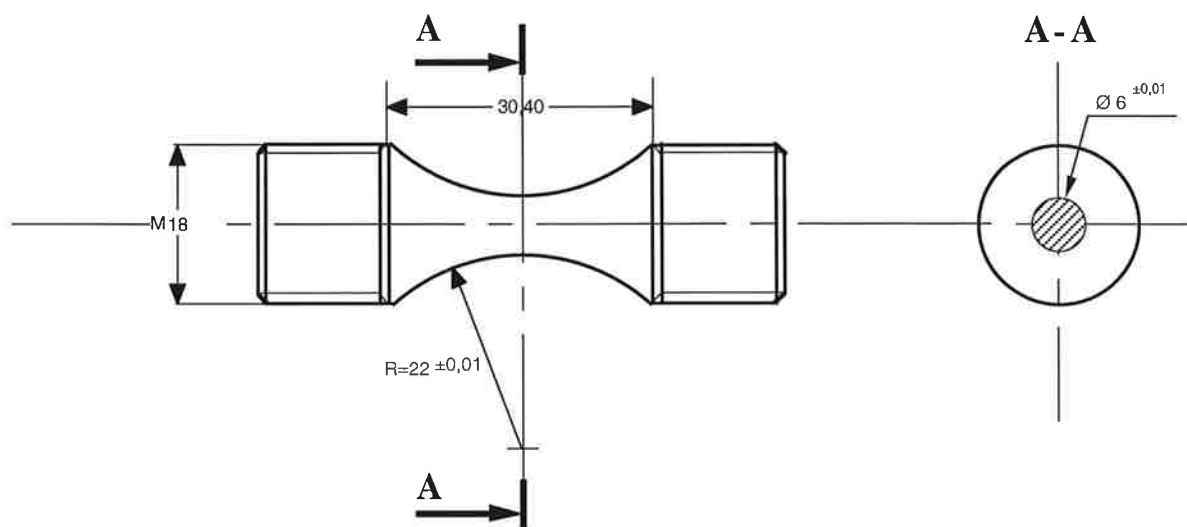


Figure I.8 : schéma d'une éprouvette AG2C (Axisymétrique à Génératrice Circulaire Concave) ou éprouvette diabolo.

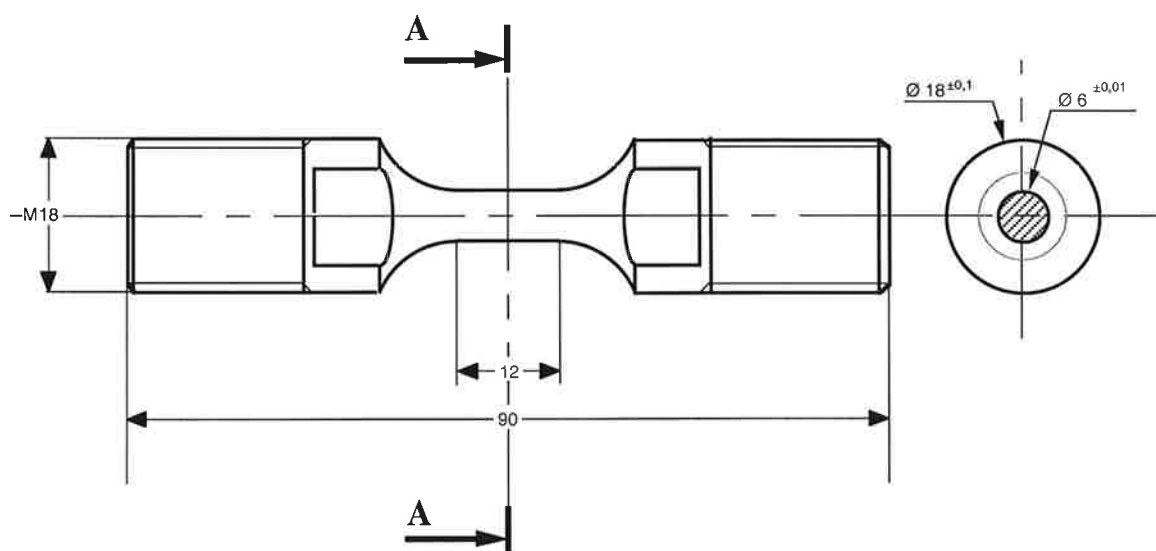


Figure I.9 : schéma de l'éprouvette cylindrique Ø 6.

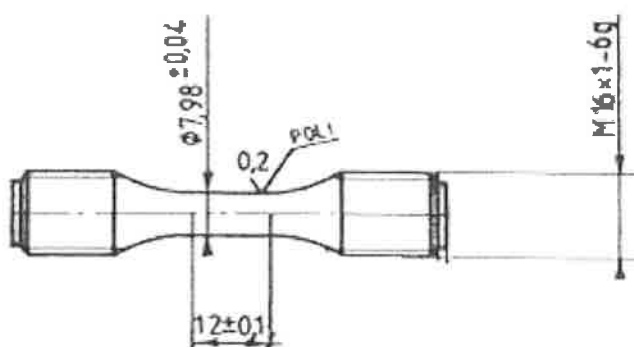


Figure I.10 : schéma de l'éprouvette cylindrique Ø 8 (d'après un document Snecma Moteurs).

CHAPITRE II

LE SYSTEME BARRIERE THERMIQUE : ETAT BRUT DE DEPOT

Le système barrière thermique est un revêtement duplex, il est constitué d'un revêtement céramique et d'une sous-couche d'accrochage. Cette dernière se compose d'une zone externe et d'une zone interne (ou zone d'interdiffusion) (figure II.1).

Un rappel sur le procédé de dépôt sera suivi par la description détaillée de la microstructure des différentes parties du matériau.

I. Rappel sur le procédé de dépôt	27
II. Substrat	27
III. Sous-couche d'accrochage	29
IV. Oxyde	32
V. Revêtement céramique	33
VI. Conclusion	35

I. Rappel sur le procédé de dépôt

Le traitement d'aluminisation est un traitement dit basse activité, ce qui signifie que l'activité de l'aluminium dans le ciment est faible, au contraire des dépôts haute activité. La sous-couche se forme, alors, par diffusion préférentielle du nickel du substrat vers la surface, et par apport d'aluminium par le ciment. La sous-couche NiAlPt ainsi formée peut être dissociée en :

- une partie formée au-dessus de la surface initiale du superalliage appelée sous-couche externe ou zone externe,
- une partie formée sous la surface initiale du superalliage et appelée zone interne ou zone d'interdiffusion. Elle est générée par la transformation de l'AM1 suite à un appauvrissement en nickel et à un apport d'aluminium par le ciment.

La préparation de surface du superalliage avant dépôt comprend une opération de sablage au corindon. Suite à ce traitement, et malgré le nettoyage par soufflage à l'air comprimé, quelques grains de corindon (alumine cristallisée) restent incrustés marquant ainsi la surface initiale du superalliage. Sur certains matériaux, on ne distingue pas uniquement un liseré d'alumine mais deux. Ils indiquent l'épaisseur de platine électro-déposée avant le traitement d'aluminisation.

La surface initiale du superalliage est, par conséquent, localisée à l'interface entre la sous-couche externe et la sous-couche interne ([Duret1983], figure II.2) et marquée par la présence de ces liserés d'alumine.

Ce chapitre décrit le système barrière thermique de la microstructure au cœur du substrat à celle du revêtement céramique de zircone yttrée.

II. Substrat

La caractérisation microstructurale a été réalisée sur trois systèmes, qui se distinguent par la nature du superalliage sous-jacent. Le matériau essentiel de la thèse est l'AM1 bas soufre. Cependant, la microstructure de l'AM1 dit standard, objet de la thèse de Bickard [Bickard1998], a été aussi caractérisée. Enfin, à titre de comparaison, Snecma Moteurs nous a fourni quelques échantillons avec un substrat dopé en yttrium. Rappelons que l'AM1 à taux de soufre standard est noté AM1 standard, l'AM1 à bas taux de soufre est intitulé AM1 bas soufre, et l'AM1 dopé en yttrium, AM1 yttré.

A cœur, l'AM1 consiste en une matrice γ contenant des précipités cuboïdaux de γ' (figure II.3). La phase γ est une solution solide de structure cubique à faces centrées et la phase γ' est une phase intermétallique ordonnée. La phase γ contient des éléments d'alliage lourds comme le chrome, le cobalt, le tungstène et le molybdène dont une des fonctions est d'assurer de bonnes propriétés mécaniques à haute température. La phase durcissante γ' est de type Ni_3 (Ti, Ta, Al). Les atomes de titane et de tantale occupent les sites du sous-réseau d'aluminium de la structure cristalline [Durand-Charre1997]. Le paramètre de maille mesuré en diffraction électronique est de 3,53 Å. La cohérence des précipités γ' est liée au faible écart paramétrique existant entre les phases γ et γ' .

Compte tenu de la formation du revêtement, la zone externe du substrat est déstabilisée par les phénomènes d'interdiffusion qui interviennent au cours du traitement d'aluminisation. Cette zone est notamment appauvrie en nickel et, bien qu'elle ne soit pas transformée en (Ni, Pt) Al, sa microstructure est différente de celle observée à cœur.

A proximité du revêtement, le cliché de microscopie en transmission (figure II.4) montre la mise en radeaux des précipités γ' , ce qui se traduit par leur coalescence aux dépens des couloirs γ . Cette mise en radeaux a souvent été observée dans la littérature après des essais mécaniques [Espié1996], [Hanriot1993], [Durand-Charre1997]. Cependant, dans notre cas, la déstabilisation de la zone externe du substrat semble liée aux importants phénomènes d'interdiffusion qui se produisent pendant le procédé de formation du dépôt.

Au cours de la coalescence de la phase γ' , les éléments d'alliage auparavant contenus dans la phase γ ne sont plus solubles dans γ' . Ils précipitent donc sous forme d'aiguilles qui suivent les anciens couloirs γ (figures II.4 et II.5). Ces précipités sont dénommés phases TCP (Topologically Closed Packed). Cette dénomination est associée à leur structure très compacte dans deux directions et moins compacte dans la troisième direction. Les phases TCP existent sous plusieurs structures cristallographiques et leur paramètre de maille dépend de leur composition chimique [Damachie1972], [LeStrat1989], [Sims1987].

Dans la zone externe du substrat, des analyses chimiques fines ont été réalisées en microscopie en transmission. L'exploitation des informations contenues dans la cartographie spectrale de la figure II.5 permet d'extraire les spectres globaux de chaque phase. Une analyse semi-quantitative de ces spectres globaux fournit les compositions chimiques des phases en présence.

Les résultats concernant les analyses chimiques des phases γ et γ' ainsi que des précipités de phase TCP de cette zone sont donnés dans le tableau II.1.

	Al	Pt	Cr	Co	Ni	Ti	Ta	Mo	W
phase γ'	4,8	0,4	4,1	5,9	77	2	4,8	0,1	0,9
phase γ	3,5	0,1	12,9	8,6	67,2	1,4	3	0,6	2
précipités TCP	4	0,2	19,6	11	43,5	1	3,7	5	12

Tableau II.1: Composition des phases γ , γ' et TCP dans la zone externe de l'AM1 (composition atomique), déterminée par analyse X en microscopie en transmission.

Les précipités de phase TCP contiennent des éléments lourds comme le tungstène, le chrome, le cobalt et le molybdène. La déstabilisation du substrat se traduisant par une augmentation de la fraction de phase γ' aux dépens de la phase γ , les éléments d'alliage, auparavant contenus dans la phase γ et qui ne sont pas solubles dans γ' , précipitent.

La fraction volumique de phase γ' augmente à proximité de la sous-couche interne et la zone la plus externe du substrat est composée uniquement d'une matrice γ' contenant des précipités de phase TCP de forme elliptique.

La profondeur du substrat affecté initialement par le procédé de dépôt et donnant lieu à une déstabilisation de la structure γ / γ' est de l'ordre de quelques microns. Elle est la conséquence des fortes interactions chimiques existant entre le dépôt et l'AM1.

L'interface entre le substrat et la zone interne de la sous-couche est caractérisée par le passage d'une matrice γ' monocristalline à une matrice β polycristalline visible sur la figure II.6.

III. Sous-couche d'accrochage

La matrice de la sous-couche est formée de grains d'aluminiure de nickel modifié platine (β - (Ni,Pt)Al).

β - NiAl a une structure cristallographique ordonnée de type B2 (groupe d'espace Pm-3m, type CsCl).

La structure cristallographique de notre revêtement a été confirmée par diffraction électronique et nous avons déterminé un paramètre de maille de 2,9 Å. Ce résultat est cohérent avec les données de la littérature [Rosen1968] si on considère que le paramètre de maille peut être modifié par la présence de platine.

Les zones externe et interne de la sous-couche présentent des microstructures différentes (figure II.1) qui sont le résultat de leur mode de formation respectif.

La sous-couche interne s'étend de la zone externe du superalliage jusqu'au liseré d'alumine (figure II.1). Elle s'est formée par un appauvrissement en nickel de l'AM1 et par un apport d'aluminium par le ciment. C'est pourquoi, elle est aussi appelée zone d'interdiffusion. Son épaisseur est d'environ 35 μm .

La zone interne est constituée d'une matrice β - NiAl riche en précipités (figure II.7). Ces précipités sont de deux sortes : des gros précipités micrométriques et des fins précipités sous forme d'aiguilles dans les grains de β - NiAl.

Les précipités en forme d'ellipsoïde apparaissent avec un contraste blanc sur l'image MEB obtenue en électrons rétrodiffusés de la figure II.1 et en contraste de diffraction sur l'image MET de la figure II.7. Comme dans la zone externe du substrat, ce sont des précipités de phase TCP. Leur géométrie laisse supposer que leur cristallographie est différente. Ils sont de taille variable, de l'ordre du micron. Comme dans le cas des bâtonnets observés dans la zone externe de l'AM1, ils se sont formés lors du procédé de dépôt par la précipitation des éléments solubles dans l'AM1 et non solubles dans la phase β .

Des précipités beaucoup plus fins ont été observés en MET sous forme de fines aiguilles contenues dans les grains de β (figure II.7). Ils ne sont pas visibles au MEB. Ils suivent des directions particulières de la matrice. Cette précipitation n'est pas observée dans les grains β de la sous-couche externe pour cet état brut. D'autres formes de transformations métallurgiques similaires sont constatées dans la sous-couche après des traitements thermiques à haute température. Plus de détails sur leur formation sont proposés dans le chapitre III.

La transition entre la zone interne et la zone externe de la sous-couche est marquée par la présence des liserés d'alumine dont l'origine a été expliquée précédemment (§I).

A cette localisation entre la zone interne et la zone externe, nous distinguons deux types de précipités (figure II.8):

- des petits précipités diffractant sur l'image MET de la figure II.8 correspondant aux petits précipités blancs en contraste rétrodiffusé sur l'image MEB de la figure II.1. Ils sont de même nature que les précipités de phase TCP décrits précédemment et ont la forme d'ellipses, dont la plus grande dimension est de quelques dizaines de nm.

- les liserés d'alumine, déjà évoqués (§I), se trouvent à la même hauteur. Les grains d'alumine sont de même dimension que les précipités de phase TCP.

La matrice de la sous-couche externe est constituée uniquement de grains de β - (Ni,Pt) Al. Son épaisseur est d'environ 40 μ m. L'observation en MET des échantillons à l'état brut de dépôt montre que cette sous-couche externe est exempte de toute autre forme de précipitation.

Après une description morphologique de la sous-couche, des résultats concernant sa chimie sont présentés.

La composition chimique de la sous-couche d'accrochage a été déterminée à la microsonde et par analyse X en microscopie en transmission. Selon l'échantillon analysé, la composition peut être légèrement modifiée, ce qui illustre la variabilité du procédé de dépôt.

Un profil de composition de la sous-couche, réalisé à la microsonde, est donné dans la figure II.9. Afin de ne pas surcharger le graphe, seuls les éléments contenus dans la sous-couche (Al, Cr, Co, Ni, Mo, Ta, W, Pt) sont présentés. Les éléments entrant dans la composition du revêtement céramique (zircone et yttrium), et n'ayant pas d'interaction avec la sous-couche, sont omis. Les teneurs respectives en platine, en nickel et en aluminium varient en fonction de la profondeur dans le dépôt. La composition en platine diminue de 12 % atomique à proximité de l'alumine jusqu'à moins de 5 % atomique à proximité de la sous-couche interne, contrairement à la variation de la teneur en nickel. Dans la littérature, une évolution du profil en platine est toujours remarquée à l'état brut de dépôt (excepté pour [Larnicol2000]). Une comparaison des résultats obtenus par quelques auteurs est donnée dans le tableau II.2. Dans les cas présentés, le revêtement d'aluminium de nickel modifié platine est élaboré identiquement à celui de l'étude. Le substrat est soit de l'AM1 soit un autre superalliage monocristallin dénommé CMSX4, dont une des différences principales tient à l'addition de rhénium.

Auteur	Substrat	% Pt à proximité de l'alumine	% Pt à proximité de zone interne
[Ibégazène2000]	AM1	15%	8%
[Larnicol2000]	AM1	8%	8%
[Angenete1999]	CMSX4	16%	6%
[Chen1997]	CMSX4	20%	15%

Chapitre II : Le système barrière thermique : état brut de dépôt.

Tableau II.2: comparaison des profils de platine dans la zone externe de la sous-couche d'après des données de la littérature et montrant l'existence d'un gradient dans trois des cas présentés (en % atomique).

Dans la zone externe de la sous-couche, le profil traverse une phase différente de β - (Ni, Pt) Al à une profondeur d'environ 40 μm . Cette phase, riche en oxygène (élément qui n'est pas présenté sur le graphe pour des raisons de lisibilité) et en aluminium, correspond aux précipités d'alumine décrits précédemment.

Dans la sous-couche interne, le volume analysé en chaque point du profil contient plusieurs phases. C'est pourquoi les profils de la zone interne sont irréguliers. Ils confirment cependant que la matrice β -(Ni,Pt) Al de la zone interne contient moins de platine, moins d'aluminium et plus de nickel que la matrice β de la zone externe. Nous confirmons la présence de Cr, Co, Ta, W et Mo dans les précipités de phase TCP. La faible taille des aiguilles contenues dans les grains de β ne permet pas de les mettre en évidence par cette technique d'analyse dont la résolution spatiale est de l'ordre du μm^3 .

Des analyses plus fines ont été réalisées en mode STEM en MET pour observer les différentes phases observées dans la sous-couche interne et la sous-couche externe.

Les cartographies spectrales de la figure II.10 et l'exploitation des fichiers associés a permis de quantifier les spectres des phases en présence. Les résultats sont compilés dans le tableau II.3, qui fournit les compositions chimiques de la phase aiguillée type γ' , des précipités TCP de la sous-couche interne et de la phase β des zones interne et externe de la sous-couche.

Zone interne	Al	Pt	Cr	Co	Ni	Ti	Ta	Mo	W
matrice β	29,2	5,2	5,1	4,6	53	1,3	1,1	0	0,5
précipités de type γ'	16,2	0,3	2,9	5,8	63,1	4,5	5	0	0,8
TCP globulaires	0,1	1	28,2	16,5	23,9	0,4	13	4,5	10,7
Zone externe	Al	Pt	Cr	Co	Ni	Ti	Ta	Mo	W
phase β	35,2	7,3	1	4,6	42	0	1	0	0

Tableau II.3 : Composition des phases γ , γ' et TCP dans la sous-couche (composition atomique), déterminée par analyse X en microscopie en transmission (STEM).

La résolution nanométrique liée à cette technique permet de confirmer la différence de composition, constatée à la microsonde, entre la phase β de la sous-couche externe et celle de la sous-couche interne. Ainsi, les résultats reportés dans le tableau II.3 montrent que la phase β de la sous-couche externe est enrichie en aluminium et en platine par rapport à celle de la sous-couche interne. Cette dernière est plus riche en chrome, ce qui explique la présence d'une fine précipitation de chrome métallique dans un joint de grain de la phase β (figure II.10).

A la différence des précipités TCP de la zone externe du superalliage, ceux de la sous-couche interne contiennent du tantale en plus des autres éléments d'alliage du

superalliage. La présence du tantale s'explique par le fait que cet élément est soluble dans la matrice γ' de la zone externe du superalliage mais ne l'est pas dans la matrice β de la sous-couche interne.

L'analyse des fins précipités contenus dans les grains de β -NiAl de la sous-couche interne montre qu'ils contiennent moins d'aluminium que la matrice et qu'ils sont enrichis en nickel, tantale et titane. La composition chimique de ces précipités est proche de celle de la phase γ' (chapitre III§V.1).

IV. Oxyde

Lors de la procédure de dépôt de la céramique par EB-PVD, le matériau est soumis à un traitement à 1100°C entraînant la formation d'une couche d'alumine par l'oxydation de la sous-couche. Cette étape, qui précède la phase de dépôt, permet la formation d'une couche d'alumine contrôlée, qui a un rôle de "colle". A l'état brut de dépôt, l'épaisseur de cette couche est d'environ 0,5 μm .

La figure II.11 présente une image de cette couche d'alumine observée en microscopie à balayage. Elle montre que cette couche est ondulée. Cette rugosité est engendrée par le sablage réalisé avant le dépôt de la céramique. Un profil de rugosité est donné sur la figure II.12. Les ondulations peuvent être décrites comme un signal formé:

- de petites ondulations à l'échelle du micron,
- d'une grande ondulation.

Bien que le profil soit réalisé sur une longueur d'environ 120 μm , ce qui est faible par rapport à la période de la plus grande ondulation, nous pouvons extraire de ce profil quelques longueurs caractéristiques. La première correspond à l'amplitude des plus petites ondulations, qui est de l'ordre de quelques dixièmes de microns. Les distances inter-sommets sont de l'ordre de 5 microns pour la petite ondulation et de l'ordre de la centaine de microns pour la grande ondulation.

En l'absence d'une étude systématique de la rugosité, les valeurs caractérisant la forme des interfaces et proposées ci-dessous fournissent des ordres de grandeur. De plus, les images en coupe montrent que les profils suivis par les deux interfaces ne sont pas périodiques mais aléatoires et qu'ils ne peuvent, par conséquent, pas être décrits d'une manière simple.

La couche d'oxyde observée après le traitement de dépôt est uniquement constituée d'alumine α , qui est la forme stable à haute température. Aucune alumine de transition n'a été détectée par diffraction électronique.

L'observation de lames minces en section transverse en microscopie en transmission révèle la structure duplex de la couche d'alumine (figure II.13). Elle est formée:

- d'une couche de petits grains équiaxes, à l'interface avec la zircone,
- d'une couche de grains à tendance colonnaire, à l'interface avec la sous-couche.

Cette structure duplex est le résultat de deux mécanismes de croissance, un mécanisme de croissance cationique et un mécanisme anionique. Les grains équiaxes se

sont formés par un mécanisme cationique à la surface du matériau par diffusion des ions aluminium à travers la couche d'oxyde et par apport d'oxygène en surface. Les grains à tendance colonnaire se forment par un mécanisme anionique à l'interface entre l'oxyde et le métal par diffusion des ions oxygène à travers la couche d'oxyde [Pint1996-2]. La couche de grains équiaxes représente, en moyenne, 1/3 de l'épaisseur totale.

Des cartographies spectrales ont été réalisées en microscopie en transmission avec un système d'analyse X. L'observation de la couche d'alumine et de ses interfaces avec la sous-couche et avec la zircone a pour objectif de détecter, à notre échelle d'observation, d'éventuels phénomènes d'interdiffusion ou d'éventuelles réactions interfaciales. La figure II.14 représente les cartographies spectrales et une image des phases identifiées. La comparaison de ces cartographies montre qu'il n'y a pas de réaction entre l'alumine et la zircone ou l'yttrine. L'interface entre l'alumine et la zircone est constituée de petits grains de chacune des phases de taille équivalente sans interaction chimique. Le profil de la figure II.9 montre la présence de chrome métallique à l'interface entre la sous-couche et l'alumine, ce qui est confirmé par les cartographies spectrales de la figure II.15. Le chrome observé à différentes reprises est sous forme de fins précipités répartis de manière aléatoire à l'interface entre la sous-couche et l'alumine.

La comparaison entre les différents substrats étudiés montre que le taux de soufre dans le substrat n'a pas d'influence sur la nature et la morphologie de l'alumine. Le dopage par l'yttrium de l'AM1 semble accentuer le caractère colonnaire des grains d'alumine, cet aspect sera confirmé par les observations réalisées après les traitements thermiques à haute température.

L'observation des différents échantillons ne montre pas de différence quant aux réactions chimiques aux interfaces, qui sont absentes dans tous les cas à notre échelle d'observation.

A l'état brut de dépôt, la couche d'alumine des trois matériaux étudiés ne présente pas de défauts dans l'épaisseur de la couche d'alumine ni à l'interface alumine / sous-couche. Par contre, il existe des cavités à l'interface alumine / zircone, qui sont inhérentes au procédé de dépôt (figure II.13).

V. Revêtement céramique

Le dépôt céramique est constitué de zircone yttrée déposée par EB-PVD. Plus de détails sur le procédé de dépôt ont été donnés dans le chapitre 1. Rappelons simplement que ce procédé lui procure une structure colonnaire (figure II.16) qui autorise une accommodation des déformations selon une direction transverse. Cette propriété améliore notablement la résistance à la fatigue thermique du matériau.

Le dépôt est constitué de zircone partiellement stabilisée par 8 % d'yttrine (Y_2O_3).

L'ajout d'yttrine permet de stabiliser la phase cristallographique t' , qui, d'après le diagramme de phase $ZrO_2 - Y_2O_3$, est instable à température ambiante. Cette phase a une structure quadratique, elle se forme par déformation du réseau cubique selon les directions $\langle 001 \rangle$ et conduit à la coexistence de trois orientations du réseau quadratique selon les trois orientations possibles de l'axe c . Dans la littérature [Lelait1992], les clichés de diffraction de la phase t' sont, parfois, indexés, à tort, comme ceux d'un réseau cristallin pseudo-cubique. Or, il existe entre le réseau quadratique et le réseau

cubique dont il est issu, une rotation de 45° (figure II.18). Les études réalisées en diffraction électronique et aux rayons X (figure II.17 et II.19) mettent en évidence uniquement la phase t' . Le cliché de diffraction de la figure II.17 est réalisé sur deux grains de zircon adjacents. Il révèle la faible désorientation qui existe entre les réseaux cristallins des deux grains (quelques degrés). Des taches de surstructure sont présentes selon deux directions. Elles indiquent que les grains sont générés par la déformation d'un réseau cubique, initialement identique, selon des directions de type $\langle 001 \rangle$ différentes.

L'épaisseur totale du dépôt est d'environ $125\ \mu\text{m}$. Il est composé de colonnettes dont les dimensions augmentent progressivement de leur base à leur sommet. Elles sont orientées perpendiculairement à la surface de la sous-couche. La densité de colonnettes est plus importante au début de la croissance du dépôt puis seules les mieux orientées se développent aux dépens des autres. La largeur varie de quelques dixièmes de microns à quelques microns et les plus hautes s'étendent sur toute la hauteur du dépôt. Chaque colonnette est constituée d'un grain et elles sont regroupées en amas. La dimension des amas, comme celle des grains, n'est pas la même en pied du dépôt et en surface. La largeur d'un amas est de quelques microns à sa base et peut atteindre $20\ \mu\text{m}$ à son extrémité. Certains amas dont la croissance est favorable ont la même hauteur que celle du dépôt. La fractographie de la figure II.16 illustre la microstructure décrite ci-dessus, caractéristique des dépôts EB-PVD. Les images ont été réalisées sur des états traités (12 cycles à 1100°C et 16h en fatigue anisotherme) mais permettent d'illustrer la morphologie du dépôt pour des temps courts de traitements et pour lesquels les modifications par rapport à l'état initial sont minimales. La première image représente la base du revêtement et la seconde montre en détail la morphologie des colonnettes sur leur hauteur.

En microscopie en transmission, les cartographies spectrales réalisées ne montrent pas de localisation préférentielle de l'yttrium, ce qui est en accord avec la seule présence de la phase quadratique t' .

Les fractographies et les observations en microscopie en transmission rendent compte d'une importante porosité garantissant les propriétés d'isolation thermique.

La plus visible est la porosité inter-amas. L'espace entre les amas est de quelques dizaines de microns (figure II.16).

Des pores intragranulaires (figure II.20) sont alignés selon la direction de croissance du dépôt. En suivant la ligne constituée par ces pores vers la surface du dépôt, on constate qu'ils grossissent de plus en plus jusqu'à séparer le grain en deux grains distincts. Des clichés de diffraction électronique montrent alors que les grains formés sont désorientés de quelques degrés. A l'opposé, deux grains distincts à leur base peuvent fusionner et donner un seul grain contenant une ligne de pores. La réalisation d'images stéréographiques nous montre que ces pores ont une forme bien particulière sous forme de tores ou spirales continues. Cette géométrie est cohérente avec les stries observées à la surface des grains de zircon (figure II.16).

A une échelle plus fine, il existe un réseau finement dispersé de pores dans tous les grains (figure II.21). Dans la littérature [Lelait 1992], leur formation est expliquée par une précipitation de lacunes (dus à la sous-stoechiométrie en oxygène de la zircon) et / ou de gaz. Ces pores de quelques nanomètres ont des contours géométriques qui indiquent une relation avec la cristallographie du grain. La quantité de pores n'est pas la même pour tous les grains, nous n'avons pas pu relier cette différence à la cristallographie du grain ou des modifications de composition chimique.

Par contre, la quantité de pores est homogène sur la hauteur du revêtement.

VI. Conclusion

Les données fournies par cette étude fine de la microstructure, du revêtement et du substrat permettent de caractériser de façon détaillée le matériau. Une représentation schématique des phases présentes dans les différentes couches est donnée figure II.22.

L'ensemble des résultats montre que :

- La microstructure de chaque couche est très dépendante du procédé de dépôt et des nombreux phénomènes d'interdiffusion intervenant entre la sous-couche et le superalliage.

- L'étude comparative réalisée sur les substrats standard, bas soufre et yttré ne montre pas de différence notable concernant la microstructure du substrat, celle des zones interne et externe de la sous-couche et la morphologie de l'alumine pour les états brut de dépôt.

- A l'état brut de dépôt, la couche d'alumine et son interface avec la sous-couche ne contiennent pas de défauts notables.

La complémentarité des techniques employées (microscopie à balayage, microscopie en transmission et les techniques d'analyse associées) a permis de caractériser le matériau à différentes échelles de façon complète. Cette analyse est indispensable puisque les caractéristiques du système barrière thermique industriel dépendent beaucoup des matériaux et des procédés employés. En effet, de légères différences dans le procédé utilisé pour former la sous-couche ainsi que des variations des teneurs en éléments d'addition sont susceptibles de modifier les morphologies des revêtements industriels [Mévrel1987], [Nicholls2000].

Ce chapitre recense une description détaillée du matériau de l'étude à l'état brut de dépôt. Les observations et les analyses révèlent le caractère complexe de la microstructure des différentes couches. La connaissance précise du matériau est essentielle pour mieux comprendre les modifications microstructurales subies par les aubes lors des sollicitations en service. Compte tenu de la complexité de ce système à l'état initial, de nombreuses instabilités sont attendues au cours des sollicitations à haute température. Ces évolutions font l'objet des chapitres suivants, et, plus particulièrement, celles sous sollicitations isothermes dans le chapitre III et celles sous sollicitations anisothermes dans le chapitre IV.

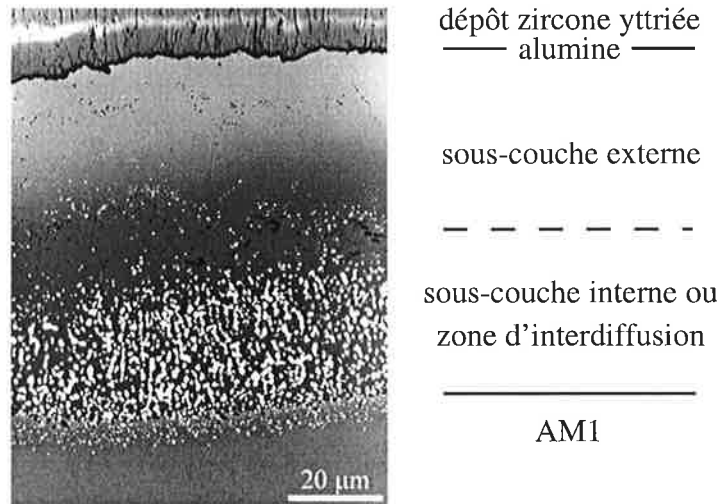


Figure II.1 : image MEB, vue en coupe du revêtement état brut de dépôt (substrat bas soufre).

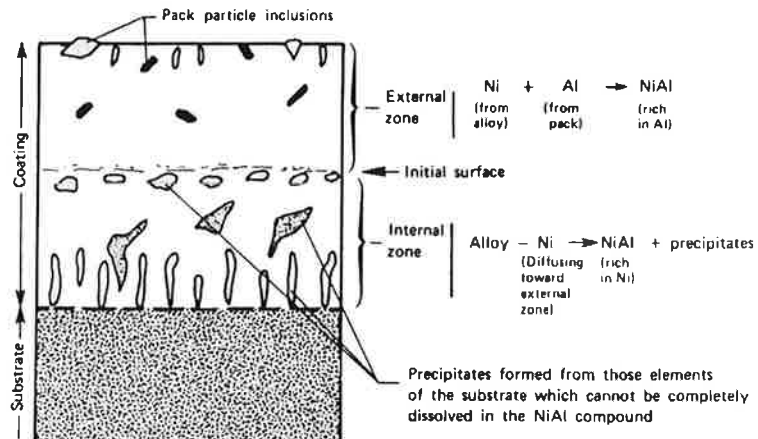


Figure II.2 : illustration schématique de la structure d'un revêtement type aluminure obtenu par la diffusion du nickel sur un superalliage base nickel (procédé basse activité) d'après [Duret1983].

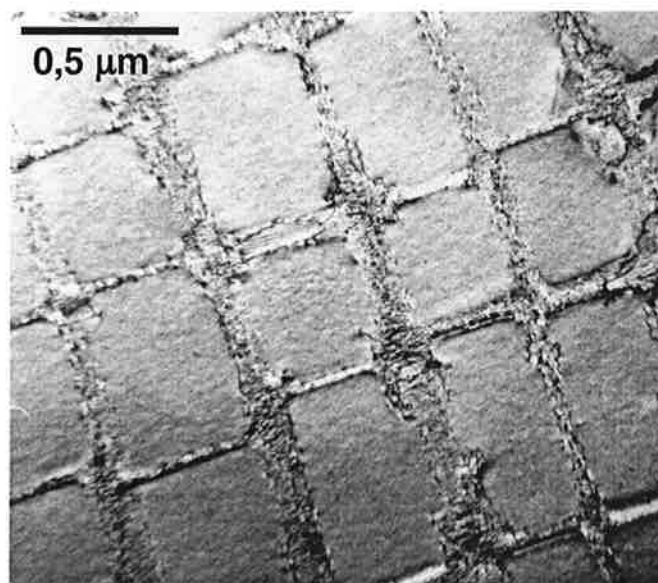


Figure II.3 : structure γ / γ' de l'AM1, microscopie en transmission.

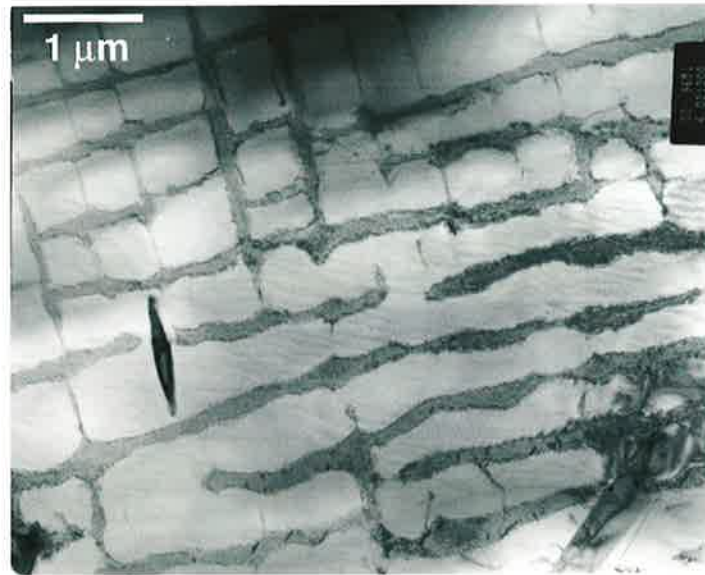


Figure II.4 : zone externe du substrat, mise en radeaux de la phase γ' , disparition de la phase γ et formation de phase TCP.

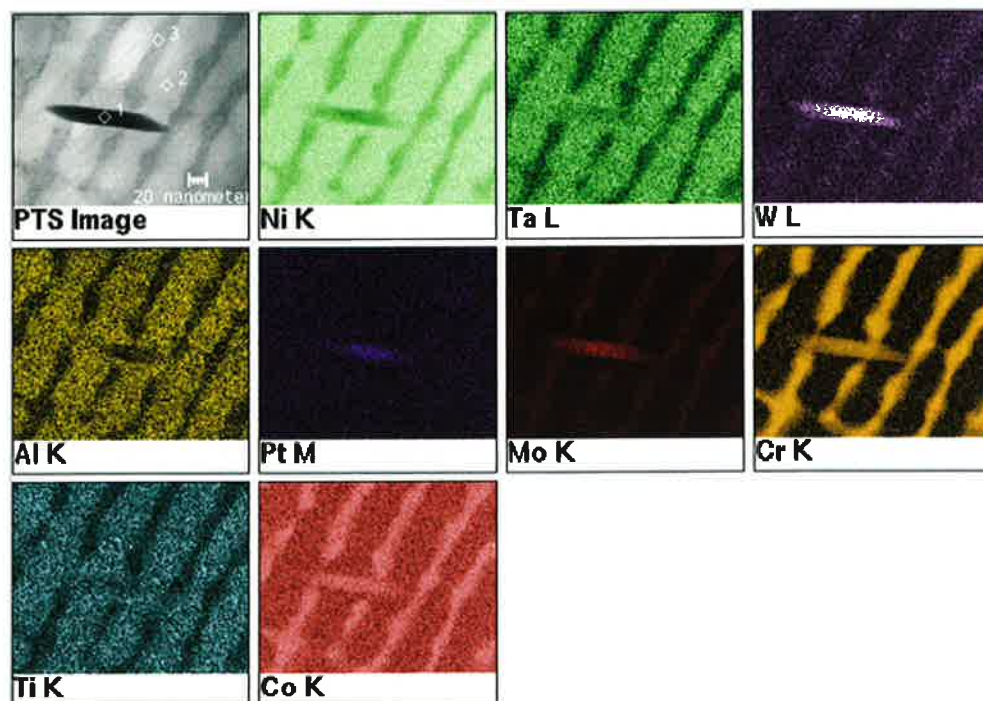


Figure II.5 : cartographies élémentaires, formation d'un précipité TCP dans la zone externe du substrat et mise en radeaux des γ' .

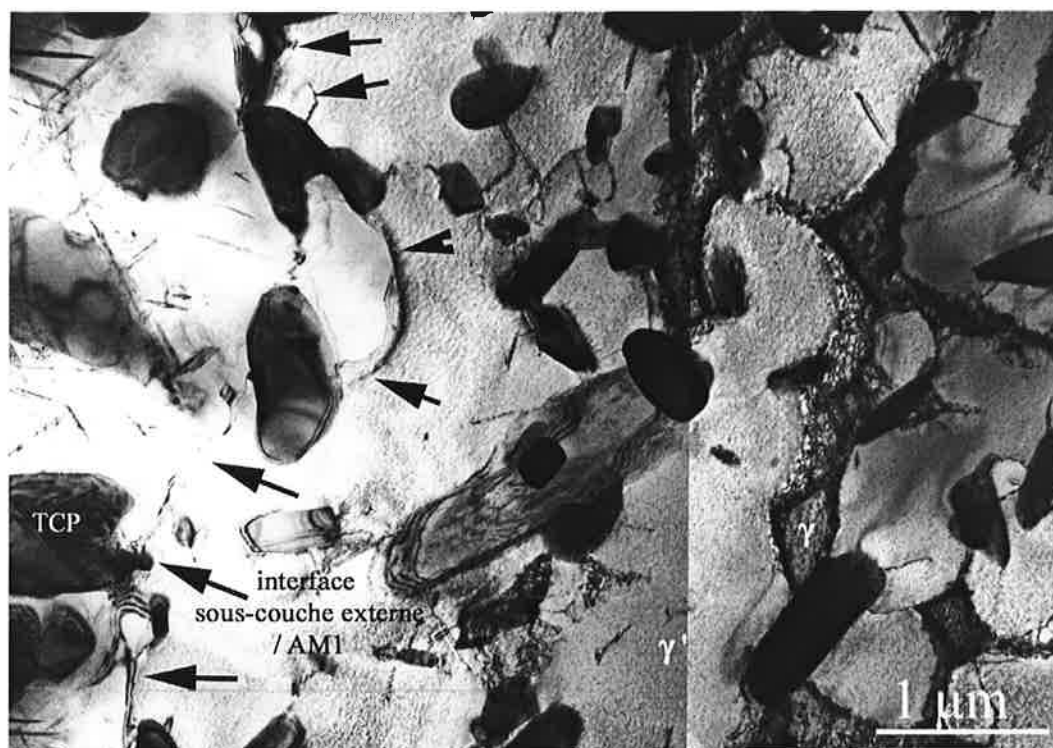


Figure II.6 : interface entre le substrat (phase γ') et la sous-couche interne (phase β - NiAlPt), lame mince en section transverse observée en microscopie en transmission (échantillon plan, état brut, AM1 bas soufre).

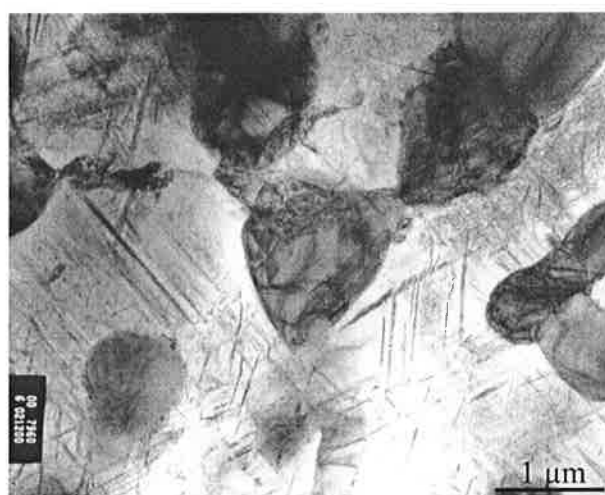


Figure II.7 : sous-couche interne constituée d'une matrice β - NiAlPt et de précipités (phase TCP et aiguilles), microscopie en transmission (échantillon plan, état brut de dépôt, AM1 bas soufre).

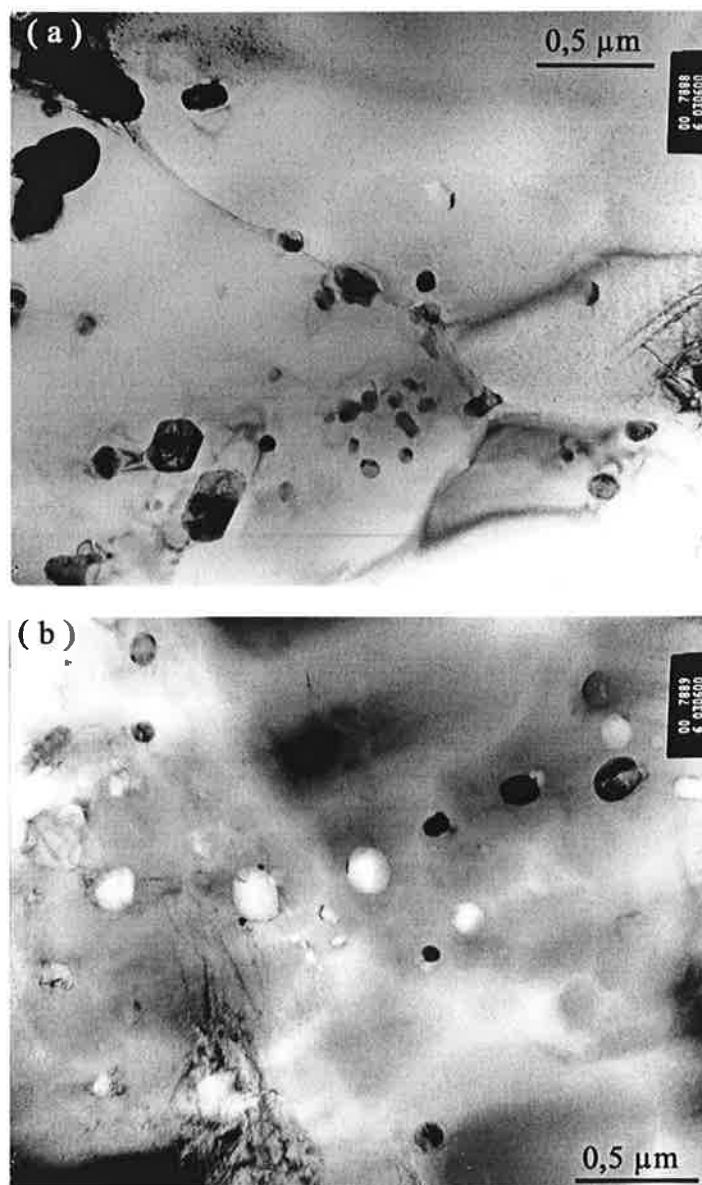


Figure II.8 : interface entre la zone interne et la zone externe de la sous-couche, images de microscopie en transmission (échantillon plan, état brut de dépôt, AM1 bas soufre).

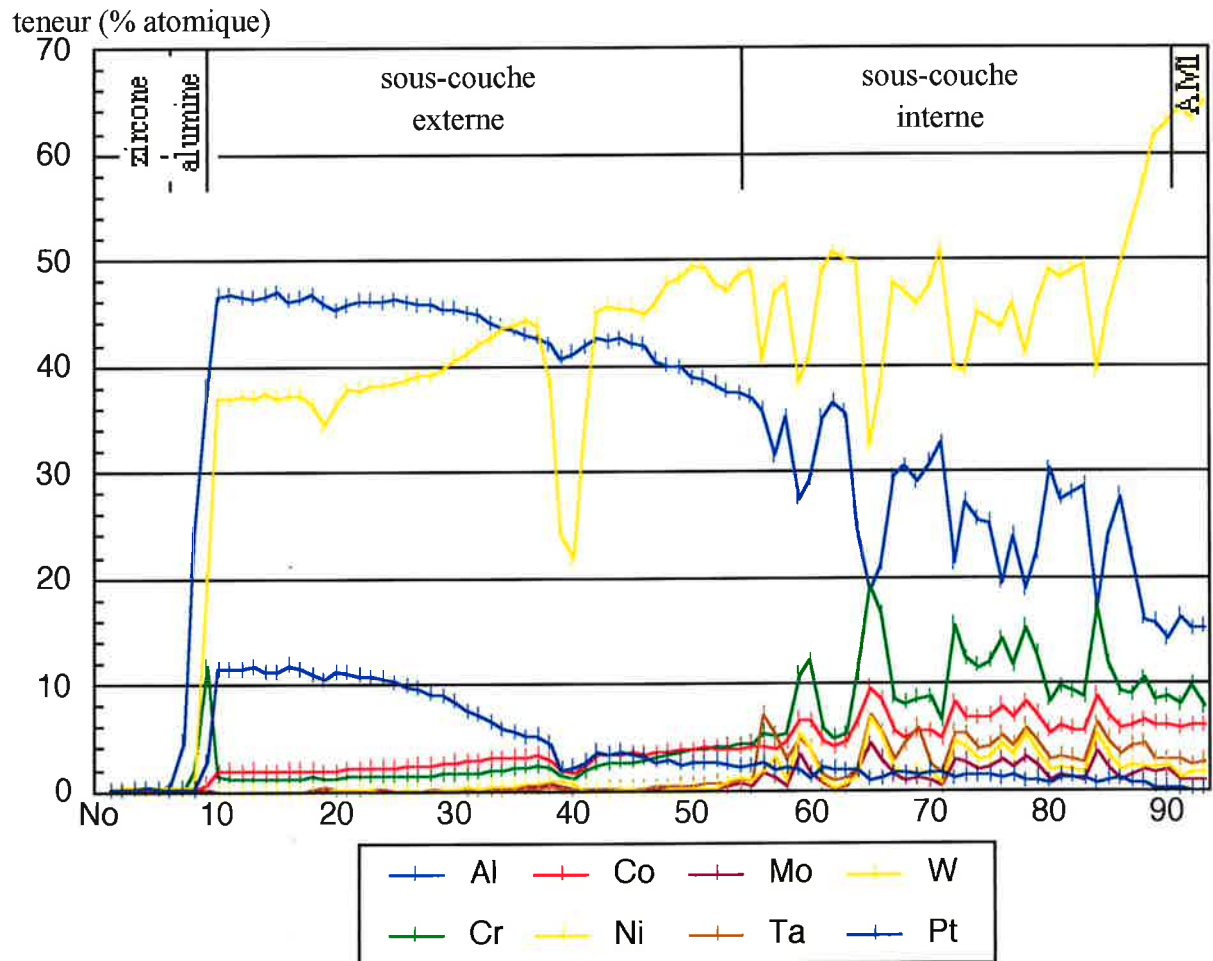


Figure II.9 : profil réalisé à la microsonde, de l'alumine (distance = 0 μm) au substrat (à partir de la distance 90 μm). Seuls les éléments majeurs présents dans la sous-couche sont représentés.

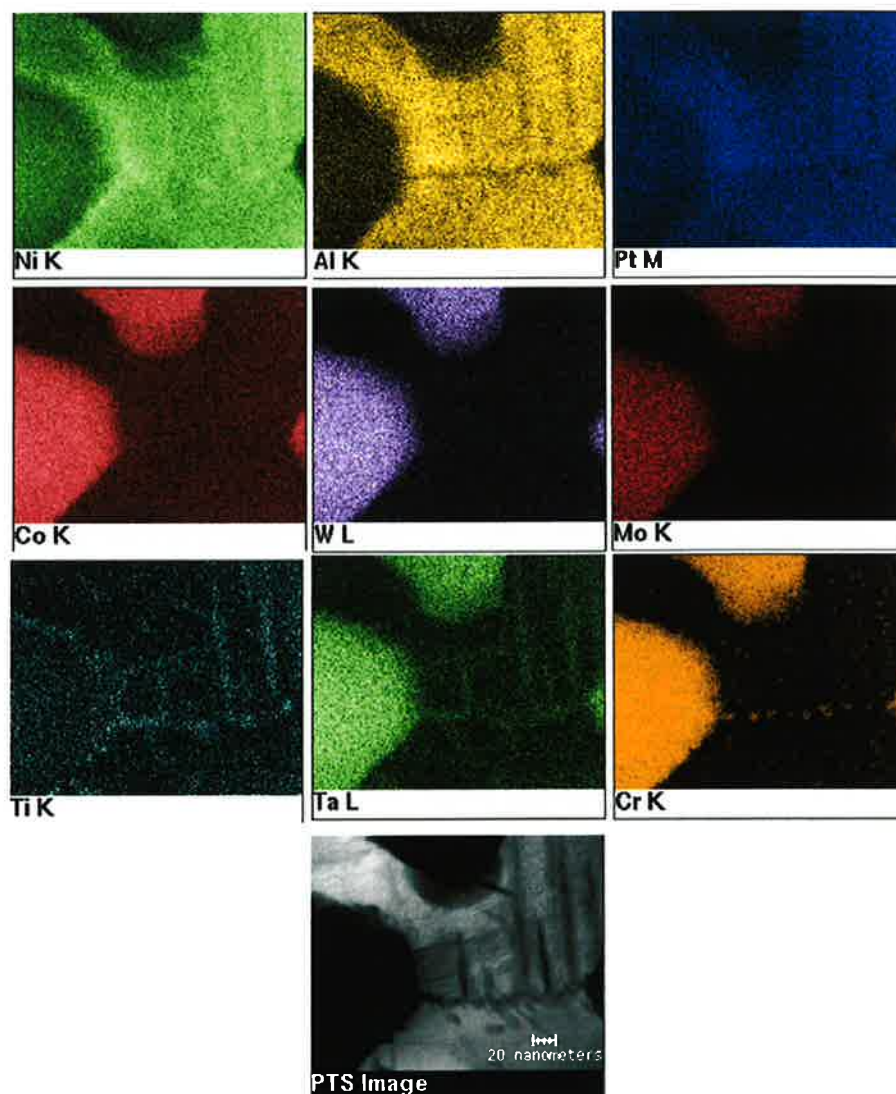


Figure II.10 : cartographies spectrales réalisées en microscopie en transmission dans la zone interne de la sous-couche.

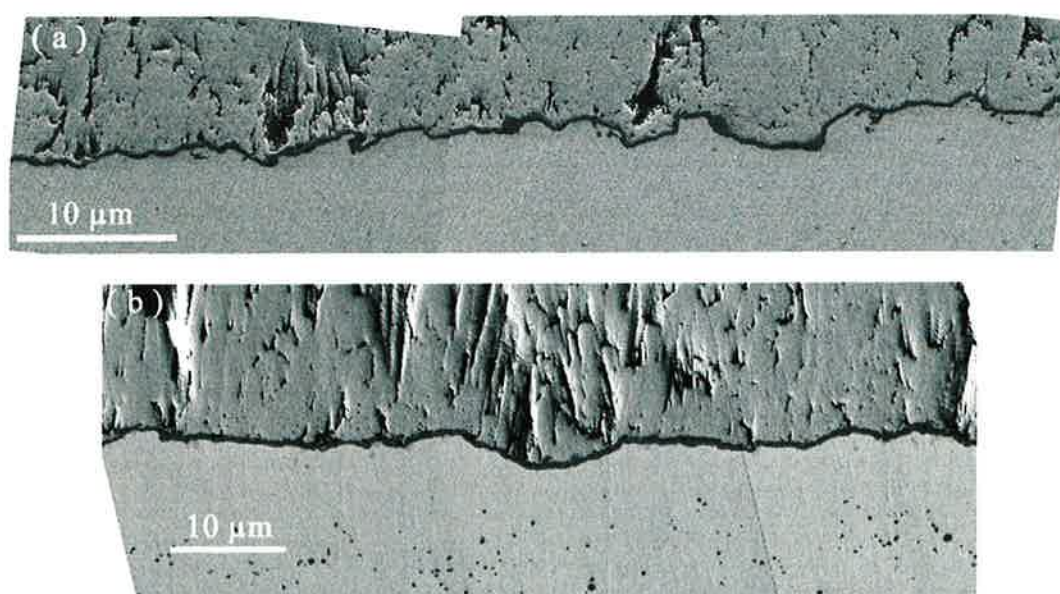


Figure II.11 : vue en coupe de la couche d'alumine formée à l'état brut de dépôt sur des échantillons plans
(a) AM1 standard (b) AM1 bas soufre.

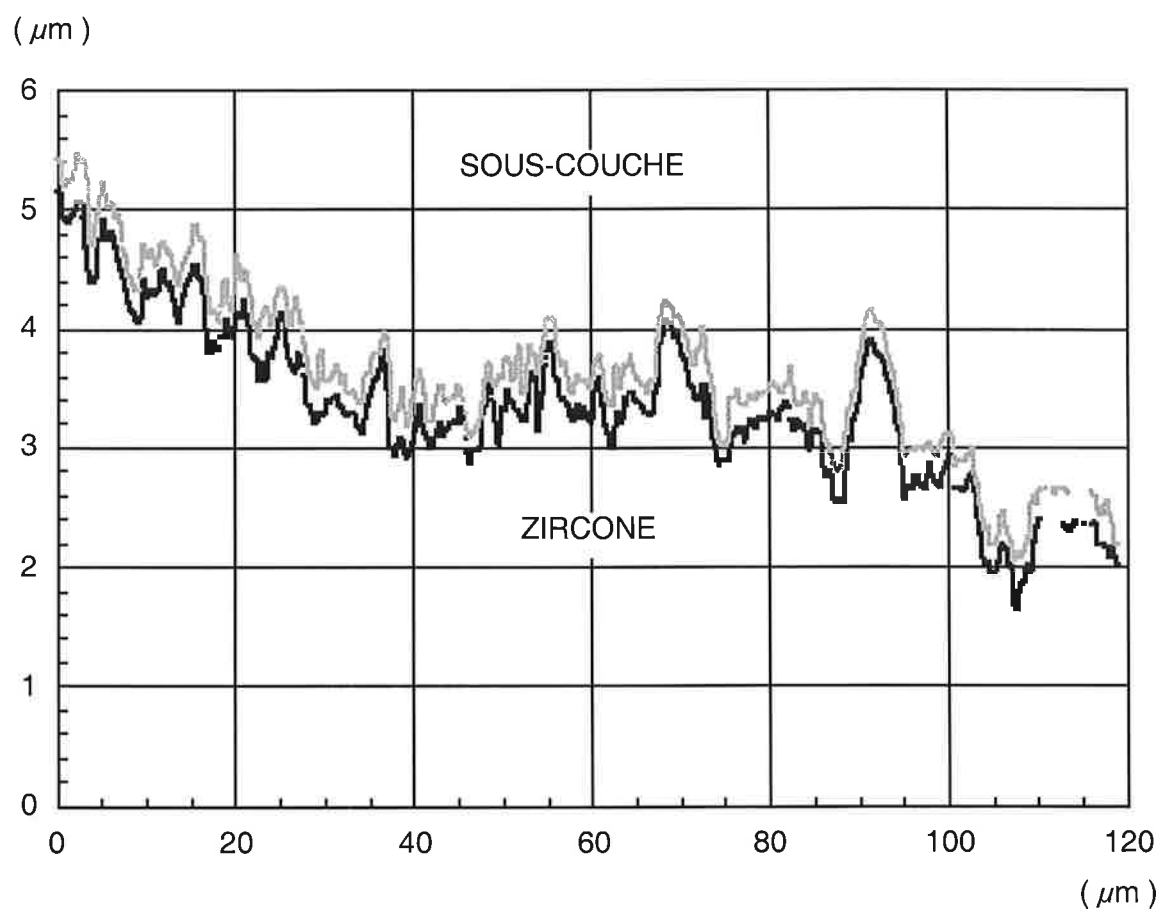
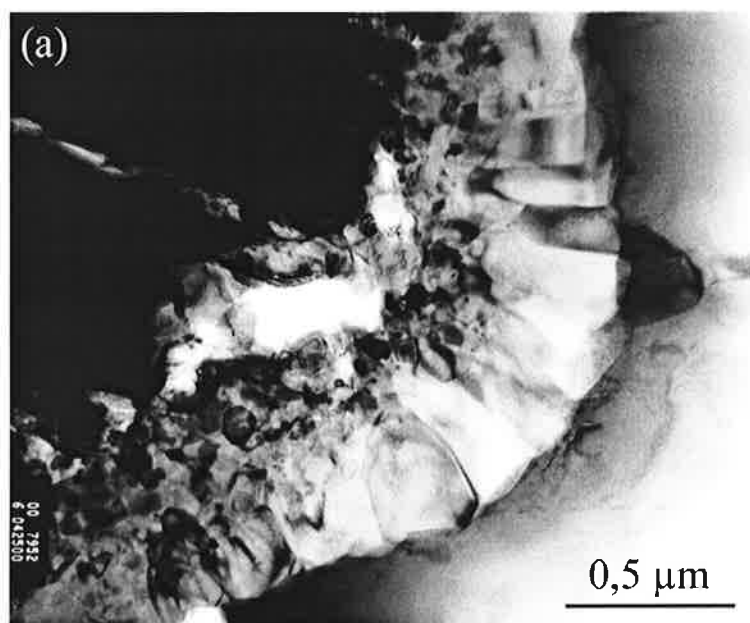


Figure II.12 : représentation des ondulations de la couche d'alumine (cartographie réalisée à partir d'une coupe en microscopie à balayage).



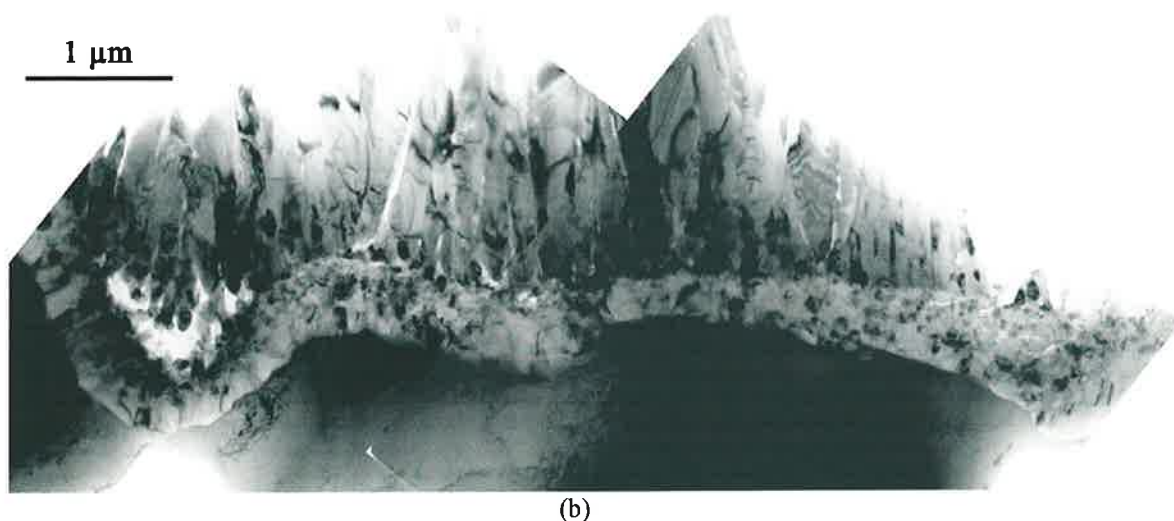


Figure II.13 : couche d'alumine à l'état brut de dépôt, lame mince en section transverse observée en microscopie en transmission. (a) substrat AM1 bas soufre (b) substrat AM1 yttré.

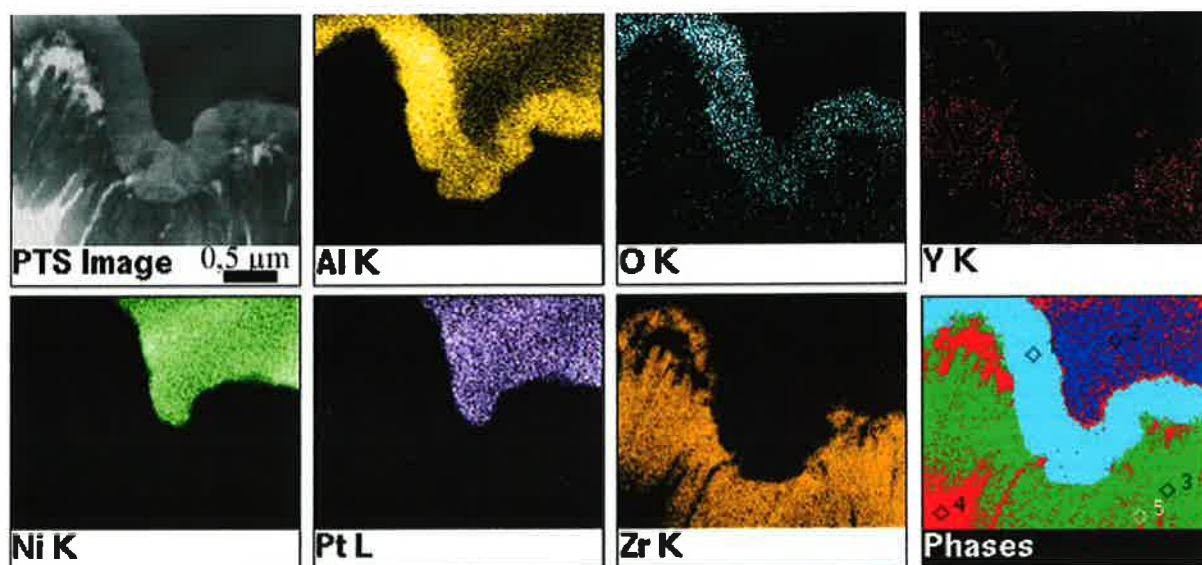


Figure II.14 : interfaces zircone / alumine et alumine / sous-couche (cartographies X, microscopie en transmission), matériau dopé en yttrium, état brut de dépôt.

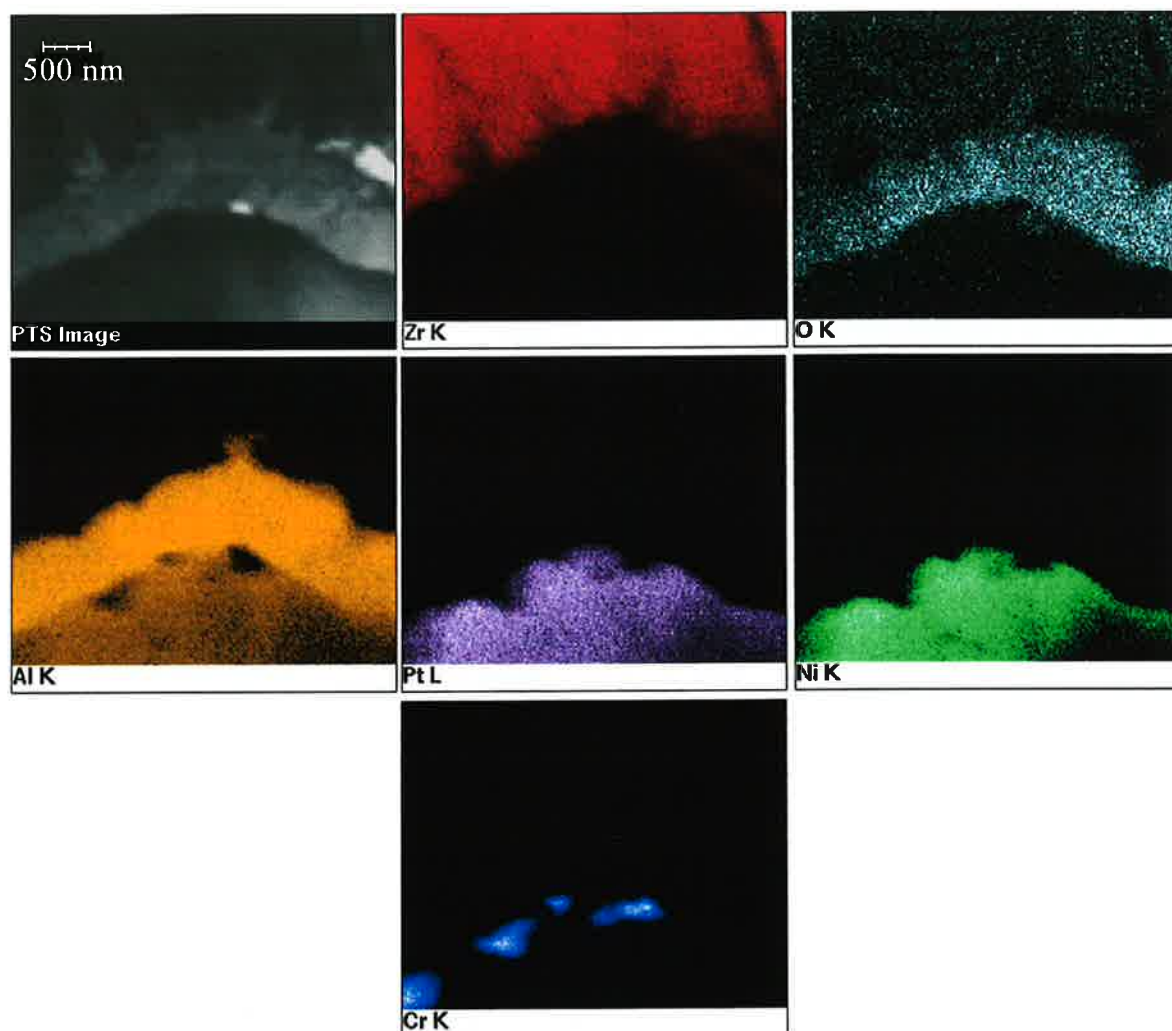


Figure II.15 : interfaces zircone / alumine et alumine / sous-couche (cartographies X, microscopie en transmission), matériau dopé en yttrium, état brut de dépôt.

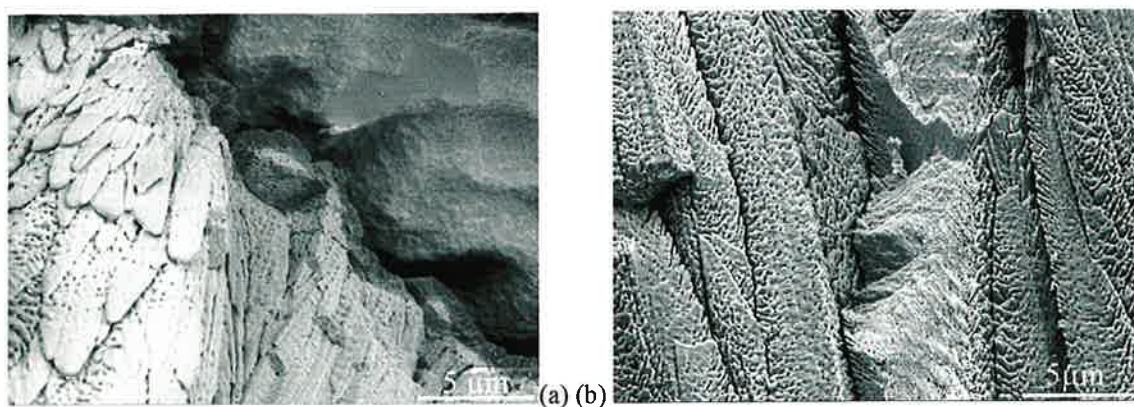


Figure II.16 : fractographie montrant la microstructure du revêtement céramique.

(a) échantillon 84C2, 12 cycles à 1100°C,

(b) échantillon X5950A, fatigue anisotherme t (à 1100°C) = 16h.

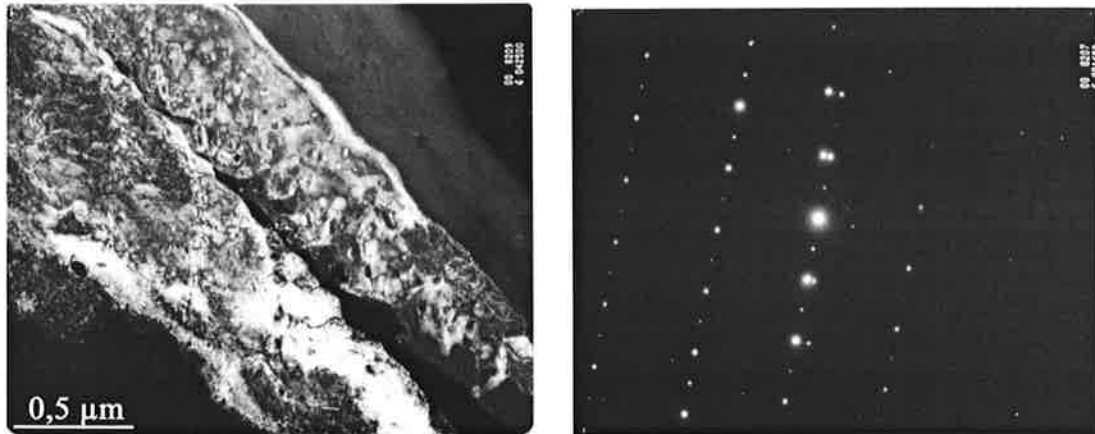


Figure II.17 : clichés de diffraction réalisés sur deux grains de zircone adjacents et image correspondante, échantillon yttré à l'état brut de dépôt, lame mince en section transverse observée en microscopie en transmission.

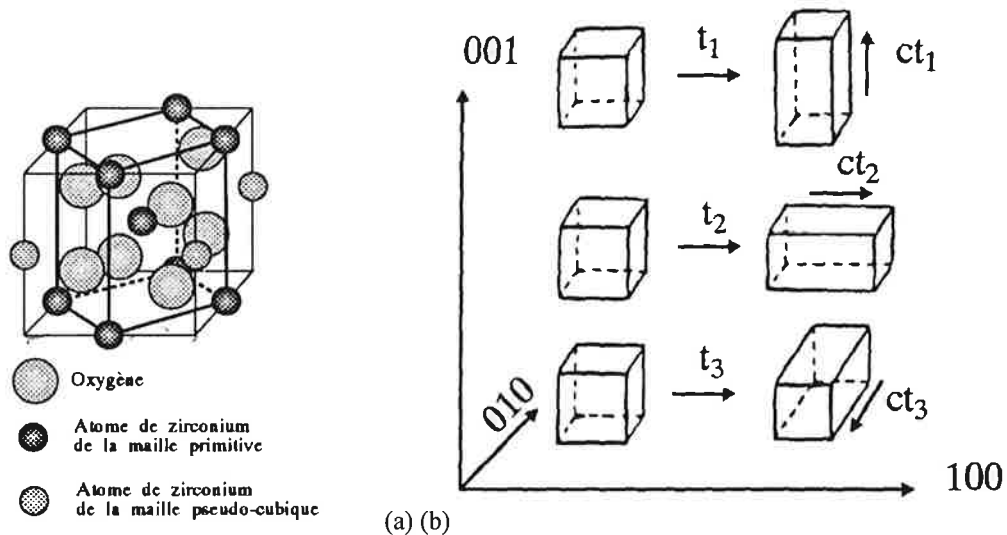


Figure II.18 : représentation des structures cubique et quadratique de la zircone.
(a) maille de zircone quadratique, la maille primitive est en trait plein, la maille cubique en trait léger (d'après [Subbarao1981] cité par [Lelait1992]),
(b) les trois variants de la phase tétragonale. La phase cubique est prise en référence; le variant t_1 dont l'axe c est // à $\langle 001 \rangle$, t_2 // à $\langle 100 \rangle$, t_3 // à $\langle 010 \rangle$, d'après [Lelait1992].

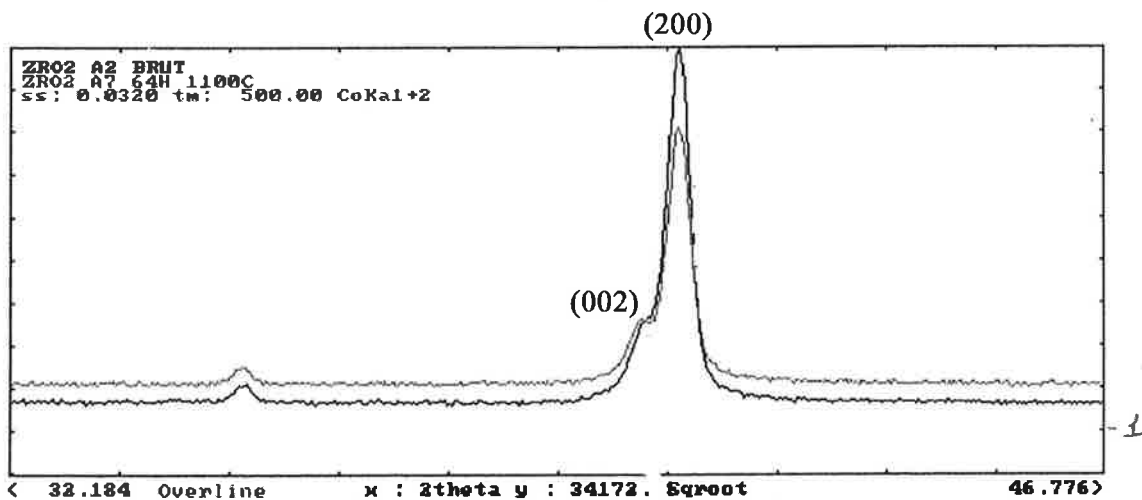


Figure II.19 : spectres réalisés en rayons X sur le dépôt céramique à l'état brut de dépôt (et après 64h à 1100°C), indexation de la phase quadratique t' , matériau standard.

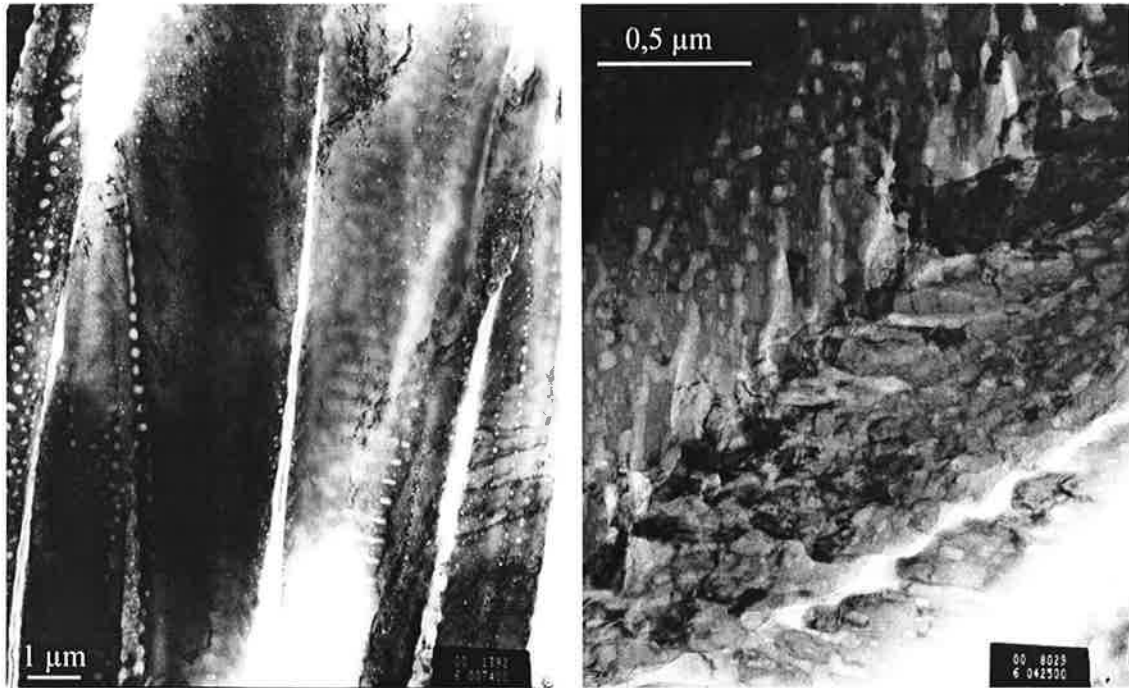


Figure II.20 : pores intragranulaires alignés dans la zircone (microcopie en transmission).

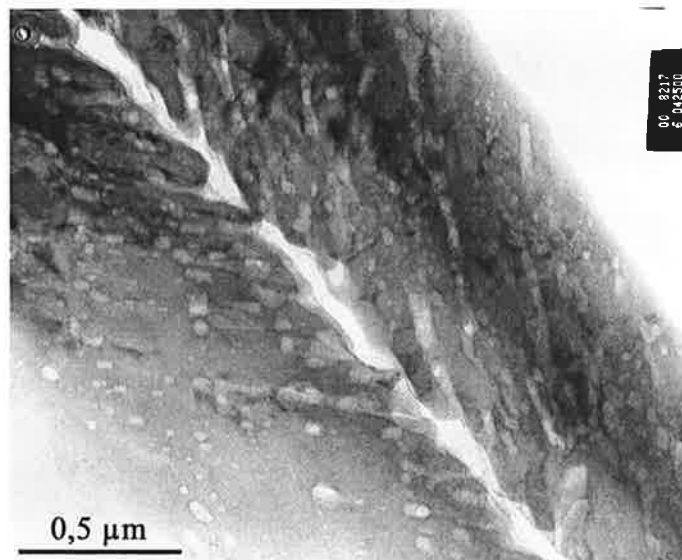


Figure II.21 : pores finement dispersés dans un grain de zircone, échantillon à l'état brut de dépôt, plan, substrat yttrié, lame mince en section transverse observée en microcopie en transmission.

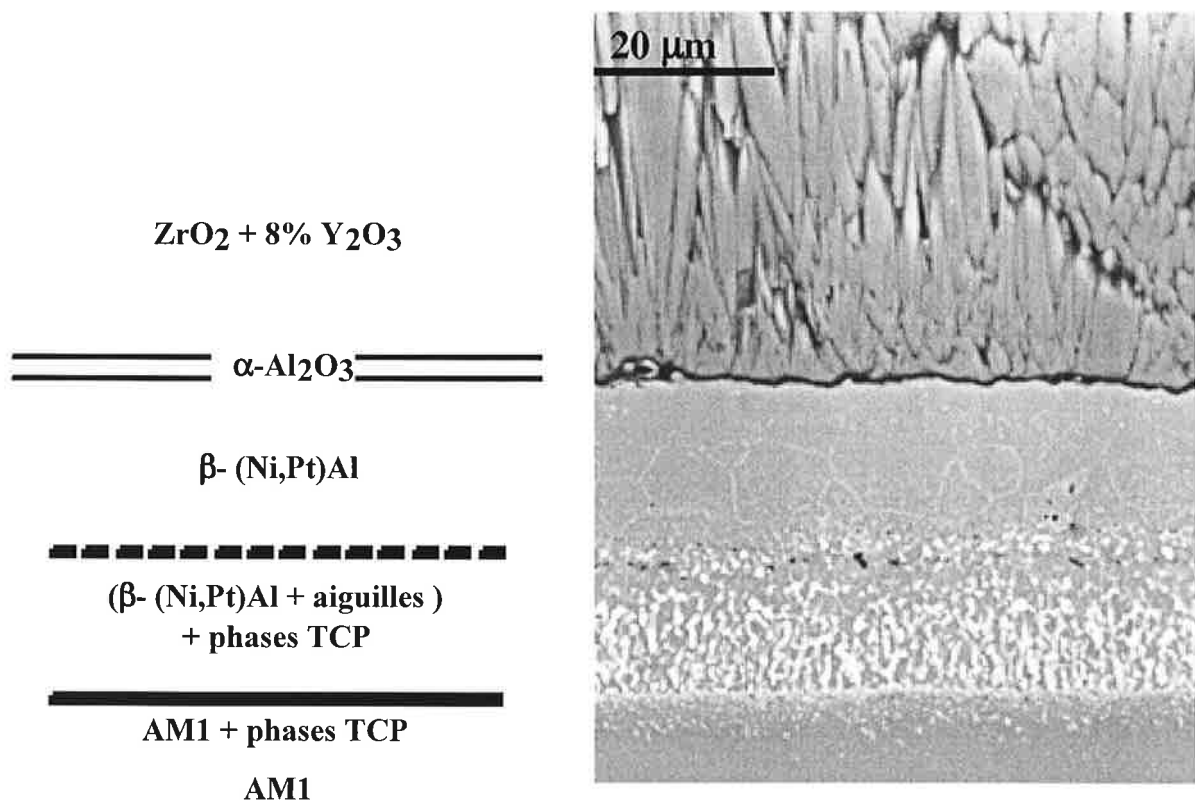


Figure II.22 : structure du matériau à l'état brut de dépôt.

CHAPITRE III

SOLlicitATIONS THERMIQUES ISOTHERMES

Après la description détaillée du matériau à l'état brut de dépôt, ce chapitre traite de son évolution sous des sollicitations thermiques isothermes à 1100°C.

L'accent est porté sur les évolutions microstructurales de la sous-couche d'accrochage et sur son oxydation.

I. Evolutions microstructurales à 1100°C	52
1. Phénomènes d'interdiffusion et chimie du revêtement	52
2. Sous-couche d'accrochage	53
3. Substrat	56
II. Evolution de la couche d'oxyde à 1100°C	57
1. Morphologie	58
2. Chimie des interfaces	60
3. Défauts dans la couche d'alumine	61
III. Oxydation et évolution microstructurale	63
1. Oxydation et stabilité microstructurale	63
2. Endommagement sous sollicitations thermiques isothermes	68

L'essai le plus représentatif des conditions réelles de fonctionnement des matériaux pour aube de turbine est l'essai de fatigue anisotherme qui combine des sollicitations thermiques cycliques et des sollicitations mécaniques. Cependant, pour mieux appréhender les phénomènes complexes se produisant pour les essais de fatigue anisotherme, il est nécessaire de réaliser des essais pour lesquels les sollicitations sont découplées. Un préalable indispensable consiste en la connaissance des évolutions du matériau sous oxydation isotherme à 1100°C, qui est la température maximale du superalliage constituant les aubes de turbine en fonctionnement. Les échantillons testés dans ce chapitre ont été oxydés sous air, le refroidissement est toujours réalisé four coupé pour limiter les contraintes dues au refroidissement et éviter l'écaillage de la barrière thermique. Les substrats étudiés sont l'AM1 standard, l'AM1 bas soufre et l'AM1 yttré. Les conditions testées en oxydation isotherme à 1100 °C sont récapitulées dans le tableau III.1.

AM1	Géométrie	Identification	Temps de pré-oxydation (h)	Traitement réalisé par
standard	plan	A1, A2	brut	
		A3, A4, A5, A6	50	[cette étude]
		A8	64	[Bickard1998]
		std500	500	[cette étude]
	Ø 10	K88	brut	[cette étude]
		K88	192	[cette étude]
		K88	500	[cette étude]
bas soufre	plan	KZ4-3, KZ4-4	brut	
		BS8	8	[cette étude]
		KZ4-1, KZ4-2	50	[cette étude]
		BS 500	500	[cette étude]
		KZ1	1000 cycles à 1100°C *	Snecma Moteurs
yttré	plan	KZ0-3, KZ0-4	brut	
		KZ0-1, KZ0-2	50	[cette étude]
		KZ0-5	192	[cette étude]
		KZ0-6	500	[cette étude]

Tableau III.1 : récapitulatif des conditions testées en oxydation isotherme.

* Comme cet échantillon est testé sous conditions cycliques, il est cité dans ce chapitre en référence pour les temps les plus longs (temps équivalent à 1100°C = 700h).

Dans le tableau 1, les temps d'oxydation présentés diffèrent d'un type de substrat à un autre et d'une géométrie à une autre. Dans le cadre de l'étude sur l'évolution de la microstructure, des temps de traitement de 50 h, 192 h et 500 h ont été choisis. Le temps de traitement de l'échantillon A8 (substrat standard oxydé 64h) résulte de la thèse de [Bickard1998]. L'échantillon KZ1, oxydé 1000 cycles d'1 h à 1100°C, a été exposé à une oxydation cyclique à Snecma Moteurs. Le cycle utilisé est celui décrit dans le chapitre 1, cet essai correspond à un temps équivalent à 1100°C de 700 h. Les résultats obtenus sur cet échantillon permettent de suivre les évolutions pour les temps les plus longs.

Certaines observations ou analyses présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur des éprouvettes d'essais mécaniques ayant elles aussi subi un traitement isotherme. Ce

traitement constitue l'étape de pré-oxydation, qui précède l'essai d'écaillage, dans le cadre de l'étude sur la résistance à l'écaillage (chapitre 5). Les oxydations isothermes, réalisées dans ce cadre, sont reportées dans le tableau 2.

AM1	Géométrie	Identification	Temps de pré-oxydation (h)
bas soufre	AG2C (diabolo)	X5947D	32
		X5948D	100

Tableau III.2 : récapitulatif des conditions testées en oxydation isotherme sur des éprouvettes d'essais mécaniques utilisées dans ce chapitre.

La plage de temps étudiée s'étend de 50 h à 500 h pour le matériau standard. Pour le matériau bas soufre, elle couvre des temps compris entre 8h et 500 h en oxydation isotherme et jusqu'à 700h en temps équivalent à 1100°C en oxydation cyclique.

Pour étudier les effets d'un traitement d'oxydation isotherme à 1100°C sur le matériau, nous commencerons par analyser les principaux phénomènes de diffusion existant entre les différentes couches du matériau à cette température et les évolutions microstructurales qui en découlent. Dans un second temps, nous étudierons l'oxydation de la sous-couche qui en formant une couche d'alumine conduit à la fragilisation de la tenue du revêtement.

En conclusion de ce chapitre, la synthèse analyse les liens existant entre l'oxydation de la sous-couche et les évolutions microstructurales du matériau et décrit les différents modes d'endommagement observés sous sollicitations isothermes.

I. Evolutions microstructurales à 1100°C

1. Phénomènes d'interdiffusion et chimie du revêtement

Des analyses chimiques ont été réalisées à la microsonde sur les états oxydés en isotherme. Les figures III.1 et III.2 présentent les profils de tous les éléments dans l'ensemble de la sous-couche et du substrat (AM1 bas soufre) pour, respectivement, 50 h à 1100°C et 1000 cycles d'1h à 1100°C. La figure III.3 illustre l'évolution de la teneur des principaux éléments de la sous-couche en fonction du temps d'oxydation à 1100°C.

Les évolutions chimiques dans la sous-couche sont les suivantes :

- à l'état brut, la concentration en **platine** présente un gradient en fonction de l'épaisseur de la sous-couche. Elle est initialement d'environ 37 % massique (11 % atomique) à l'interface avec l'oxyde et diminue progressivement jusqu'à 5 % massique (2 % atomique) à l'interface avec la sous-couche interne. La teneur en platine est pratiquement homogène dans la sous-couche après 50 h de traitement et est de 14 % massique (4 % atomique). Elle n'évolue pratiquement plus pour des temps plus longs.

- la concentration en **nickel** augmente progressivement : dans la sous-couche externe, elle varie de 35 % massique (37 % atomique) à l'interface sous-couche / alumine à environ 55 % massique (45 % atomique) à l'interface avec la sous-couche interne. La diffusion du nickel du substrat vers la sous-couche permet d'avoir une concentration homogène de 53 % massique après 50h de traitement, 56 % massique après 1000 cycles.

- le **tantale** diffuse vers la sous-couche externe, où il se concentre dans certaines zones enrichies.

- le **chrome** diffuse vers la zone externe de la sous-couche. Après 50h à 1100°C, sa teneur dans la zone externe fluctue et se localise à l'inverse des enrichissements en tantale et en nickel et en correspondance avec les enrichissements en aluminium.

- le **cobalt** diffuse vers la sous-couche. L'homogénéisation est atteinte après 50h de traitement.

- le **tungstène** et le **molybdène** diffusent du substrat jusqu'à la sous-couche interne où ils sont piégés dans des précipités.

- la concentration en **aluminium** est initialement d'environ 20 % massique (45 % atomique) dans la sous-couche externe et de 12,5 % massique (25 % atomique) dans la sous-couche interne avec de fortes fluctuations. Après un traitement de 50h à 1100°C, la concentration s'est homogénéisée entre la sous-couche externe et la sous-couche interne et elle se situe entre 10 % et 17,5 % massique (20 % et 35 % atomique) suivant les phases. Au bout de 1000 cycles d'oxydation, la différence de concentration massique entre les phases est beaucoup moins marquée et la concentration moyenne est d'environ 7,5 % massique en aluminium. En concentration atomique, elle varie entre 8 % atomique pour les phases les moins riches et 18 % pour les phases les plus riches.

Entre l'état brut et 1000 cycles de traitement, l'appauvrissement en aluminium est continu. On passe de 20 % massique (état brut) à 7,5 % massique (1000 cycles d'1h). Cet appauvrissement est dû à la consommation de l'aluminium pour la formation de l'alumine. Il est donc plus rapide pour les premières heures de traitement en raison de l'allure parabolique de la courbe cinétique ([Smialek1978], [Bickard1998], [Pint1998], [Ibégazène2000]). L'appauvrissement est homogène dans toute l'épaisseur de la sous-couche. L'absence de gradient en aluminium s'explique par un coefficient de diffusion élevé dans la sous-couche, qui permet un approvisionnement rapide en aluminium depuis le volume du matériau[Ibégazène2000].

Après 50h à 1100°C, dans la sous-couche externe, certaines zones sont enrichies en nickel, en titane et en tantale, tandis que le reste de la sous-couche est plus riche en aluminium, en platine et en chrome. Ces modifications de composition indiquent la formation d'une nouvelle phase absente à l'état brut de dépôt.

Nous pouvons représenter de la façon suivante les profils d'interdiffusion résultant d'un traitement suffisamment long à haute température (figure III.4).

Dans la littérature, Larnicol [Larnicol2000] a étudié les profils d'interdiffusion pour un matériau équivalent et tire les mêmes conclusions de ses observations. [Chen1997], [Göbel1994], [Tawancy1992] et [Angenete1999] décrivent les profils d'interdiffusion sur des matériaux revêtus uniquement de la sous-couche. Malgré l'absence du revêtement céramique et les différents substrats étudiés (CMSX-4, CMSX-6, SR99, etc...), les profils de diffusion montrent les mêmes tendances.

En complément de l'étude de la chimie du système réalisée à la microsonde, des observations (MEB et MET) ont été menées pour suivre les évolutions morphologiques de la sous-couche et du substrat au cours des oxydations isothermes.

2. Sous-couche d'accrochage

Les images des figures III.5 et III.6 sont des coupes observées en électrons rétrodiffusés en microscopie à balayage. Ces images mettent en évidence les principales évolutions microstructurales qui se sont produites dans le matériau. La figure III.5 représente la sous-couche et la partie supérieure du substrat standard après un traitement de

64h à 1100°C. La figure III.6 présente la sous-couche déposée cette fois-ci sur un substrat bas soufre après 50h d'oxydation à 1100°C. La durée de 64h correspond au traitement réalisé par [Bickard1998], alors que le choix de 50h correspond au plan d'expérience pour le matériau bas soufre.

Les images des figures III.5 et III.6 montrent, de façon évidente, que d'importantes évolutions microstructurales se sont produites dans la sous-couche et dans la zone externe du substrat.

Comme pour l'état brut de dépôt, la sous-couche peut être divisée en une zone externe et une zone interne (à proximité du substrat). La séparation est marquée par le liseré d'alumine, qui correspond aux précipités de contraste noir sur les images réalisées en rétrodiffusés (figures III.5 et III.6). Ces précipités d'alumine incrustés lors du sablage (chapitre II) se conservent au cours des traitements d'oxydation. Les épaisseurs respectives des zones externes et internes de la sous-couche sont données dans le tableau III.3, pour différents temps d'oxydation à 1100°C. Une comparaison avec les résultats de la littérature est rendue difficile en raison de la versatilité des conditions de dépôt.

Echantillon	Temps (h)	Epaisseur (μm)	
		Zone externe (μm)	Zone interne (μm)
KZ4-3	Brut	31-47,5	29-32
KZ4-1	50h	40-44	37

Tableau III.3 : mesures des épaisseurs des zones internes et externes de la sous-couche en fonction du temps d'oxydation à 1100°C.

Pour les mesures données dans le tableau, la limite entre la zone externe et la zone interne est définie par la présence des précipités d'alumine. L'alignement de ces précipités est plus ou moins régulier entraînant une dispersion des mesures d'épaisseurs de la sous-couche.

A l'état brut de dépôt, la sous-couche externe est composée d'une matrice β - (Ni, Pt) Al exempte de toute autre forme de précipitation (chapitre II). Les analyses chimiques élémentaires montrent que cette zone s'appauvrit en aluminium au cours des traitements à 1100°C (figure III.3). Suite à des phénomènes d'interdiffusion avec la sous-couche interne et avec le substrat, elle s'enrichit en différents éléments d'alliage tels que le tantale, le titane et le chrome (figure III.3).

Les profils des figures III.1 et III.2 et les cartographies réalisées à la microsonde des figures 7 et 8 montrent que le tantale et le titane se concentrent dans une nouvelle phase. La vue en coupe d'un échantillon traité 50h à 1100°C (figure III.6) montre que cette nouvelle phase précipite aux joints de grains de β - NiAl qui agissent comme des courts-circuits de diffusion. Les analyses chimiques (figure 9), réalisées à une échelle nanométrique en mode STEM, montre que par comparaison à la phase β , la nouvelle phase est enrichie en tantale, titane et nickel et qu'elle est moins riche en aluminium et en chrome. Cette phase est identifiée comme du γ' Ni₃(Ti,Ta,Al). Après 1000 cycles (figure III.10), les images de l'échantillon et les profils chimiques (figure III.2) montrent que la sous-couche est alors biphasée, composée de grains γ' et de grains β - (Ni,Pt) Al.

Ainsi, après 50h à 1100°C, la sous-couche externe est constituée de grains β aux joints desquels précipitent la phase γ' . Après 1000 cycles, elle est composée d'une

alternance de grains de β et de grains de γ' . La composition de ces phases déterminée par analyse X en microsonde est donnée dans le tableau III.4.

50h à 1100°C	Al	Pt	Cr	Co	Ni	Ti	Ta	Mo	W
matrice β	31	3,9	5,5	4,2	52,8	0	1	0,2	0,1
1000 cycles	Al	Pt	Cr	Co	Ni	Ti	Ta	Mo	W
phase β	29,7	4	6,7	4,5	52,7	0,8	0,1	0,3	0,1
phase γ'	17,4	2,7	4,5	5,3	63	1,7	2,5	0,4	0,7

Tableau III.4 : Composition des phases β et γ' dans la sous-couche externe (composition atomique), déterminée par analyse X en microsonde.

L'image de la figure III.11 montre la microstructure de la sous-couche externe à plus fort grandissement en microscopie à balayage. Outre la formation d'une nouvelle phase intergranulaire, la sous-couche externe contient plusieurs types de précipités transgranulaires. Les précipités de contraste blanc en électrons rétrodiffusés sont constitués de phase TCP. Ils contiennent les éléments lourds du superalliage qui ont diffusé vers la sous-couche externe et qui ne sont pas solubles dans les grains de phase β .

Autour de ceux-ci, on observe la présence régulière de petits précipités de contraste un peu plus foncé que la matrice. Dès les temps courts d'oxydation, les observations en microscopie en transmission montrent la présence de ces fins précipités dans la sous-couche externe. En effet, dès 8 h à 1100°C, des précipités métalliques de chrome sont uniformément répartis dans les grains de β - (Ni, Pt) Al, comme le montrent l'image du chrome et le spectre associé de la figure III.12. La taille des précipités de chrome est de quelques nanomètres.

Les observations en microscopie en transmission montrent l'existence de transformations dans les grains de la phase β de la sous-couche externe (figure III.13, III.14 et III.15). Les images des figures III.13 et III.14 sont réalisées sur la même lame mince mais sont prises dans deux grains β - NiAl différents. Le grain de la figure 13 présente un contraste de diffraction particulier, celui de la figure III.14 contient de fins précipités sous forme d'aiguilles. Les clichés de diffraction électronique correspondant aux images des figures III.13 et III.14 correspondent à des orientations en axe de zone de β - (Ni, Pt) Al auxquelles se superposent des traînées caractéristiques de la précipitation de la nouvelle phase. Ces fines aiguilles sont comparables chimiquement et cristallographiquement à celles observées dans la sous-couche interne à l'état brut de dépôt. Leur composition est proche de celle de la phase γ' , à savoir Ni_3 (Ti, Ta, Al).

A l'état brut de dépôt, la sous-couche interne contient des précipités de phase TCP qui sont formés des éléments d'alliage initialement en solution dans l'AM1 et qui ne le sont pas dans les grains de β - NiAl. Au cours des traitements d'oxydation, ces précipités grossissent et coalescent. Après 50h à 1100°C, ils peuvent atteindre une taille de 5 μm . Ces précipités apparaissent maclés sur la micrographie de la figure III.16.

La sous-couche interne, qui est initialement formée d'une matrice de grains de β contenant de fines aiguilles de phase type Ni_3 (Ti, Ta, Al), est progressivement transformée en phase γ' (figures III.6 et III.10).

La composition chimique de la matrice γ' et des phases TCP de la sous-couche interne après 1000 cycles à 1100°C est donnée dans le tableau III.5.

1000 cycles	Al	Pt	Cr	Co	Ni	Ti	Ta	Mo	W
matrice γ'	16,8	2,2	4,1	5,5	63,4	1,9	2,9	0,4	0,8
phase TCP	1,6	0	19	9,1	22,3	0,9	11	14,1	17

Tableau III.5 : Composition des phases dans la sous-couche interne (composition atomique), déterminée par analyse X en microsonde.

Ce paragraphe décrit les évolutions microstructurales dans la sous-couche d'accrochage que nous avons pu étudier à l'aide de la microscopie à balayage et de la microscopie en transmission. Nous constatons que cette dernière a permis d'observer et de mettre en évidence des transformations qui ne sont pas accessibles par la seule technique du MEB.

3. Substrat

Les images des figures III.5 et III.6 montrent en partie la zone externe du substrat. A cette échelle d'observation (MEB), il est visible que d'importantes évolutions microstructurales s'y produisent au cours des traitements d'oxydation.

L'image de la figure III.17 a été réalisée sur un échantillon oxydé 1000 cycles à 1100°C. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un traitement isotherme, le phénomène observé est comparable quel que soit le type d'oxydation. Sur la figure III.17, la phase γ' coalesce au détriment de la phase γ . Cette coalescence s'accompagne de la formation de dislocations d'interface qui accommodent la perte de cohérence entraînée par la modification morphologique des phases γ et γ' [Durand-Charre1997].

Cette transformation s'accompagne de la formation de précipités de type TCP qui contiennent les éléments d'alliage solubles dans γ et qui ne le sont plus dans γ' . Ces précipités sont de forme ellipsoïdale à proximité de la sous-couche interne et sous la forme de bâtonnets plus avant dans le substrat. Ces modifications ont été décrites dans le chapitre précédent.

Les observations de plusieurs échantillons oxydés montrent que la profondeur affectée par cette déstabilisation augmente avec le temps d'oxydation. Après 50h à 1100°C, la déstabilisation est telle que la zone externe du substrat est constituée d'une matrice γ' , la phase γ ayant complètement disparu. Le tableau III.6 donne les compositions chimiques des phases γ' et γ du substrat après une oxydation de 1000 cycles à 1100°C.

1000 cycles	Al	Pt	Cr	Co	Ni	Ti	Ta	Mo	W
phase γ'	16,2	0,2	4,3	5,7	65,1	2,2	3,3	0,4	1,1
phase γ	9,2	0,1	17,9	9	56,9	1	0,9	2,5	2,3

Tableau III.6 : Composition des phases dans le substrat (composition atomique), déterminée par analyse X en microsonde.

II. Evolution de la couche d'oxyde à 1100°C

La sous-couche d'accrochage est un alliage alumino-formeur. A 1100°C, elle forme par oxydation de l'alumine α .

L'aspect cinétique de l'oxydation d'alliages de type aluminure de nickel modifiés ou non a été étudié abondamment dans la littérature ([Smialek1978], [Göbel1993], [Rybicki1989], [Grabke1996], [Boualam1993]). La plupart des études utilise la thermogravimétrie afin de déterminer les constantes d'oxydation. Elles sont réalisées sur des matériaux revêtus uniquement de la couche d'aluminure et non d'un système complet de barrière thermique.

D'après Ibégazène [Ibégazène2000], la présence du revêtement céramique ne modifie pas la cinétique d'oxydation de l'aluminure à 1100°C.

Ibégazène [Ibégazène2000] étudie des couples d'interdiffusion dans les systèmes NiAlPt et NiAlPd à 1100°C et conclue que l'ajout de platine tend à faire décroître le coefficient de diffusion du nickel et augmente celui de l'aluminium. D'après Rivoaland [Rivoaland2001], l'accélération de la cinétique de diffusion de l'aluminium permet d'augmenter la concentration en aluminium du dernier plan atomique, ce qui diminue la ségrégation du soufre, favorise l'évaporation de l'aluminium et accélère la formation de l'alumine α . Ainsi, l'ajout de platine ne modifie pas directement les cinétiques d'oxydation, mais favorise la formation de l'alumine α , responsable du régime parabolique en réduisant le régime linéaire du à la formation des alumines de transition.

L'effet du soufre est souvent visualisable sur les courbes thermogravimétriques puisque les matériaux qui en contiennent sont rapidement soumis à des problèmes d'écaillage provoquant une perte de masse de l'échantillon [Smialek1994].

Lorsque l'oxydation d'un système barrière thermique complet est étudiée, les mesures cinétiques sont obtenues à partir des mesures d'épaisseur des couches d'oxyde formées. La figure III.18 donne les courbes obtenues par l'ONERA [Ibégazène2000] et par Bickard [Bickard1998]. La constante parabolique à 1100°C déterminée par [Ibégazène2000] pour le même système de barrière thermique est de :

$$k_p = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$$

Les échantillons dont les cinétiques sont reportées sont des échantillons plans. Les épaisseurs mesurées sur des coupes d'échantillons oxydés 32h et 64h correspondent bien aux courbes citées précédemment. Etant donné que la couche d'alumine a une épaisseur de 0,5 μm à l'état brut de dépôt, les courbes cinétiques sont décalées de façon à faire coïncider cette épaisseur initiale avec l'origine des temps.

Dans cette étude, différentes géométries ont été testées en oxydation isotherme (cf. Chapitres III et IV).

Bickard [Bickard1998] a montré l'influence du rayon de courbure de l'éprouvette sur les cinétiques d'oxydation en conditions isothermes. L'expression de l'épaisseur d'oxyde proposée par [Bickard1998] est donnée ci-dessous :

$$e_{ox}^2 = e_o^2 + A \exp \left(\frac{-Q}{RT} + a_1 \left(R_{conc} - \sqrt{R_{conc}^2 - \frac{l^2}{4}} \right) + \frac{a_2}{R_{conv}} \right) t \quad \text{III.1}$$

avec e_o = épaisseur initiale de l'oxyde,

$A = 8,58 \mu\text{m}^2/\text{s}$ et $Q/R = 29535 \text{ K}$ (d'après [Ibégazène2000]),

R_{conc} et l sont des paramètres spécifiques à la géométrie AG2C, R_{conc} est le rayon de courbure concave de l'éprouvette (22 mm) et l est sa longueur utile (30,4 mm),

R_{conv} est le rayon de courbure convexe de l'éprouvette,

a_1 et a_2 sont des paramètres ajustables définis respectivement à $0,148 \text{ mm}^{-1}$ et $1,8 \text{ mm}$ [Bickard1998],

t est le temps d'oxydation en s.

Le détail des mesures et les valeurs pour tous les échantillons testés sont donnés en Annexe II.

L'effet du rayon de courbure se traduit par une augmentation de l'épaisseur de la couche d'alumine, que ce soit pour un rayon de courbure concave ou convexe. C'est pour les éprouvettes de type AG2C que les épaisseurs d'oxyde calculées sont les plus importantes.

1. Morphologie

Ce paragraphe concerne deux aspects : les ondulations de la couche d'alumine aux deux interfaces et la structure duplex de la couche d'alumine. Ces deux caractéristiques ont déjà été traitées dans le chapitre précédent pour l'état brut de dépôt.

Les ondulations de la couche d'alumine (figure III.19) sont, à l'état brut de dépôt, la conséquence du décapage mécanique réalisé avant le dépôt de la céramique. Dans la littérature, des convolutions sont souvent observées sur des couches d'oxyde formées sur des aluminures. Leur amplitude et leur période dépendent du substrat, des conditions d'oxydation et de l'adhérence de la couche. Ces observations ne sont pas directement transposables au cas du système barrière thermique complet pour lequel les ondulations de la couche d'oxyde sont contraintes par la présence du revêtement céramique. La figure III.20 montre les ondulations en coupe de la couche d'alumine formée sur un échantillon plan de substrat standard oxydé 50h à 1100°C après écaillage lors du refroidissement. La figure III.21 montre les ondulations vues en surface d'un échantillon oxydé sans la présence de zircone. Cet échantillon revêtu à l'état brut du système complet et oxydé 500h à 1100°C s'est écaillé au cours du traitement d'oxydation. La surface de l'aluminiure mise à nue s'est alors ré-oxydée.

Un profil représentant ces ondulations à l'état brut de dépôt est donné dans le chapitre précédent. Un profil obtenu de la même façon est donné sur la figure III.22 pour un échantillon oxydé 50h à 1100°C . Les profils correspondant aux interfaces alumine/ zircone et alumine sous-couche sont représentés sur deux graphes distincts. Ils ne sont pas comparables puisque chacun a été redressé selon la droite des moindres carrées qu'il définit. Ce traitement permet de s'affranchir de la dérive linéaire obtenue lors de l'acquisition des images.

Des valeurs de R_a ont été mesurées par Ibégazène [Ibégazène2000] pour un système équivalent.

Interface	Temps à 1100°C (h)	Ra
sous-couche / alumine	96	$0,8 < Ra < 0,9$
	200	$0,9 < Ra < 1,1$
	336	$1,1 < Ra < 1,3$

Tableau III.7 : Mesures de la rugosité Ra de la couche d'alumine d'après [Ibégazène2000].

Récemment, de nombreux auteurs ([Pindera2000], [He1998], [Freborg1998], [Hsueh2000], [Wright1999], [Caliez2001], [Schütze1997]) se sont intéressés à l'influence de cette rugosité sur l'état de contrainte dans la couche d'oxyde au cours de transitoires thermiques.

He [He1998] et Hsueh [Hsueh2000] distinguent l'effet d'une ondulation isolée de celui de morphologies périodiques. Pindera [Pindera2000], Freborg [Freborg1998], Wright [Wright1999] et Caliez [Caliez2001] s'intéressent uniquement au cas des ondulations périodiques. Le cas d'une ondulation isolée concave ou convexe est rencontré plus fréquemment dans le cas de dépôt plasma alors que les morphologies périodiques sont comparables aux ondulations de la couche d'alumine dans les systèmes barrières thermiques déposés par EB-PVD. La périodicité imposée par le calcul traduit l'alternance de sommets et de vallées réellement constatées sur les coupes et dont l'amplitude et la distance inter-sommets varient.

He [He1998] étudie notamment l'influence de la morphologie de l'interface sur la décohésion qui se produit initialement à une interface oxyde /métal et qui précède l'écaillage. L'étude conclut sur la possibilité pour ce type d'interface de former localement des décohésions dont la fréquence et la taille vont dépendre des paramètres de l'ondulation.

Freborg [Freborg1998] relie l'état de contrainte calculé avec les trajets possibles de décohésion et insiste, comme Pindera [Pindera2000], sur les interactions entre la rugosité et l'épaisseur d'alumine et ses conséquences sur l'état de contraintes dans la couche d'alumine. A ce sujet, contrairement à Hsueh [Hsueh2000] qui se limite au domaine élastique, Freborg tient compte du fluage des différents composants du système.

Wright [Wright1999], qui étudie un matériau non revêtu de céramique, distingue l'influence des contraintes de croissance qui sont à l'origine des ondulations et l'effet de ces ondulations sur la nature des contraintes thermiques.

Les auteurs s'accordent sur le fait que la présence des ondulations génère des contraintes normales à l'interface et, notamment, des contraintes de tension aux sommets de l'alumine, qui agissent comme des contraintes d'arrachement. La valeur de ces contraintes et leur propension à générer des décohésions dépendent de plusieurs paramètres morphologiques dont la distance inter-sommets, l'amplitude des ondulations, l'épaisseur de la couche d'alumine et de paramètres mécaniques comme la résistance de l'interface oxyde / métal.

A l'état brut de dépôt, la couche d'alumine est duplex, elle est constituée d'une couche de grains colonnaires à l'interface avec la sous-couche et d'une couche de grains équiaxes à l'interface avec la zircone (chapitre II). L'épaisseur respective de chacune des couches a été mesurée. Les mesures, pour le substrat bas soufre, sont reportées sur le graphe de la figure III.26. Elles ont été réalisées à partir d'images réalisées en microscopie en transmission et en microscopie à balayage. Les mesures montrent la croissance

préférentielle des grains à tendance colonnaire (pour un échantillon plan avec un substrat bas soufre oxydé en isotherme).

Au cours de l'oxydation, la zone à grains à tendance colonnaire croît de façon homogène. Par contre, la zone à petits grains a une épaisseur variable, elle est plus importante dans les zones de fortes convolutions (figure III.23) tournées vers la sous-couche.

La croissance simultanée des deux couches révèle l'existence d'un mécanisme d'oxydation mixte ([Pint1996-1], [Stott1997]). Dans le cas de l'alumine α , la croissance de grains à tendance colonnaire à l'interface entre la sous-couche et l'alumine révèle l'existence d'un mécanisme anionique. La croissance de la couche de grains équiaxes à l'interface avec la zircone est associée à un mécanisme cationique [Pint1996-2]. Le mécanisme de croissance d'un oxyde est dit anionique lorsqu'il est contrôlé cinétiquement par la diffusion des anions d'oxygène à travers la couche d'oxyde. La formation de l'oxyde se produit alors à l'interface entre le métal et l'oxyde. Dans le cas d'un mécanisme cationique, la formation de l'oxyde se forme à la surface de l'oxyde, donc, à l'interface entre l'alumine et la zircone dans notre cas. La croissance est contrôlée par la diffusion des cations d'aluminium à travers la couche d'alumine. Les grains situés à l'interface avec la sous-couche sont décrits comme à tendance colonnaire et non pas colonnaires puisque cette appellation correspond à des morphologies fortement anisotrope comme peuvent l'être les couches formées sur des alumino-formeurs dopés ([Huntz1989], [Pint1998]).

La couche d'oxyde croît à la fois à l'interface avec la sous-couche par la formation et la croissance de grains à tendance colonnaire et à l'interface avec la zircone par la formation et la croissance de grains équiaxes, ce qui confirme la coexistence des deux mécanismes.

La description morphologique, proposée ici, est vérifiée pour les couches d'oxydes formées sur les aluminures déposés sur un substrat bas soufre ou standard.

La comparaison entre le matériau standard et le matériau bas soufre montre que le taux de soufre n'a pas d'effet sur la morphologie de la couche d'alumine (structure duplex et ondulations) (figure III.23 et III.24). L'effet du soufre se manifestera sur l'adhérence de la couche d'alumine (chapitre V).

2. Chimie des interfaces

Dans le chapitre II, des cartographies élémentaires, réalisées en microanalyse X en STEM à l'état brut de dépôt, montrent l'absence de réactions chimiques aux interfaces entre la sous-couche, l'alumine et la zircone à cette échelle d'observation.

Les figures III.9 et III.27 présentent des analyses chimiques réalisées sur deux échantillons oxydés. Sur la figure III.9 est analysée l'interface sous-couche / alumine pour un échantillon plan (AM1 bas soufre) oxydé 8h à 1100°C. Les cartographies de la figure III.27 ont quant à elles été réalisées sur un échantillon avec un substrat yttré oxydé 192h à 1100°C. Nous constatons que, dans les deux cas, il n'y a pas de réaction chimique entre l'alumine et la sous-couche et entre l'alumine et la zircone.

A l'état brut de dépôt, seuls des précipités de chrome métallique sont détectés à l'interface entre la sous-couche et l'alumine du côté de la sous-couche. Contrairement à ce qui a été observé à l'état brut, les observations sur les échantillons oxydés montrent que le chrome se présente sous la forme d'une fine dispersion homogène répartie dans toute la sous-couche (chap.III.I.2).

La figure III.28 montre une image détaillée de l'interface alumine / zircone pour un échantillon (substrat bas soufre) oxydé 32h. Dans cette zone, les grains de zircone sont équiaxes et de taille comparable aux grains d'alumine, la limite entre les deux couches est marquée par une différence de contraste visible même en électrons secondaires. Cependant, les observations et les analyses (figure III.29) montrent une zone où coexistent des grains de zircone et des grains d'alumine, ce qui n'est pas observé à l'état brut de dépôt. L'existence de cette interphase, constituée à la fois de grains d'alumine et de zircone, résulte du mécanisme de formation cationique. Les grains d'alumine formés par ce mécanisme comblent, progressivement, les cavités initialement présentes à l'interface alumine / zircone.

3. Défauts dans la couche d'alumine

Ce paragraphe présente les différents types de défauts, observés suite aux traitements d'oxydation isotherme, en indiquant leur taille et leur localisation.

Ces défauts consistent, notamment, en la présence de pores localisés à différents endroits : à l'interface entre la zircone et l'alumine, dans la couche d'alumine et à l'interface entre l'alumine et la sous-couche.

Quels que soient le temps d'oxydation et le type de substrat, les observations montrent la présence de nombreux pores à l'interface entre l'alumine et la zircone. Ils sont de géométrie et de taille variées, de quelques nanomètres jusqu'au micron (figure III.23). Les pores de petite taille sont répartis de façon aléatoire. Ceux de grande taille sont souvent présents dans les zones de fortes convolutions et à l'aplomb des espaces intercolonnaires. Leur présence s'explique par la répartition des grains formés lors des premiers stades de croissance du dépôt de zircone. Au cours des traitements d'oxydation, les pores situés à l'interface alumine / zircone sont progressivement comblés par la croissance de la zone de petits grains équiaxes d'alumine.

L'observation des couches d'oxyde en coupe montre la présence de pores nanométriques à l'intérieur de la couche d'alumine (figures III.23 et III.24). Ces pores sont parfois situés, pour les temps courts d'oxydation (inférieurs à une centaine d'heures à 1100°C) dans les joints de grains d'alumine à tendance colonnaire et dans la couche de grains équiaxes. Pour des temps plus longs (par exemple, 500h à 1100°C), une plus grande quantité de pores est visible dans toute l'épaisseur de la couche d'alumine.

Enfin, l'observation des surfaces des échantillons suite à l'écaillage de la barrière thermique révèle la présence de pores à l'interface oxyde / métal. La figure III.30 montre la surface d'un échantillon standard écaillé au cours du refroidissement après 50h d'oxydation, et la figure III.31 montre la surface d'un échantillon bas soufre écaillé au cours d'un traitement de 100h à 1100°C.

Nous constatons que la surface de la figure III.30 présente deux faciès : des zones où sont marquées les empreintes des grains d'alumine et des zones où elles ne sont pas visibles.

Ces empreintes s'expliquent par le mécanisme de croissance anionique des grains colonnaires d'alumine. Leurs dimensions sont cohérentes avec la taille de ces grains.

Les marques ne sont pas présentes sur toute la surface écaillée. Sur la figure III.30, elles sont absentes sur la partie droite. Cela signifie qu'à cet endroit, il n'y avait, avant l'écaillage, déjà plus contact entre l'alumine et la sous-couche et, donc, que l'interface alumine / sous-couche contient des pores. Le fond du pore est marqué par des figures

cristallographiques qui sont dues à l'évaporation de l'aluminium. [Hindam1980] a montré qu'il est possible de poursuivre la croissance de l'oxyde en vis-à-vis du pore par l'aluminium provenant de cette évaporation. Pour cela, le pore doit être isolé de l'extérieur afin que les pressions partielles des gaz qu'il contient soient faibles en regard de la pression atmosphérique. Dans le cas contraire, le fond du pore serait ré-oxydé, comme l'est une surface libre d'aluminium à 1100°C. Brumm [Brumm1993] montre que, à 1100°C, la cinétique d'évaporation de l'aluminium est plus rapide que la quantité d'aluminium nécessaire pour poursuivre la croissance de l'alumine. Cependant, cette vitesse dépend aussi de l'activité de l'aluminium dans la sous-couche. D'après Rivoaland [Rivoaland2001], l'évaporation de l'aluminium dépend aussi de la composition du dernier plan métallique de l'aluminium, dont la composition en aluminium dépend de l'orientation du grain, de la présence d'élément ségrégué, etc...

D'après ces études, les conditions de sollicitations (isotherme, cyclique) et la composition de l'aluminium (teneur en aluminium et en platine notamment) doivent modifier les conditions et les cinétiques d'évaporation de l'aluminium. Ainsi, il n'est pas exclu que l'évaporation de l'aluminium ne soit pas suffisante sous certaines des conditions testées (traitements d'oxydations longs, par exemple). Cependant, des figures d'évaporation sont observées pour toutes les éprouvettes testées en oxydation isotherme et observées en surface, prouvant que l'évaporation se produit sous ces conditions. Toutefois, ces observations ne permettent pas de conclure sur la vitesse d'évaporation et sur sa capacité à fournir suffisamment d'aluminium pour poursuivre l'oxydation.

L'image de la figure III.32 montre la face interne de la couche d'alumine, qui est constituée d'une alternance de zones avec des grains compacts et de zones poreuses. Dans les zones de contact, l'oxyde croît à l'interface oxyde / métal en formant des grains compacts. L'oxyde formé en vis-à-vis des pores a une autre morphologie caractérisée par la présence de pores dans les grains colonnaires et par une croissance préférentielle par les joints des grains d'alumine supérieurs (figures III.32, III.33 et III.34).

Sur les surfaces compactes, le contour des grains d'alumine est bien visible, il n'y a pas de pores. Ces zones sont celles pour lesquelles la couche d'oxyde pénètre dans le matériau.

Le bord de la zone d'oxyde poreux montre la croissance d'alumine à partir des joints de grains de l'oxyde formé auparavant. Ces grains se forment par la combinaison de l'aluminium évaporé de la surface d'un pore et des ions oxygène qui diffusent aux joints de grains de l'oxyde. Ce mode de croissance conduit à la formation de minces liserés d'alumine retraçant les joints de grains sous-jacents (figure III.32). Dans d'autres cas (figure III.33), les grains formés en vis-à-vis des pores présentent des caractéristiques un peu différentes. Ils se forment eux aussi par la diffusion des ions oxygène par les joints des grains sous-jacents et par l'évaporation de l'aluminium. Cependant, les liserés qui se forment initialement croissent latéralement jusqu'à pratiquement combler la partie centrale du grain. Une vue frontale montre bien que les grains ainsi formés sont creux. Les images des figures III.32 et III.33 illustrent différents stades de la croissance de l'oxyde en vis-à-vis des pores.

Ainsi, au cours de l'oxydation, l'interface initialement adhérente devient une alternance de zones de contact et de zones de non-contact (figure III.34). Cette forme d'endommagement est présente à des stades différents sur tous les échantillons oxydés. Les observations des surfaces des échantillons après leur écaillage montrent que la quantité et la taille des pores dépendent du temps d'oxydation et du système étudié au contraire des pores situés à l'interface entre l'alumine et la zircone. Une étude plus quantitative sur la porosité à l'interface oxyde / métal sera présentée dans la chapitre V.

Au cours de l'oxydation en condition isotherme, la couche d'alumine croît selon un mécanisme mixte, les ondulations évoluent et une certaine quantité de défauts se forment.

Ces résultats ont été obtenus pour des échantillons plans oxydés entre 8h et 500h à 1100°C.

III. Oxydation et évolution microstructurale

1. Oxydation et stabilité microstructurale

Dans ce chapitre, les évolutions microstructurales, qui se produisent sous oxydation isotherme à 1100°C, ont été étudiées.

L'évolution de la microstructure du matériau est récapitulée sur le schéma ci-dessous :

brut de dépôt	50h à 1100°C	1000 cycles d'1h à 1100°C
Al₂O₃	Al₂O₃	Al₂O₃
β -(Ni, Al) Pt	(β -(Ni, Al) Pt + aiguilles type γ ') + γ '	(β -(Ni, Al) Pt + aiguilles type γ ') + γ '
(β -(Ni, Al) Pt + aiguilles) + TCP	(β -(Ni, Al) Pt + aiguilles) + TCP	γ ' + TCP
(γ + γ ') + phases TCP	(γ + γ ') + phases TCP	γ ' + phases TCP
AM1	AM1	(γ + γ ') + phases TCP AM1

Figure III.35 : évolution de la microstructure du matériau au cours de traitements thermiques à 1100°C

Les transformations de phase sont de plusieurs sortes:

- la transformation progressive de la phase β en γ ' dans la sous-couche,
- la déstabilisation de la structure γ / γ ' de la zone externe du superalliage au profit de la phase γ ' ,
- les phénomènes de précipitation associés.

a. Transformation de la phase β en phase γ'

La transformation de la phase β en phase γ' entraîne, successivement, la formation de microstructures suivantes :

- présence d'un contraste de diffraction dans les grains de β (cas des grains de β de la sous-couche externe après 50h à 1100°C, figure III.15),
- présence de fines aiguilles de type $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Al})$ (dans les grains de β de la zone interne à l'état brut et dans les grains de β de la zone externe après 50h à 1100°C, figure III.14),
- précipitation de phase γ' aux joints des grains β (zone externe après 50h, figures III.7 et III.8),
- transformation des grains β en grains γ' (zone interne de la sous-couche après 1000 cycles, figure III.10).

Les fines aiguilles observées après 50h à 1100°C dans la zone externe sont comparables chimiquement et cristallographiquement aux aiguilles observées dans la sous-couche interne à l'état brut de dépôt. Dans les deux cas, elles sont constituées d'une phase de type $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Al})$.

La première microstructure citée se traduit par l'observation d'un contraste de diffraction particulier en microscopie en transmission, ce contraste est obtenu dans la sous-couche externe du matériau de l'étude après 50h à 1100°C (figure III.15). Il est proche du contraste observé au cours de la formation de tweed structure dans β -NiAl décrite par [Robertson1983], [Smialek1981] et [Smialek1983]. Les clichés de diffraction associés présentent les mêmes traînées de diffusion et les mêmes taches satellites que celles des figures III.13, III.14 et III.15. Le dédoublement des taches supplémentaires est associé à des modulations locales de structure et de composition [Edington1975].

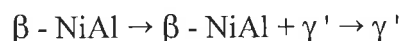
Sur d'autres grains de β - NiAl apparaît un contraste tel que celui de l'image de la figure III.13 sur laquelle se dessinent les traces des fines aiguilles ou bien apparaît un réseau régulier de fines aiguilles de phase de type Ni_3 (Ti, Ta, Al) (figure III.14). Cette phase est cristallographiquement différente de la phase γ' dont la structure cubique ne peut pas expliquer une morphologie anisotrope, telle que la forme en aiguille. Si cette phase est proche chimiquement de la phase γ' , elle diffère cristallographiquement de la forme stable γ' et correspond à une forme métastable quadratique de Ni_3 (Ti, Ta, Al).

Dans la littérature, une précipitation de fines aiguilles dans β -NiAl au cours de traitements thermiques est décrite par [Smialek1971] et [Smialek1973]. Elle est associée à la transformation martensitique de NiAl, qui conduit à une transformation progressive en γ' . Les aiguilles étudiées par cet auteur sont de dimensions souvent supérieures à celles observées dans notre cas. De plus, le terme de transformation martensitique est lié à un mode de formation par cisaillement ou displacif par opposition à une transformation par diffusion. Cependant, ce mode de transformation ne s'applique pas directement à notre cas, puisque les aiguilles résultent de modulations locales de structure et de composition, impliquant l'influence de phénomènes de diffusion à courte distance.

Les différentes microstructures observées dans la sous-couche et récapitulées ci-dessus font partie intégrante d'un phénomène progressif de transformation de phase où

apparaissent des structures métastables (structure tweed, aiguilles) [Smialek1981]. L'étape finale de ce processus est la formation de grains de γ' , qui remplacent progressivement les grains β de la sous-couche interne puis ceux de la sous-couche externe.

Dans la sous-couche, la transformation de β - NiAl en γ' suit le diagramme de phase Al- Ni (figure III.35), dans le cas d'un appauvrissement en aluminium :



Les fines aiguilles sont observées pour des teneurs en aluminium de l'ordre de 25 à 30 % atomique. Si l'on se réfère au diagramme de phase de la figure III.36, le passage du domaine monophasé β au domaine bi-phasé $\beta + \gamma'$ se situe aux environs de 32 % atomique d'aluminium (à 1100°C). En deçà de 27%, on entre dans le domaine $\gamma + \gamma'$.

Pour des concentrations en aluminium pour lesquelles la sous-couche est encore constituée des phases β et γ' , le diagramme de phase suggère la disparition de la phase β . Cependant, les éléments d'alliage contenus dans la sous-couche modifient les limites des domaines. Si les transformations de phase sont cohérentes avec le diagramme de phase binaire, on ne peut pas s'y référer pour définir les teneurs limites.

Ainsi, après 1000 heures de traitement, la concentration en aluminium est d'environ 20% atomique. La présence de β dans la sous-couche est, là encore, en contradiction avec le diagramme de phase si l'effet des éléments d'alliage n'est pas pris en compte.

Pour des traitements plus longs à haute température, l'appauvrissement en aluminium continue et la transformation progressive en γ succède à la transformation complète de la phase β en γ' [Larnicol2000].

Les observations et les phases identifiées sur la figure III.35 sont cohérentes avec les observations réalisées par [Larnicol2000] sur un matériau équivalent (AM1/aluminiure de nickel modifié platine / dépôt de zircone EB-PVD).

Les études réalisées par Chen [Chen1997] et Tawancy [Tawancy1992] montrent une évolution plus rapide des microstructures en fonction du temps d'oxydation (apparition de phase γ après 150h de traitement à 1100°C pour Chen et transformation totale de β en γ' après 100h à 1100°C pour Tawancy). Sachant que les modifications microstructurales s'expliquent par les phénomènes d'interdiffusion existant entre le substrat et le superalliage et par l'appauvrissement en aluminium, ces différences peuvent s'expliquer par plusieurs raisons :

- le substrat étudié par Chen est du CMSX4 qui, à la différence de l'AM1, contient du rhénium, est moins riche en chrome, en molybdène et en tantale et est plus riche en tungstène et en cobalt. Le comportement de ces éléments d'alliage peut modifier les phénomènes d'interdiffusion entre les différentes couches et donc les modifications microstructurales qui en découlent. Les substrats étudiés par Tawancy sont du MAR M 002 et du SRR 99, dont les compositions en éléments d'alliage sont elles aussi différentes de celles de l'AM1.
- Chen et Tawancy étudient des matériaux non revêtus de revêtement céramique. Au cours de l'oxydation à 1100°C, des phénomènes d'écaillage de la couche d'alumine et de réoxydation accélèrent ainsi l'appauvrissement en aluminium et

favorisent les transformations de phase qui en dépendent. Dans le cas des matériaux revêtus de barrière thermique sous oxydation isotherme, tant que la céramique reste adhérente, il n'y a pas de reprise d'oxydation.

Ainsi, des évolutions comparables ont été montrées dans diverses études de la littérature ([Smialek1981], [Smialek1983], [Haynes1999-1], [Göbel1994]). Cependant, les cinétiques associées à ces modifications microstructurales vont dépendre de la nature du substrat, de la composition de la sous-couche et de la présence ou non d'un revêtement céramique.

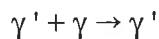
b. Déstabilisation de la microstructure γ/γ'

Dès l'état brut de dépôt, la partie externe du superalliage a une microstructure très différente de celle du substrat (chapitre II).

L'épaisseur affectée par cette modification augmente avec le temps de pré-oxydation à 1100°C.

Après 700h en oxydation cyclique, la zone la plus externe est constituée de la phase γ' et de précipités de phase TCP (§ I.3). La zone sous-jacente tend progressivement vers la microstructure classique γ/γ' de l'AM1. Entre ces deux zones, la phase γ' coalesce au détriment des anciens couloirs γ (figure III.17). Cette coalescence s'accompagne de la formation de bâtonnets de phase TCP.

La déstabilisation de la microstructure γ/γ' suit le diagramme de phase dans le cas d'un enrichissement en aluminium et/ou d'un appauvrissement en nickel :



Les observations réalisées sur les substrats standard et bas soufre montrent que la microstructure du substrat évolue de façon identique dans les deux cas.

c. Phénomènes de précipitation associés

Ces modifications microstructurales s'accompagnent de plusieurs phénomènes de précipitation, dont la précipitation de phases TCP (§I.2 et §I.3) sous différentes formes:

- sous la forme de bâtonnets dans la zone modifiée du substrat,
- sous la forme de petits précipités ellipsoïdaux dans la zone la plus externe du substrat,
- sous la forme de précipités ellipsoïdaux dans la zone interne de la sous-couche, qui grossissent et coalescent au cours des traitements à haute température,
- sous la forme de petits précipités dans la zone externe de la sous-couche, qui se forment au cours des traitements thermiques.

La formation des phases TCP dans la zone interne de la sous-couche et dans le superalliage s'explique par la disparition de la phase contenant leurs éléments constitutifs au cours du traitement de dépôt pour la sous-couche interne et au cours des traitements thermiques pour le substrat. En effet, à l'exception du titane et du tantale solubles dans γ' , la phase γ contient les autres éléments d'alliage de l'AM1 : tungstène, molybdène, chrome, cobalt. Comme ces éléments ne sont pas solubles dans la phase β , ils précipitent lors de la formation de la zone interne de la sous-couche. Selon le même principe, dans la zone

externe du substrat, la coalescence de la phase γ' au détriment de la phase γ s'accompagne de la précipitation de phases TCP. La figure II.4 (chapitre II) montre bien que les phases TCP se localisent à l'emplacement des anciens couloirs γ .

Les phases TCP contiennent du tantale quand elles se forment dans des grains de phase β et elles n'en contiennent pas quand elles se forment dans des grains de phase γ' . En effet, le tantale est soluble dans γ' alors qu'il ne l'est pas dans β .

Angenete [Angenete1999] et Tawancy [Tawancy1992] ont identifié, par diffraction électronique en microscopie en transmission et par analyse chimique, les phases TCP présentes dans des revêtements d'aluminiums de nickel déposées sur différents superalliages. D'après Tawancy, ces phases sont uniquement des phases de type σ . D'après Angenete, à l'état brut de dépôt, ces phases sont soit des phases μ soit des phases σ . Au cours des traitements thermiques, seules des phases μ sont observées. D'après ces auteurs, la nature des phases TCP dépend des éléments d'alliage contenus dans le superalliage.

D'après [Sims1987], dans les superalliages, la composition de la phase σ est $(\text{Cr}, \text{Mo})_x(\text{Ni}, \text{Co})_y$, x et y variant de 1 à 7 et étant souvent égaux. La phase μ aurait une composition similaire avec une prédominance de molybdène et de cobalt. D'après [Durand-Charre1997], la formule générale de la phase μ est $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_7(\text{MoWCr})_6$.

Une étude menée en diffraction électronique nous a permis d'identifier la présence de phase σ dans la sous-couche interne, toutefois elle n'a pas été systématique et elle ne peut conclure sur l'ensemble des phases précipitées (figure III.37).

Dans la zone externe de la sous-couche, des petits précipités de chrome métallique se forment au cours des traitements thermiques (§I.2). Ces petits précipités ne contiennent que du chrome (figure III.12) et sont identifiés comme du α - Cr, conformément aux observations d'autres auteurs [Angenete1999], [Tawancy1992]. Ils sont répartis de façon homogène dans les grains β de la sous-couche.

D'après le diagramme ternaire Al-Cr-Ni (figure III.38), la solubilité du chrome dans les phases β et γ' est d'environ 10 % atomique à 1125 °C. Cette valeur ne s'applique pas strictement à notre cas puisqu'il faudrait tenir compte de l'influence des autres éléments d'alliage sur la solubilité du chrome. Cependant, la teneur en chrome de la sous-couche externe est initialement de quelques % et atteint 10 % atomique après un traitement de 1000 cycles à 1100°C, sa précipitation dans les grains de β s'explique par sa faible solubilité dans cette phase.

d. Origine de ces transformations

Les phénomènes à l'origine de ces transformations sont les phénomènes d'interdiffusion existant entre la sous-couche et le substrat (chap.III.I.1) et la consommation de l'aluminium pour la formation de l'alumine.

Göbel ([Göbel1994]), en comparant des traitements à haute température réalisés sous vide et sous air, a montré l'importance des phénomènes d'interdiffusion indépendamment de la consommation de l'aluminium pour l'oxydation. Toutefois, dans notre cas, c'est la coexistence des phénomènes d'interdiffusion et de l'oxydation qui pilotent les modifications microstructurales observées.

Chapitre III : Sollicitations thermiques isothermes

Les transformations de la sous-couche sont cohérentes avec son appauvrissement en aluminium et l'apport de certains éléments du superalliage (transformation de β en γ' et formation de précipités de phase TCP et des précipités de chrome).

Les transformations dans la zone externe du substrat sont cohérentes avec un enrichissement en aluminium montré par [Chen1997], [Göbel1994] et [Haynes1999-1]. De plus, Chen relie la profondeur affectée par cette transformation à la profondeur à laquelle diffuse le platine. Les profils des figures III.1, III.2 et III.3 montrent que le platine est présent dans la phase γ' de la sous-couche au cours des traitements à 1100°C, ce qui montre que le platine peut diffuser dans la phase γ' .

Nous pouvons conclure de ces observations que le traitement isotherme à 1100°C provoque d'importants phénomènes de diffusion qui modifient de façon remarquable la microstructure du matériau. Dans le chapitre IV, les modifications microstructurales sous des sollicitations thermiques cycliques ou thermo-mécaniques sont abordées.

2. Endommagement sous sollicitations thermiques isothermes

Dans ce chapitre, les observations présentées permettent de rendre compte des différents endommagements d'une barrière thermique provoqués par des sollicitations thermiques isothermes. Les sollicitations thermiques réalisées consistent en des traitements d'oxydation à la température de 1100°C. Cette température est choisie pour sa pertinence par rapport aux sollicitations réelles puisqu'il s'agit de la température maximale atteinte par le superalliage en fonctionnement. Les conclusions données ici ne concernent que cette température bien que les tendances soient très similaires pour une plage de température allant de 1000 °C à 1200°C. Ce sont les cinétiques pilotant les modifications qui varient selon la température d'essai ([Tawancy1992], [Larnicol2000], [Angenete1999], etc...).

Outre les évolutions microstructurales observées dans la sous-couche et le superalliage, ce chapitre recense les évolutions subies par la couche d'oxyde, à savoir :

- la croissance de l'alumine (et les contraintes de croissance associées),
- l'évolution des ondulations,
- la morphologie de la couche d'alumine et les défauts internes associés.

L'endommagement sous sollicitations thermiques isothermes consiste essentiellement en :

- la germination et la croissance de pores à l'interface oxyde / métal,
- la formation de pores nanométriques dans la couche d'alumine.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les évolutions du matériau sous sollicitations thermiques isothermes. Pour se rapprocher des conditions réelles de sollicitations, le chapitre suivant traite des évolutions sous des sollicitations anisothermes (oxydation cyclique et fatigue anisotherme).

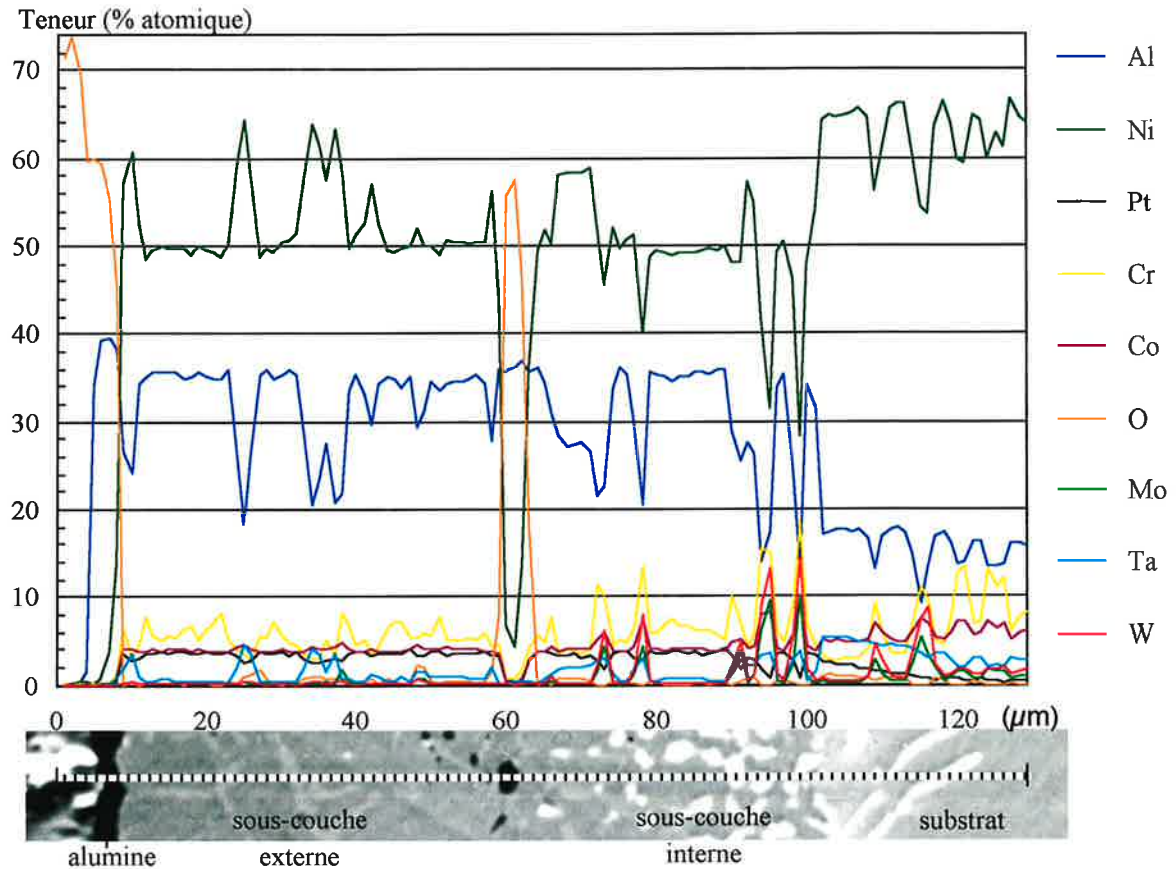


Figure III.1 : profils chimiques réalisés à la microsonde, échantillon plan, substrat AM1 bas soufre, oxydé 50h à 1100°C.

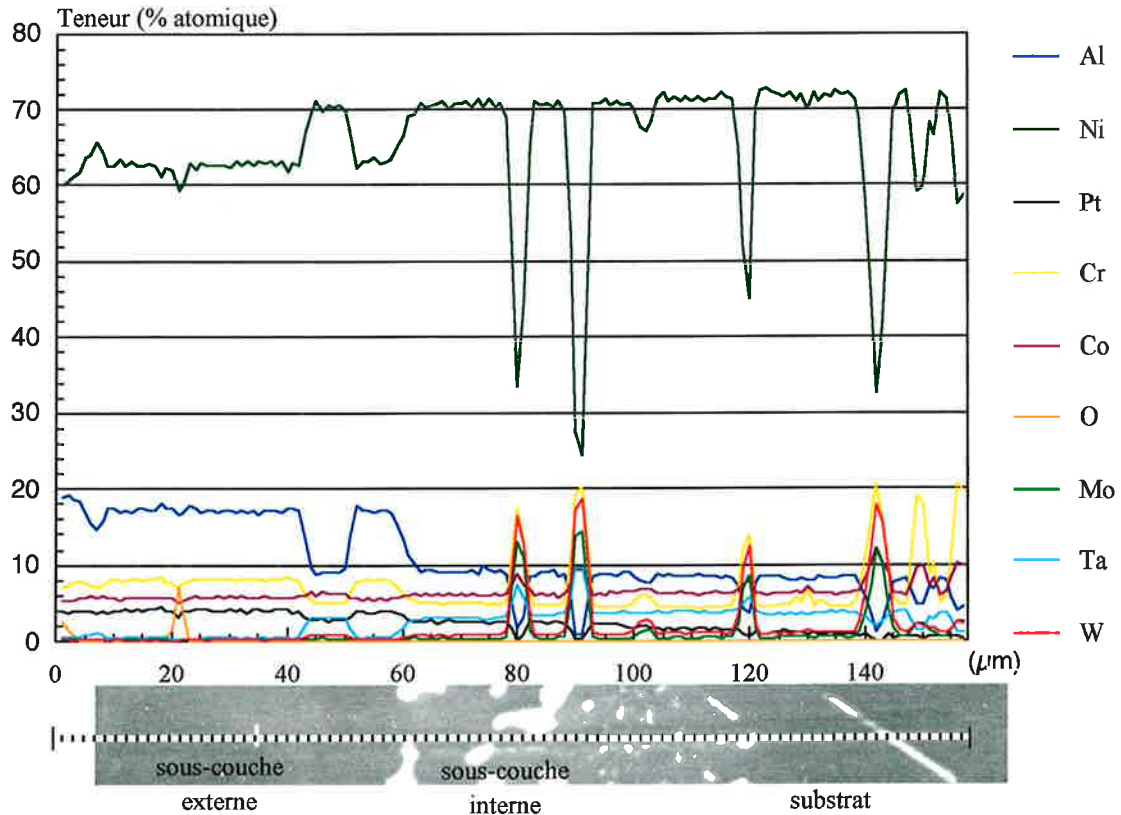


Figure III.2 : profils chimiques réalisés à la microsonde, échantillon plan, substrat AM1 bas soufre, oxydé 1000 cycles d'1h à 1100°C.

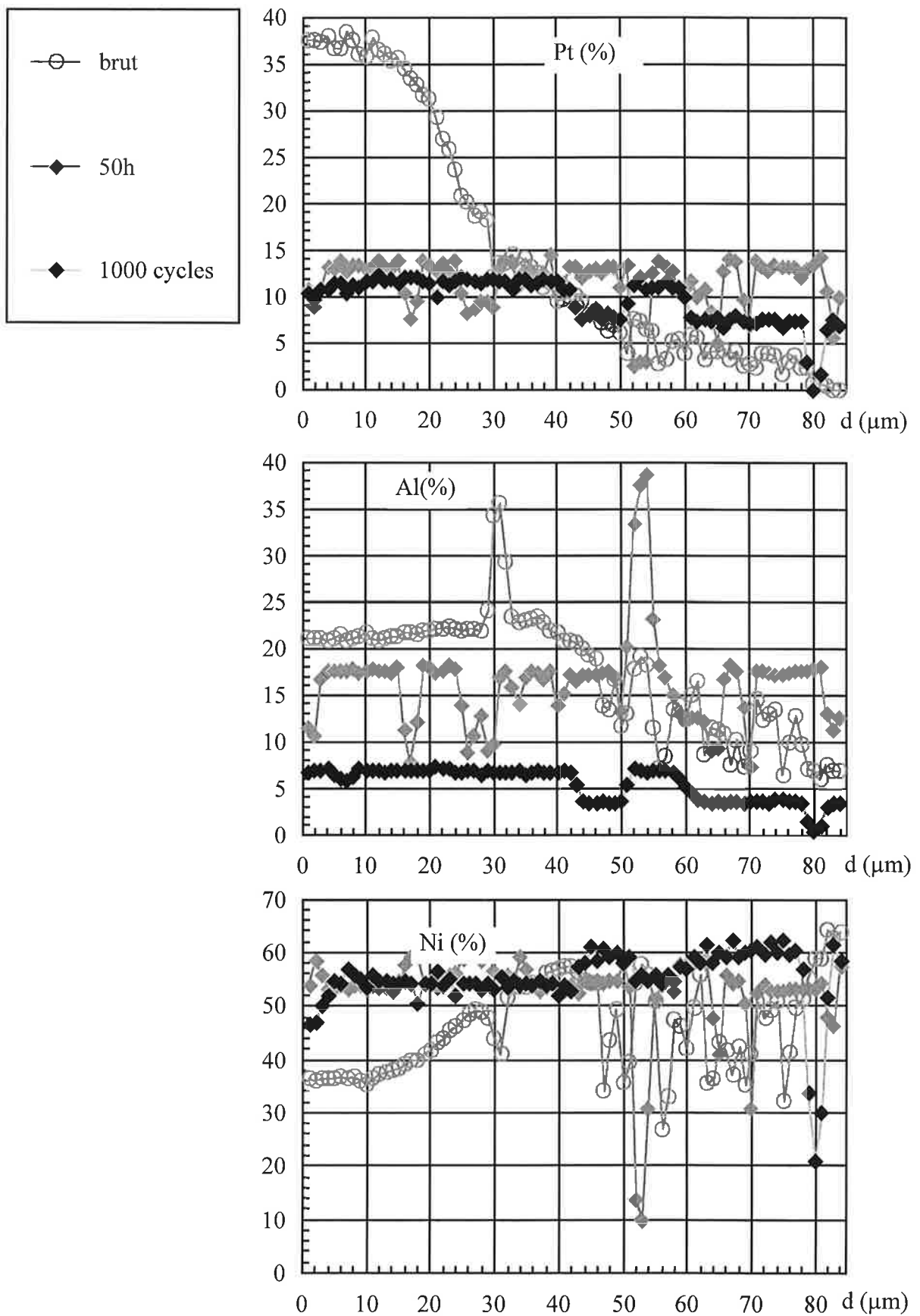


Figure III.3 : profils élémentaires dans la sous-couche (% massique), comparaison pour chaque élément des états brut de dépôt, après 50h à 1100°C et après 1000 cycles d'1h à 1100°C.

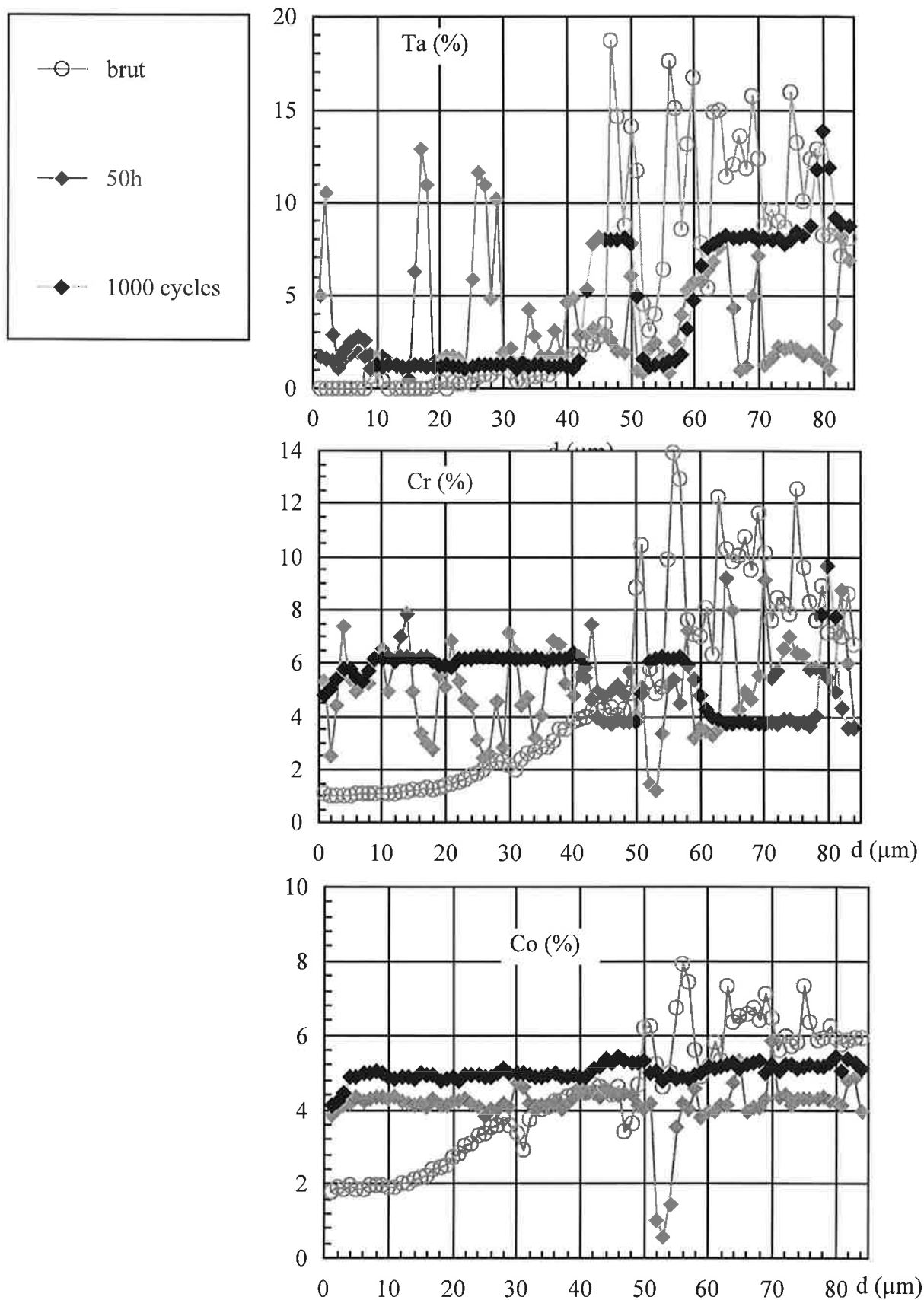


Figure III.3 (suite) : profils élémentaires dans la sous-couche (% massique), comparaison pour chaque élément des états brut de dépôt, après 50h à 1100°C et après 1000 cycles d'1h à 1100°C.

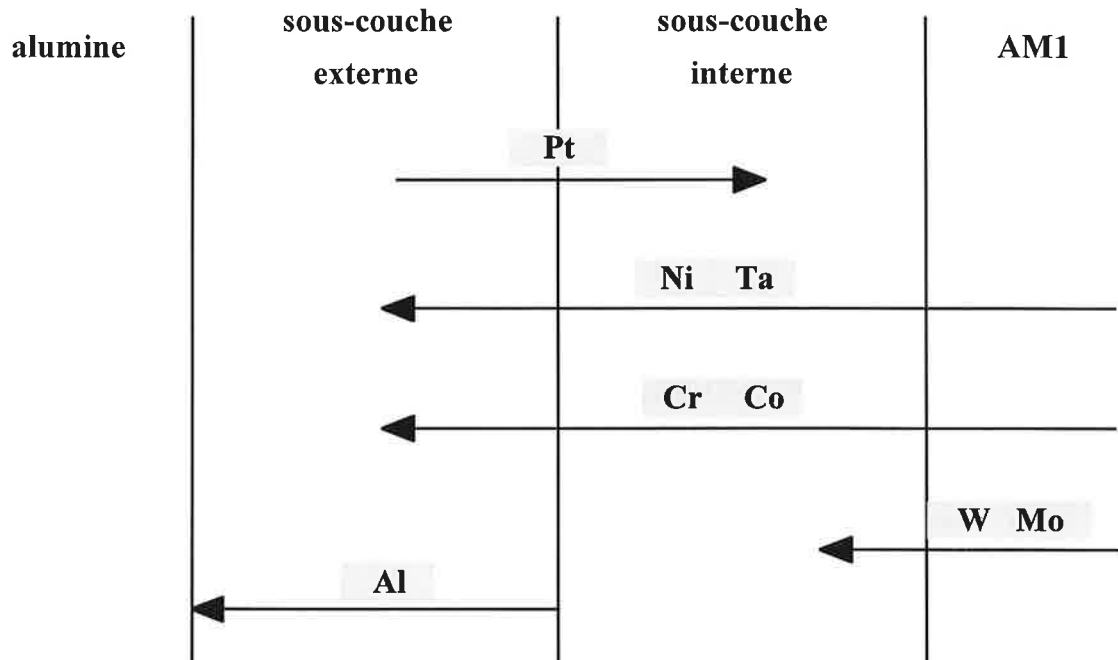


Figure III.4 : schéma représentant les directions de diffusion entre les différentes couches du matériau.

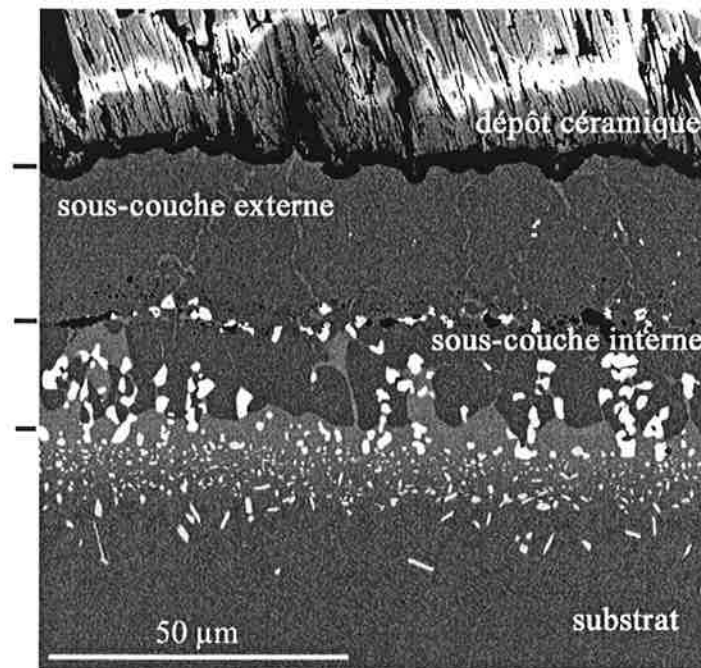


Figure III.5 : coupe polie d'un échantillon à substrat standard oxydé 64h à 1100°C, image MEB en électrons rétrodiffusés.

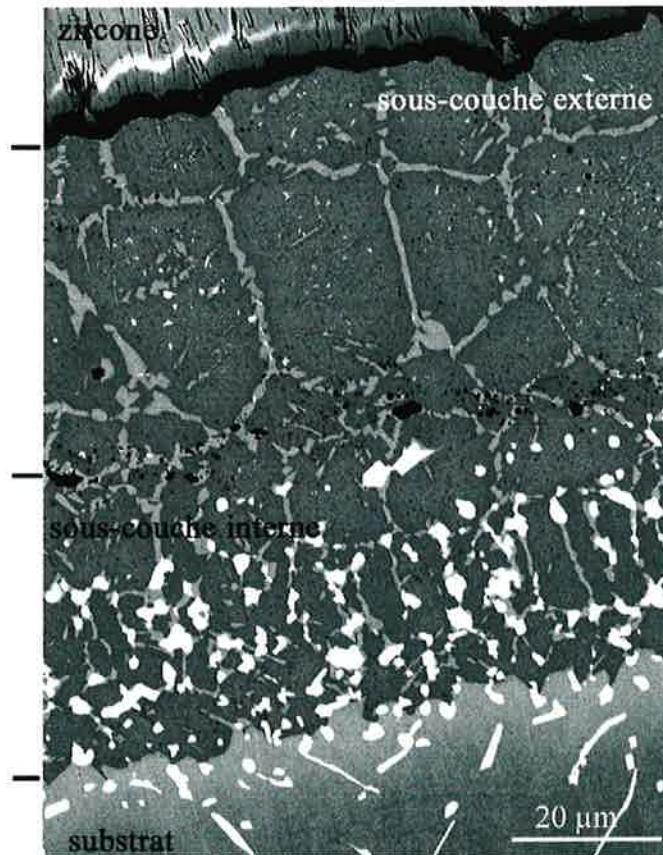


Figure III.6 : coupe polie d'un échantillon à substrat bas soufre oxydé 50h à 1100°C, image MEB en électrons rétrodiffusés.

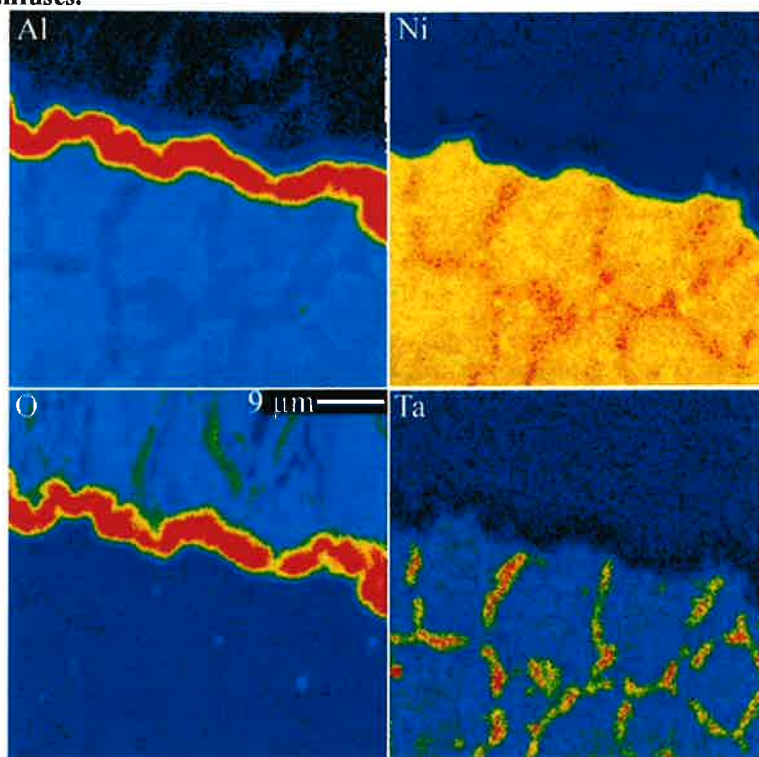


Figure III.7 : cartographies élémentaires réalisées à la microsonde, observation de l'interface, analyse de la sous-couche externe, de l'alumine et de la partie inférieure de la zircone. Echantillon bas soufre, oxydé 50h à 1100°C.

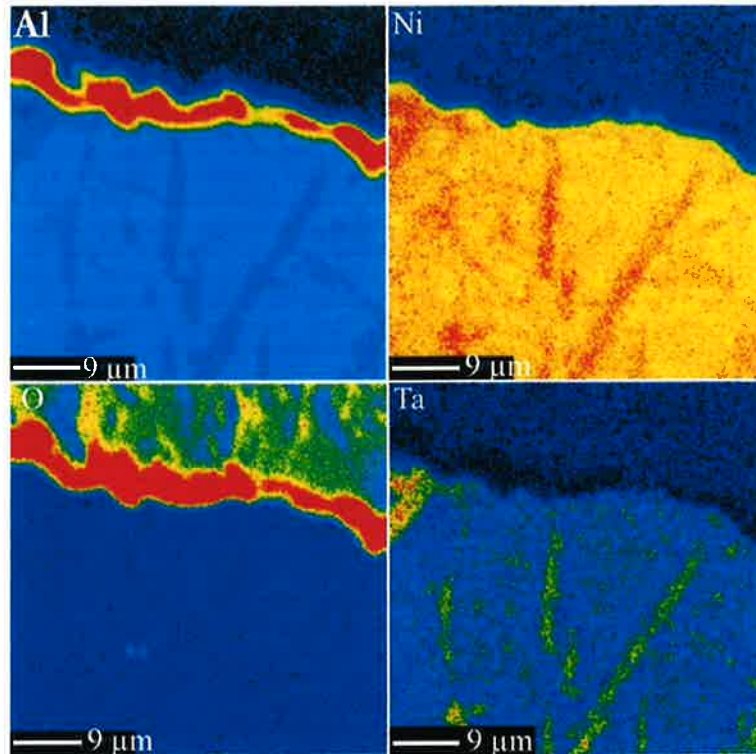


Figure III.8 : cartographies élémentaires réalisées à la microsonde, observation de l'interface, analyse de la sous-couche externe, de l'alumine et de la partie inférieure de la zircone. Echantillon yttré oxydé 50h à 1100°C.

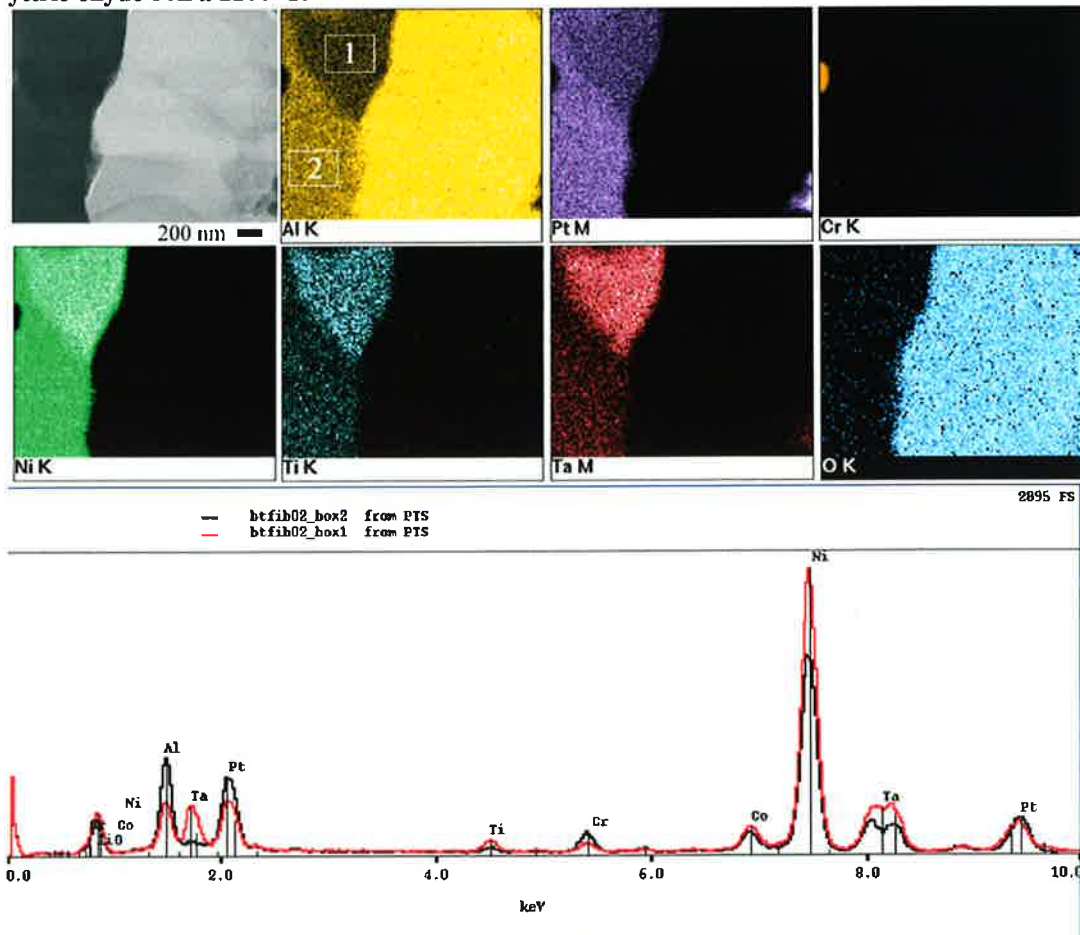


Figure III.9 : cartographies réalisées en microanalyse X dans la zone de l'interface alumine / sous-couche, échantillon plan avec un substrat bas soufre oxydé 8h à 1100°C.

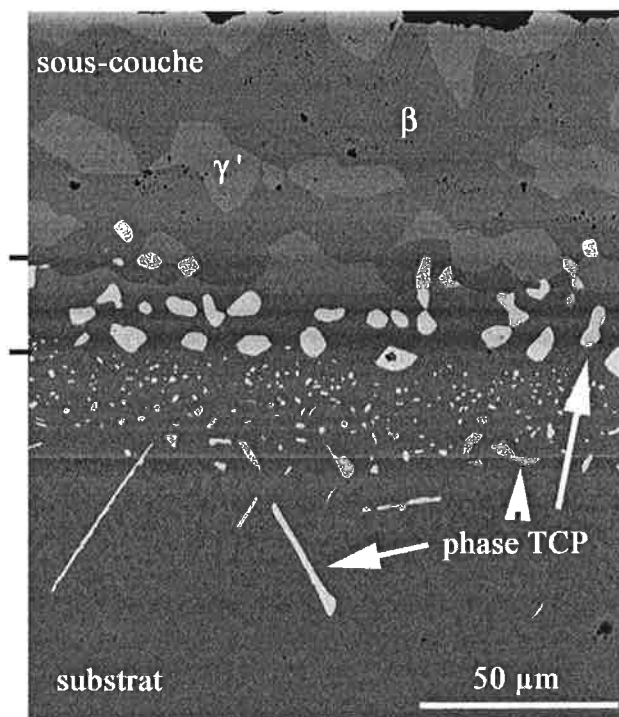


Figure III.10 : image en coupe, échantillon oxydé 1000 cycles d'une heure à 1100°C

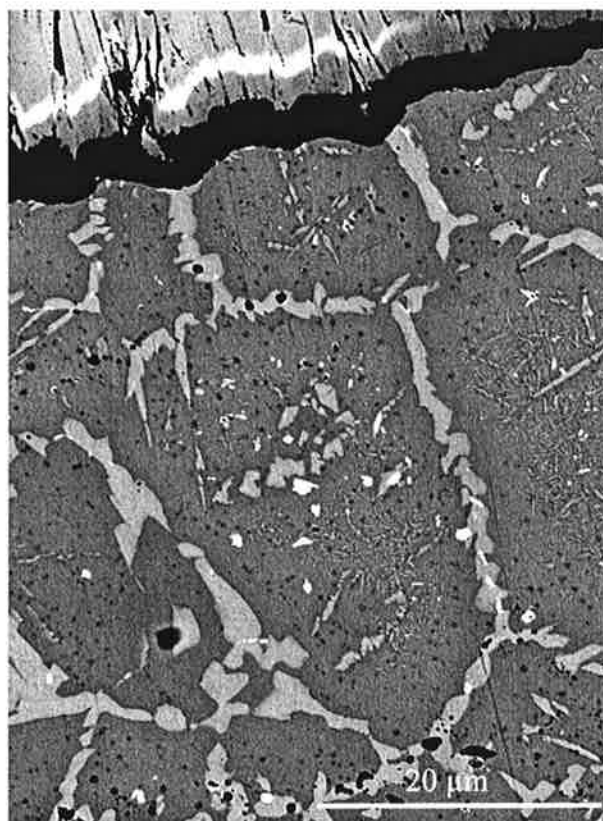


Figure III.11 : vue en coupe de la sous-couche externe, échantillon à substrat bas soufre oxydé 50h à 1100°C. Précipitation d'une seconde phase γ' aux joints des grains de β - (Ni, Al) Pt, précipitation de chrome, de phases TCP et d'aiguilles de type $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Al})$.

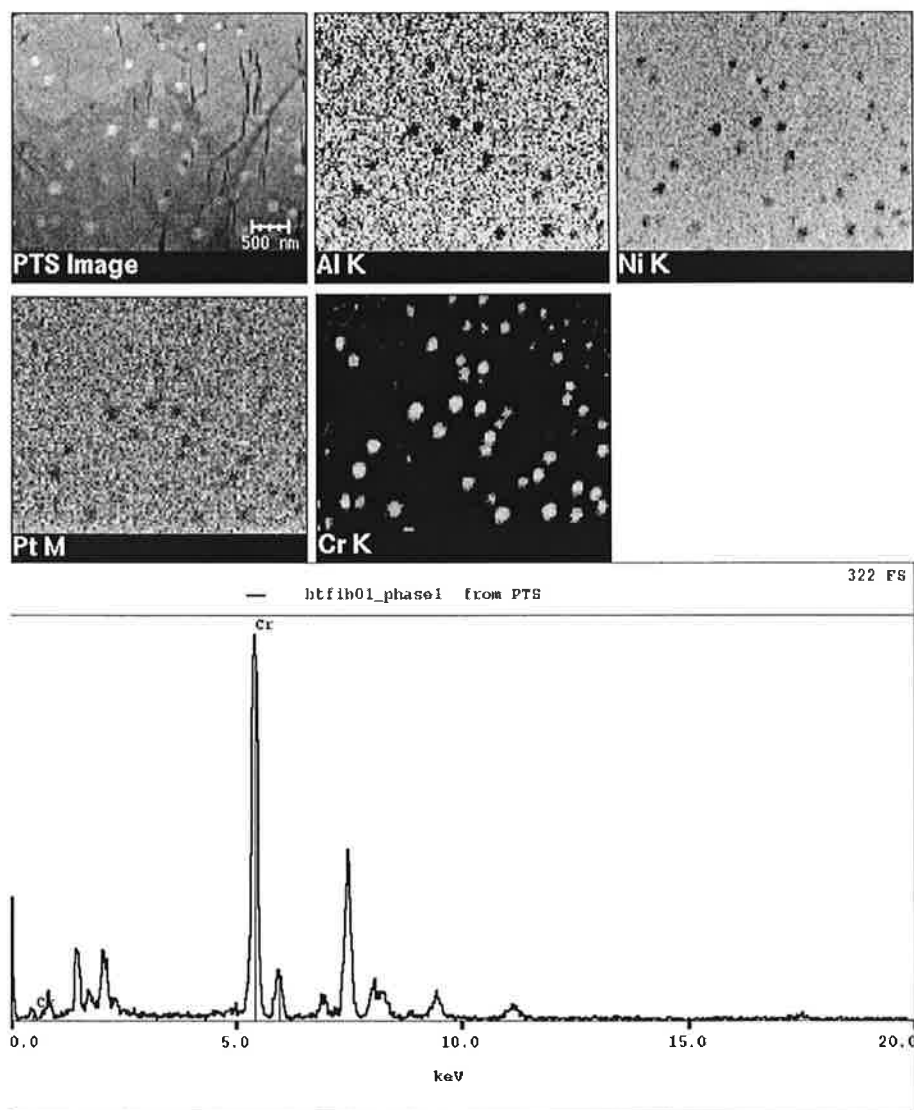


Figure III.12 : cartographies spectrales réalisées sur une lame mince en microanalyse X et spectre correspondant aux précipités, sous-couche externe d'un échantillon à substrat bas soufre oxydé 8h à 1100°C.

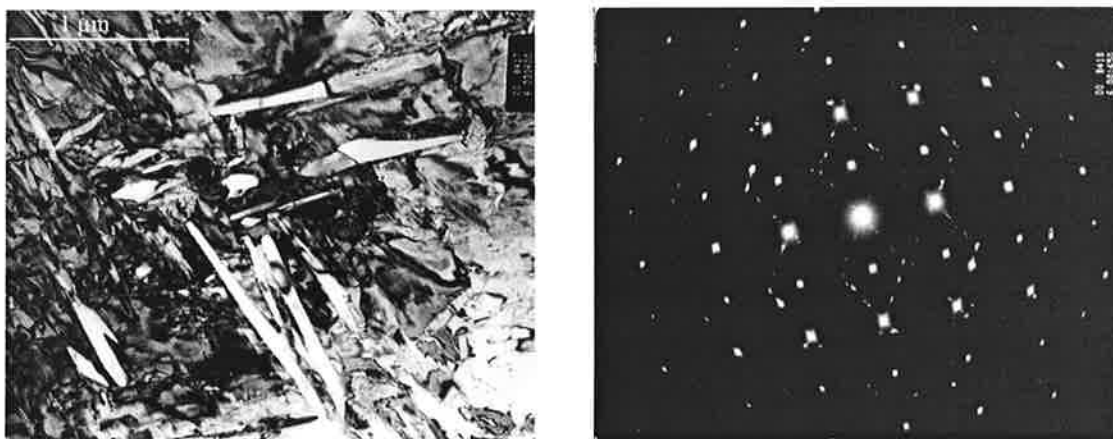


Figure III.13 : transformation de phase en cours dans un grain de β - NiAl de la sous-couche externe, échantillon à substrat bas soufre oxydé 50h à 1100°C, image MET et cliché de diffraction associé (coupe $\langle 1-10 \rangle$).



Figure III.14 : précipitation d'aiguilles de type Ni_3 (Ti, Ta, Al), de chrome métallique et de phase TCP dans un grain de β - NiAl de la sous-couche externe, échantillon à substrat bas soufre oxydé 50h à 1100°C, image MET et cliché de diffraction correspondant (coupe $\langle 001 \rangle$).

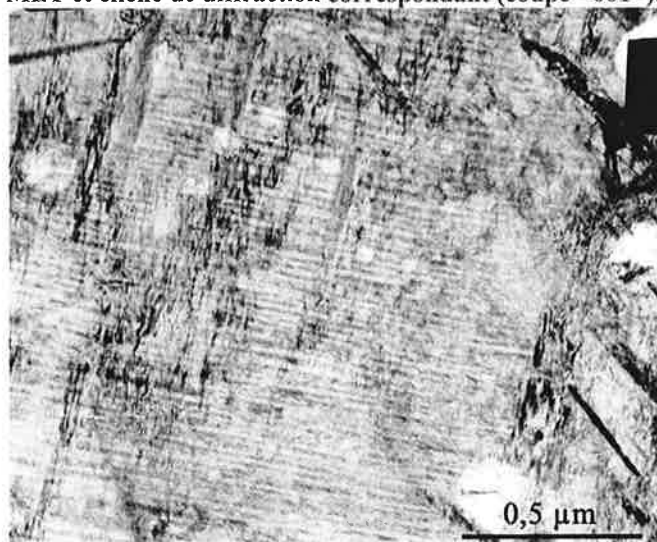


Figure III.15 : transformations de phase dans les grains de β - NiAl de la sous-couche externe: tweed structure et formation d'aiguilles, échantillon bas soufre plan, oxydé 8h à 1100°C, observation d'une lame mince en section transverse en microscopie en transmission. Présence de précipités de chrome.

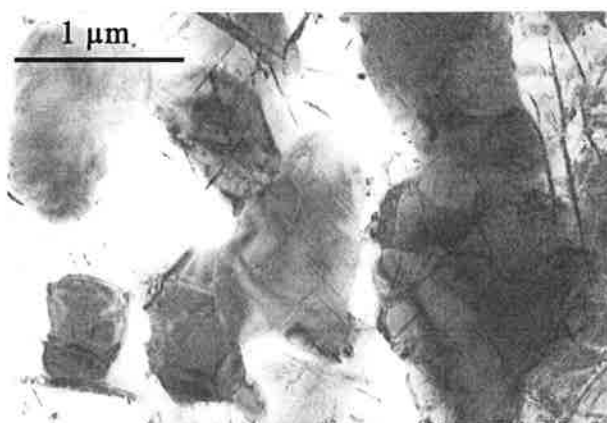


Figure III.16 : précipités maclés de phase TCP de la sous-couche interne dans des grains de β contenant de fines aiguilles, état brut de dépôt, AM1 standard, échantillon cylindrique $\varnothing$ 11. Observation d'une lame mince en section transverse en microscopie en transmission.

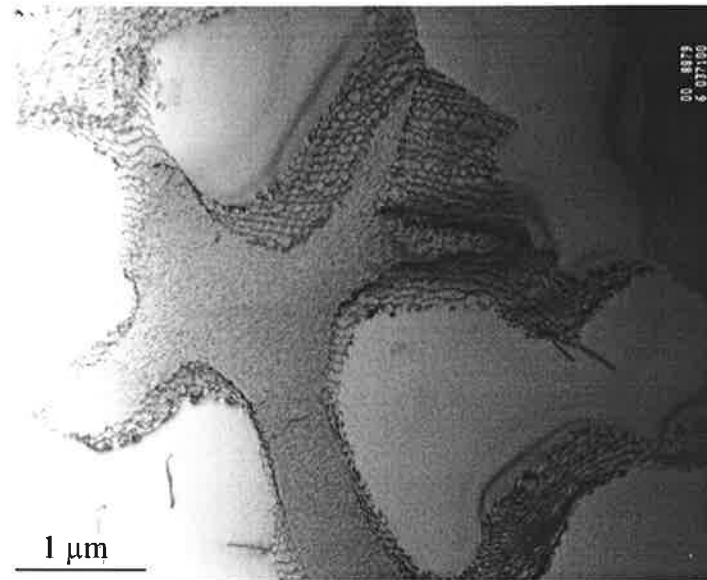


Figure III.17 : déstabilisation de l'AM1 dans la zone du substrat qui est affectée par les phénomènes d'interdiffusion avec la sous-couche, présence de dislocations d'accomodations à l'interface entre les précipités γ' et la phase γ .

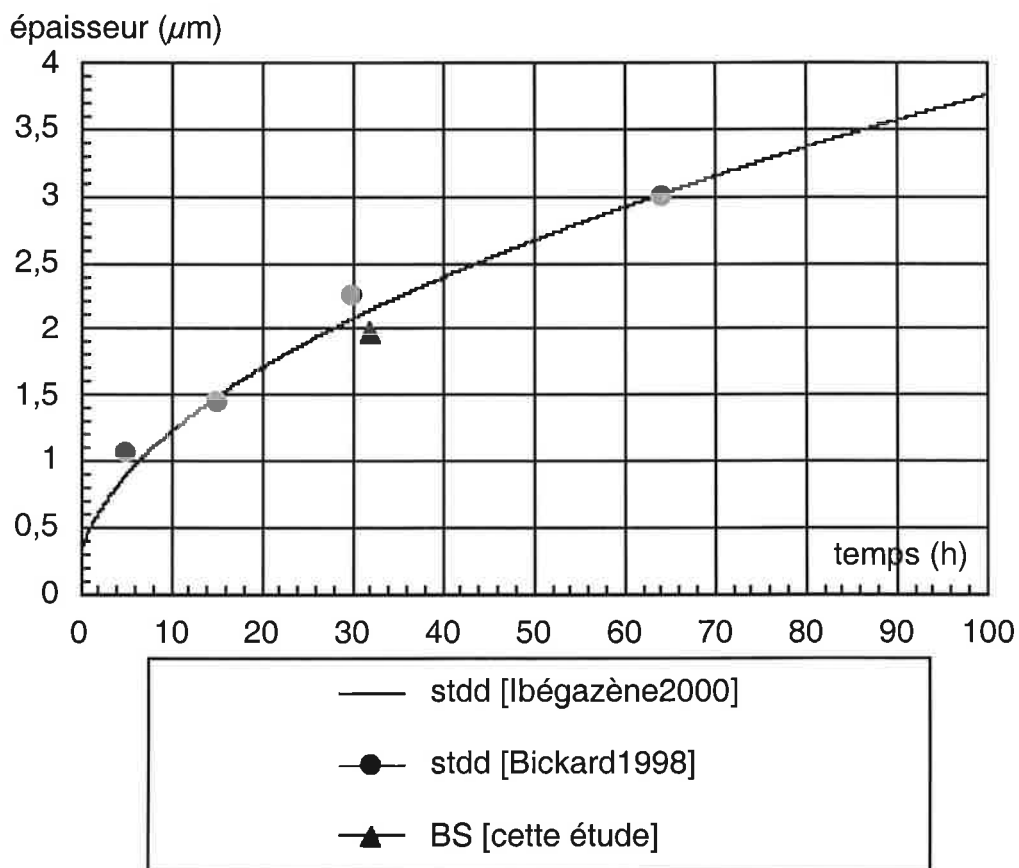


Figure III.18 : évolution de l'épaisseur d'oxyde formé en fonction du temps d'oxydation à 1100°C.

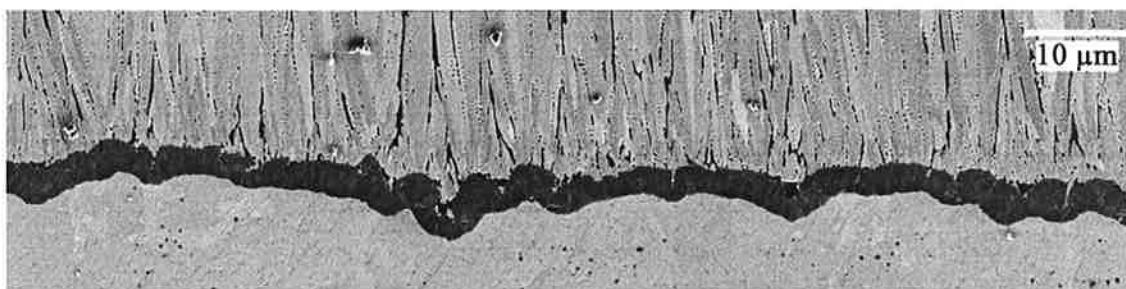


Figure III.19 : vue en coupe de la couche d'alumine, échantillon plan bas soufre oxydé 50h à 100°C, MEB.

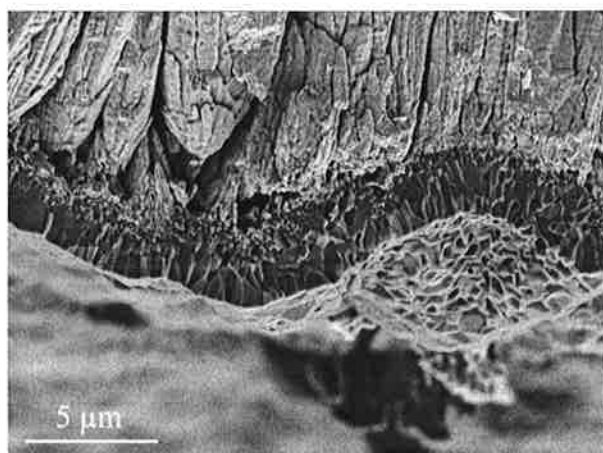


Figure III.20 : vue des ondulations sur une écaille d'un échantillon plan avec un substrat standard oxydé 50h à 1100°C.



Figure III.21 : vue de la surface convolutive de la couche d'alumine formée sur un échantillon plan avec un substrat bas soufre après ré-oxydation de la sous-couche suite à l'écaillage lors d'un traitement thermique de 500 h à 1100°C.

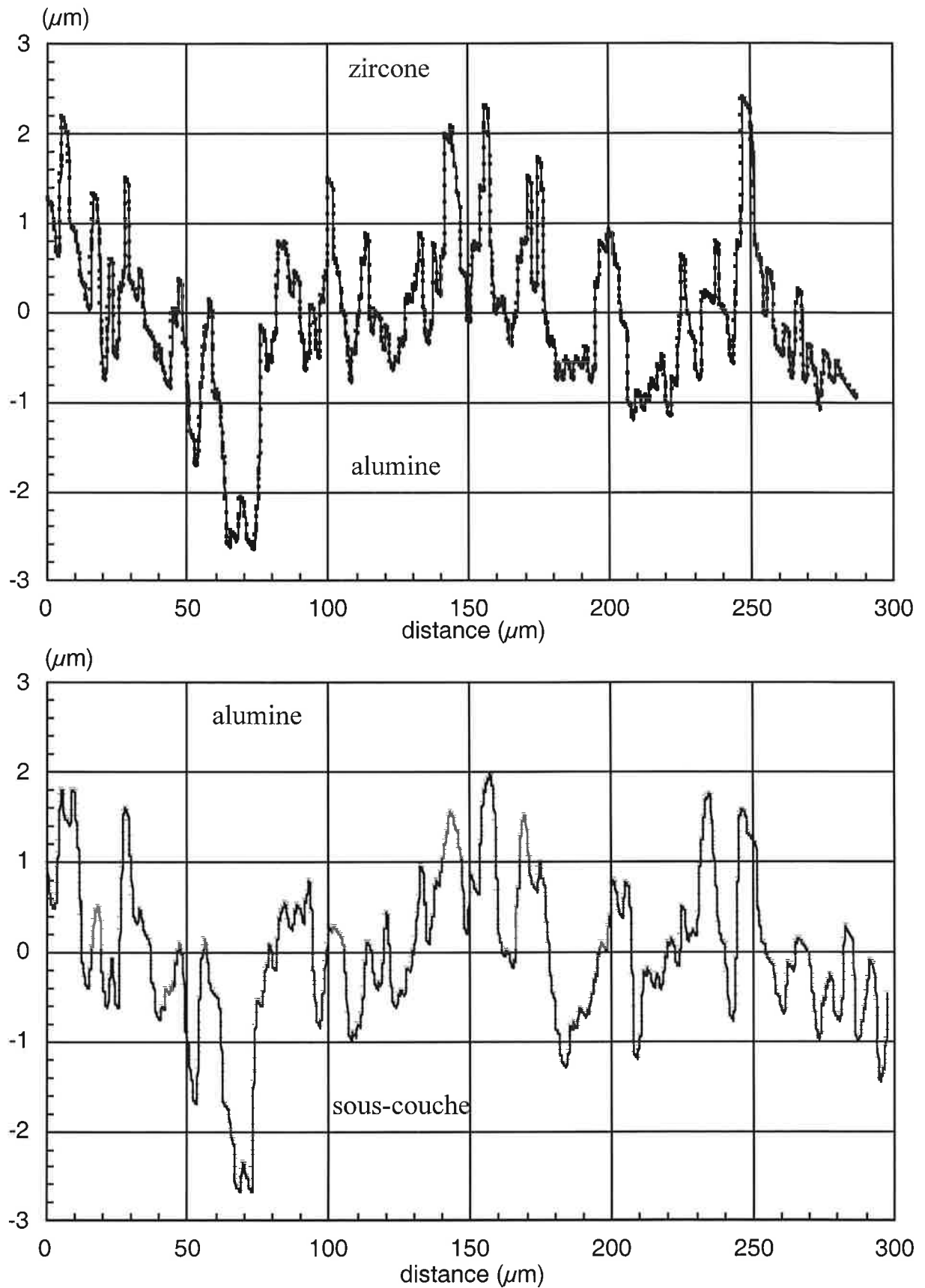


Figure III.22 : graphes représentant la rugosité aux interfaces zircon/ alumine et alumine / sous-couche après un traitement de 50h à 1100°C (échantillon KZ4-1, plan bas soufre).

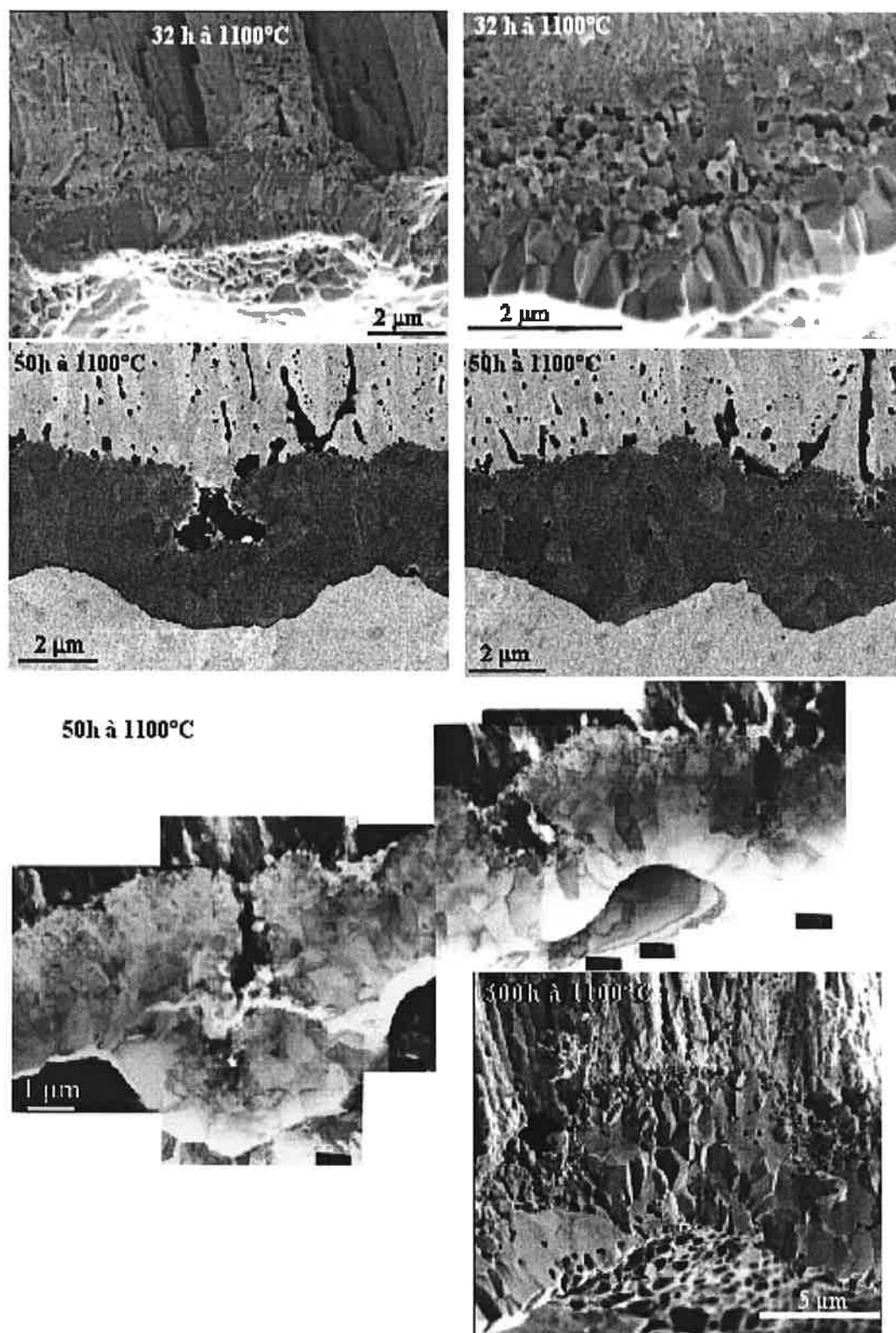
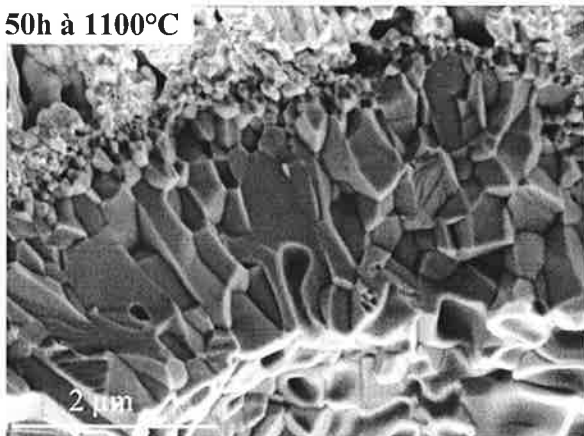


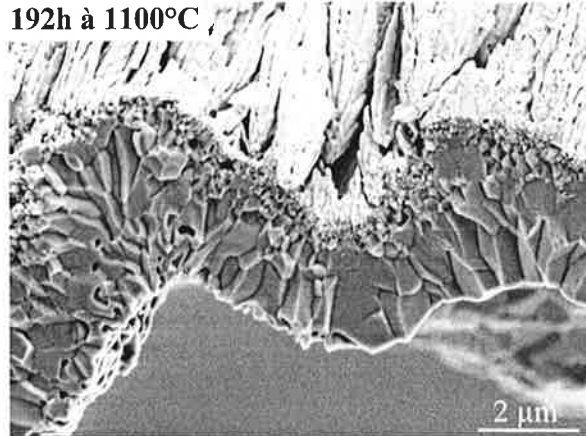
Figure III.23 : observation en microscopie à balayage et en microscopie en transmission de la couche d'alumine formée sur un substrat bas soufre, échantillons oxydés 32h, 50h et 500h.

(vue des écailles, microscopie à balayage)

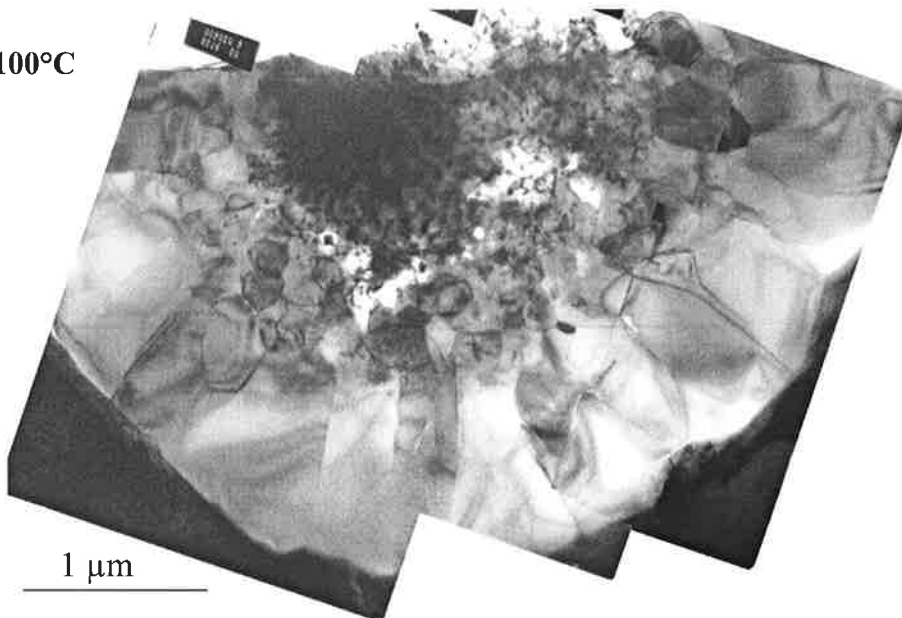
50h à 1100°C



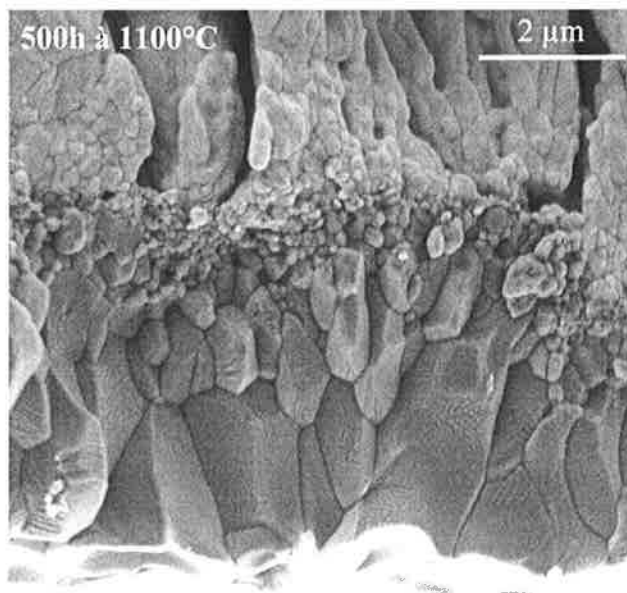
192h à 1100°C



64h à 1100°C



(MET)



(MEB)

Figure III.24 : observation en microscopie à balayage et en microscopie en transmission de la couche d'alumine formée sur un substrat standard, échantillons oxydés 50h, 64h, 192h et 500h.

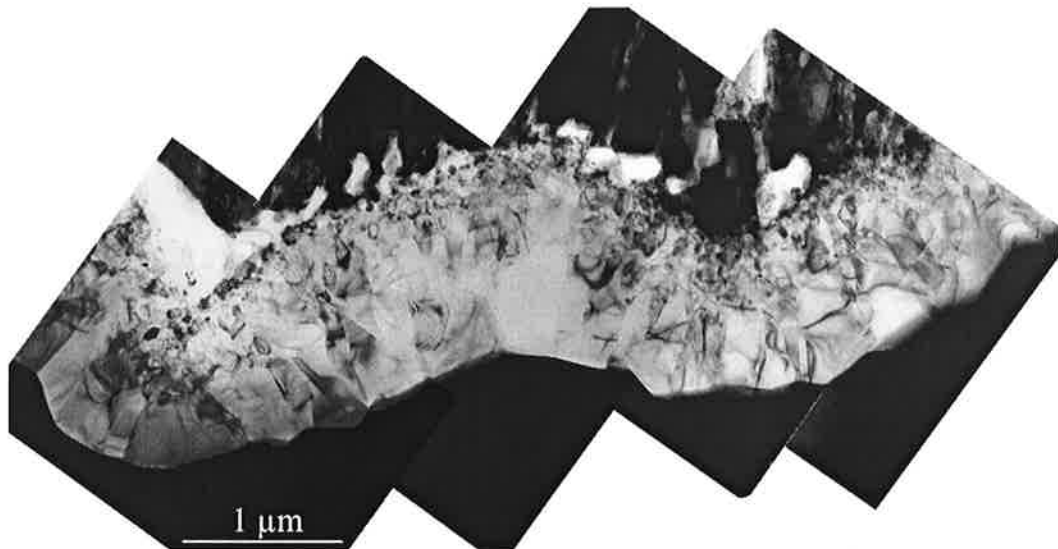


Figure III.25 : observation en microscopie en transmission de la couche d'alumine formée sur un substrat yttré, échantillon oxydé 192h.
épaisseur (μm)

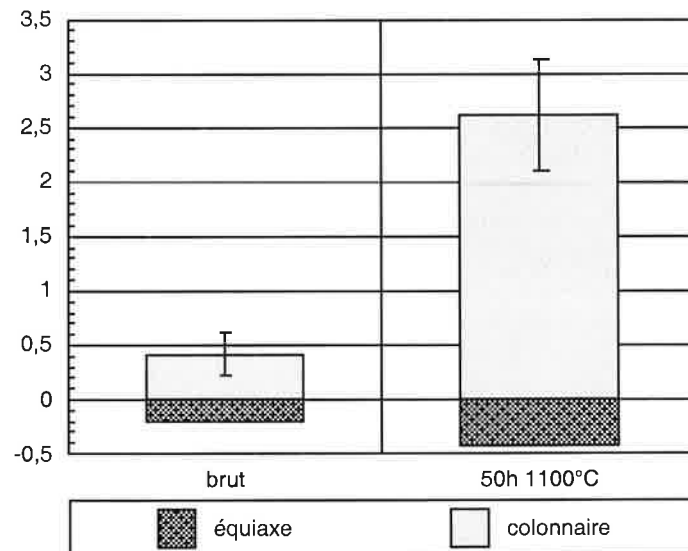


Figure III.26 : graphiques représentant les croissances respectives de la couche de grains équiaxes et de la couche de grains à tendance colonnaire. Les mesures sont réalisées sur un substrat bas soufre.

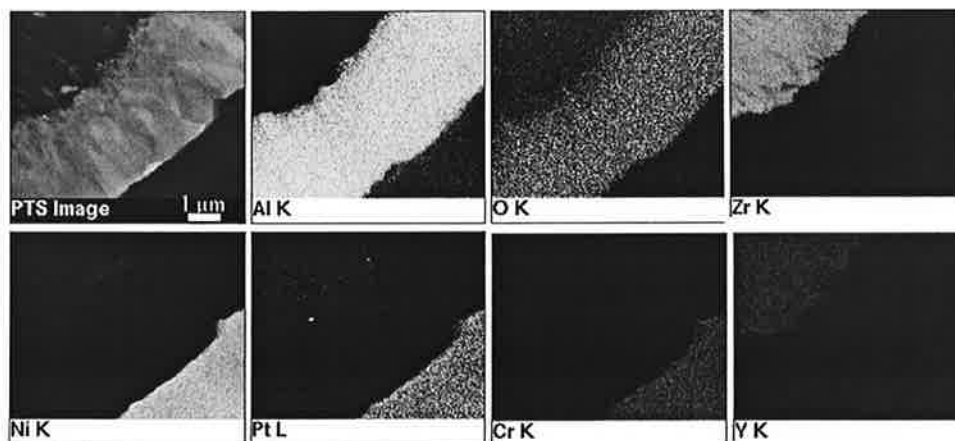


Figure III.27 : cartographies réalisées en microanalyse X sur la couche d'alumine et ses interfaces avec la zircone et la sous-couche, échantillon avec un substrat yttré oxydé 192h à 1100°C.

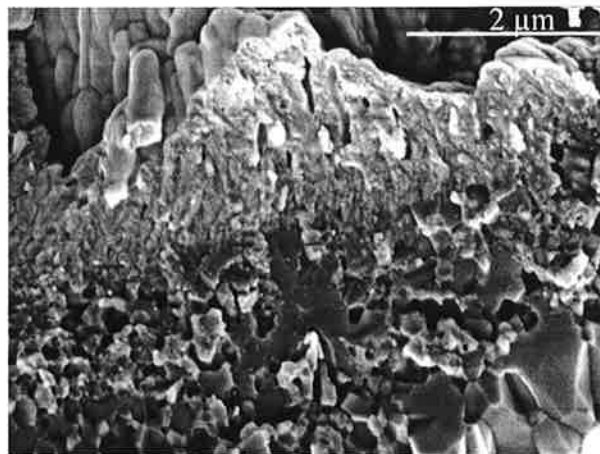


Figure III.28 : interface zircone (contraste clair) / alumine (contraste foncé), échantillon à substrat bas soufre oxydé 32h à 1100°C (électrons secondaires, MEB).

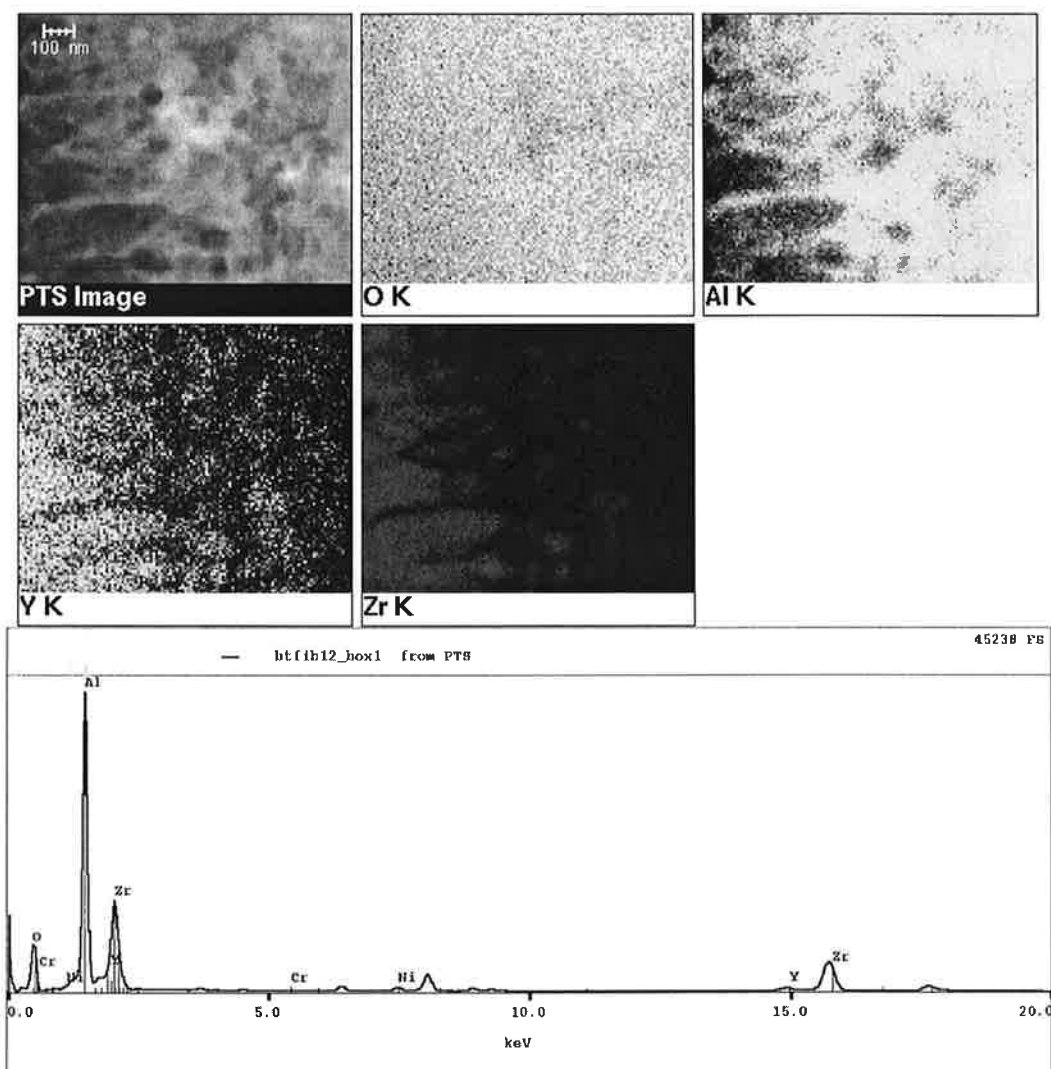


Figure III.29 : cartographies spectrales de l'interphase entre l'alumine et la zircone et spectre associé à la zone à petits grains dans laquelle coexistent des grains d'alumine et de zircone, microscopie en transmission, lame mince en section transverse réalisée par FIB et analyse en mode STEM, échantillon oxydé 8h en fatigue anisotherme.

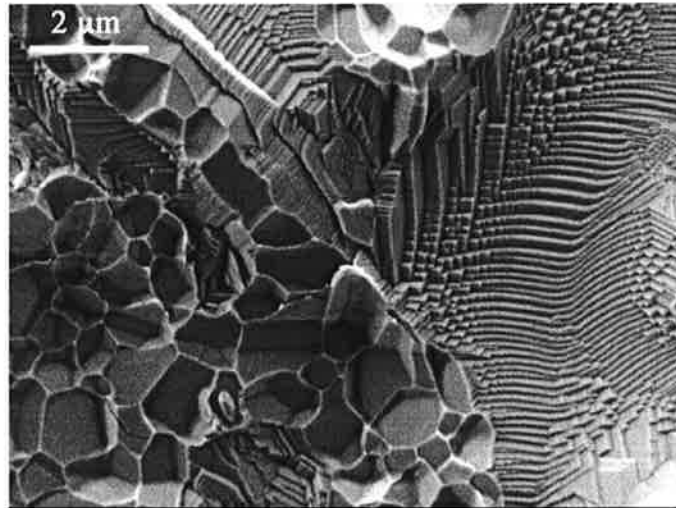


Figure III.30 : observation de la surface d'une éprouvette après écaillage : empreintes des grains d'alumine et présence d'un pore.

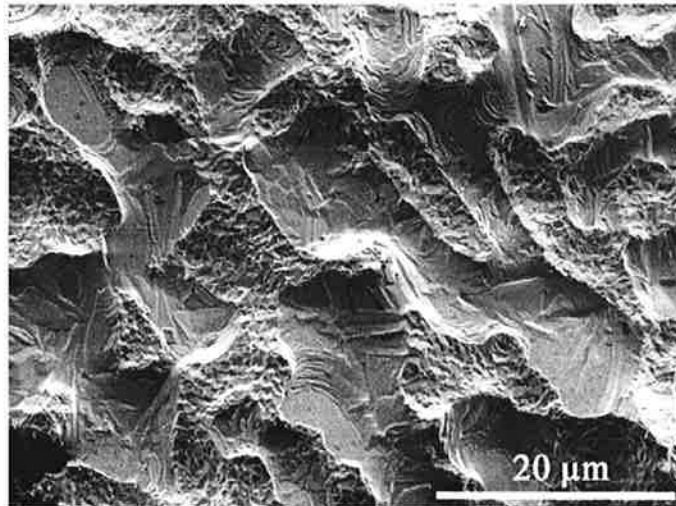


Figure III.31 : observation de la surface d'une éprouvette après écaillage : alternance de pores et de zones avec les empreintes des grains d'alumine, échantillon AG2C avec un substrat bas soufre oxydé 100h à 1100°C

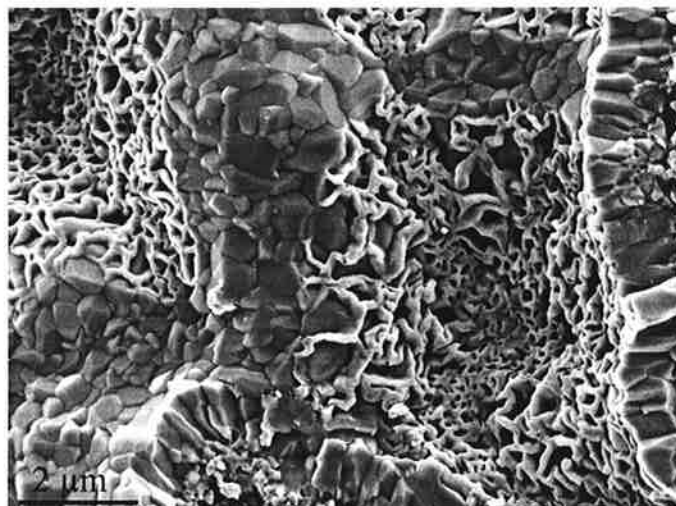


Figure III.32 : observation de la face interne de l'alumine : alternance de zones compactes et de zones poreuses, échantillon AG2C à substrat bas soufre oxydé 32h à 1100°C.

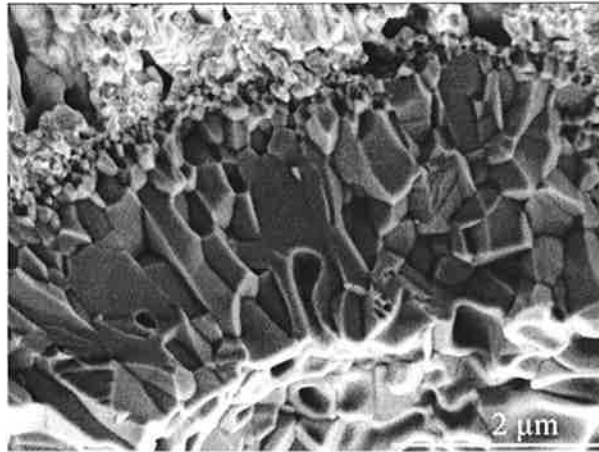


Figure III.33 : vue en coupe de zones d'oxyde poreux, échantillon plan à substrat standard oxydé 50h à 1100°C.

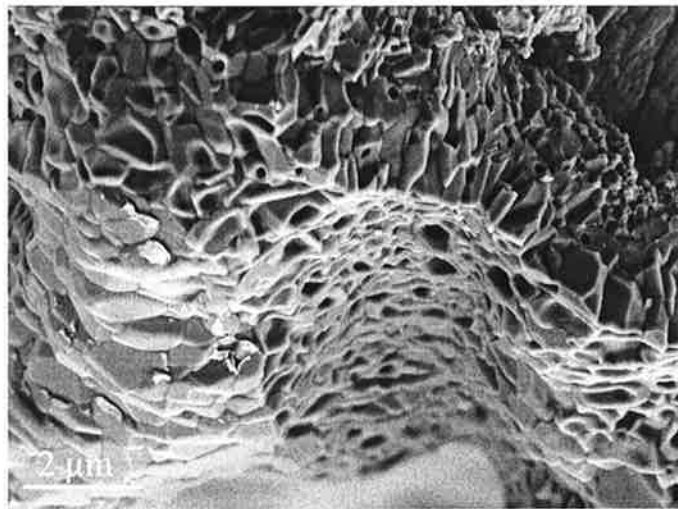


Figure III.34 : vue en coupe tiltée de la couche d'alumine, alternance de zones poreuses et compactes, échantillon plan à substrat standard oxydé 50h à 1100°C.

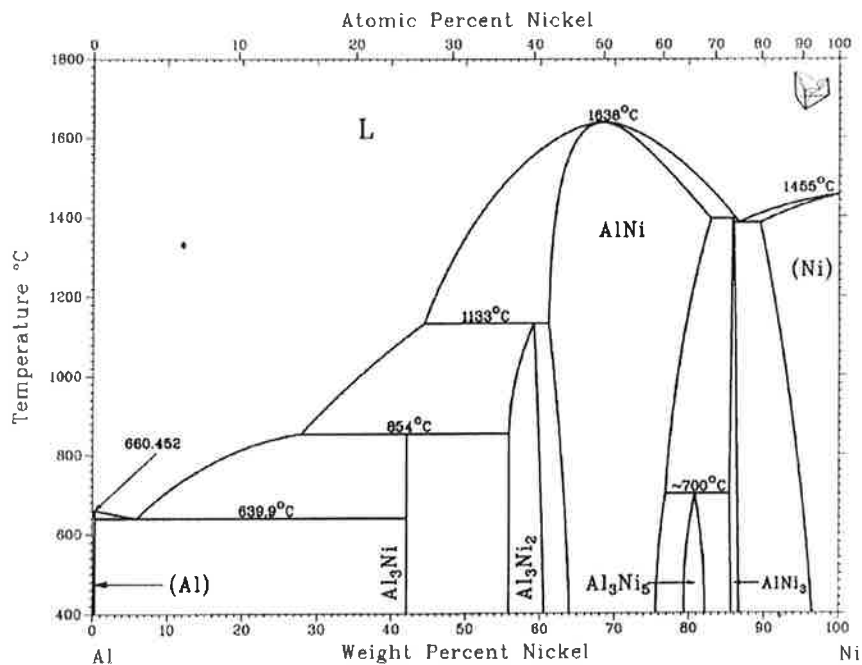


Figure III.36 : diagramme de phase Al-Ni [Singleton1986]

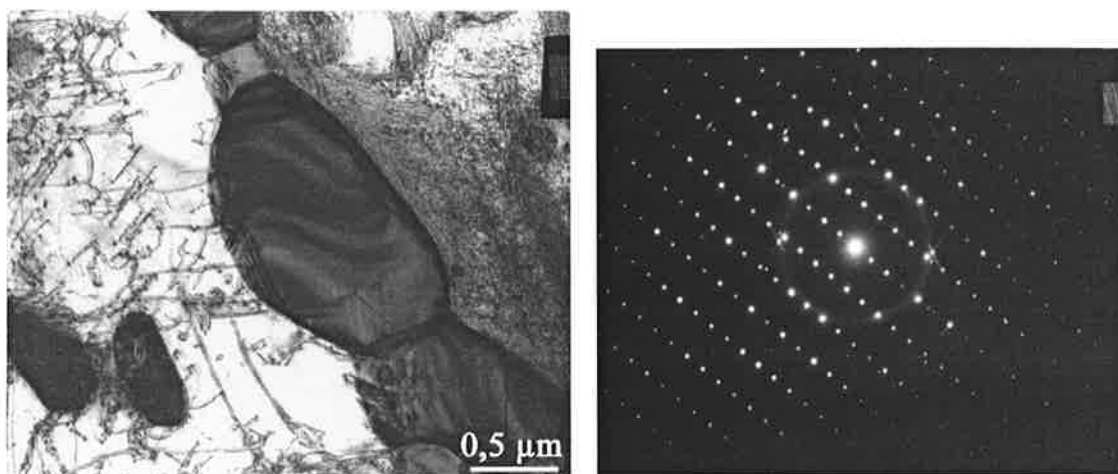


Figure III.37 : identification d'un précipité de phase TCP en microscopie en transmission, coupe $\langle 010 \rangle$ de la structure σ

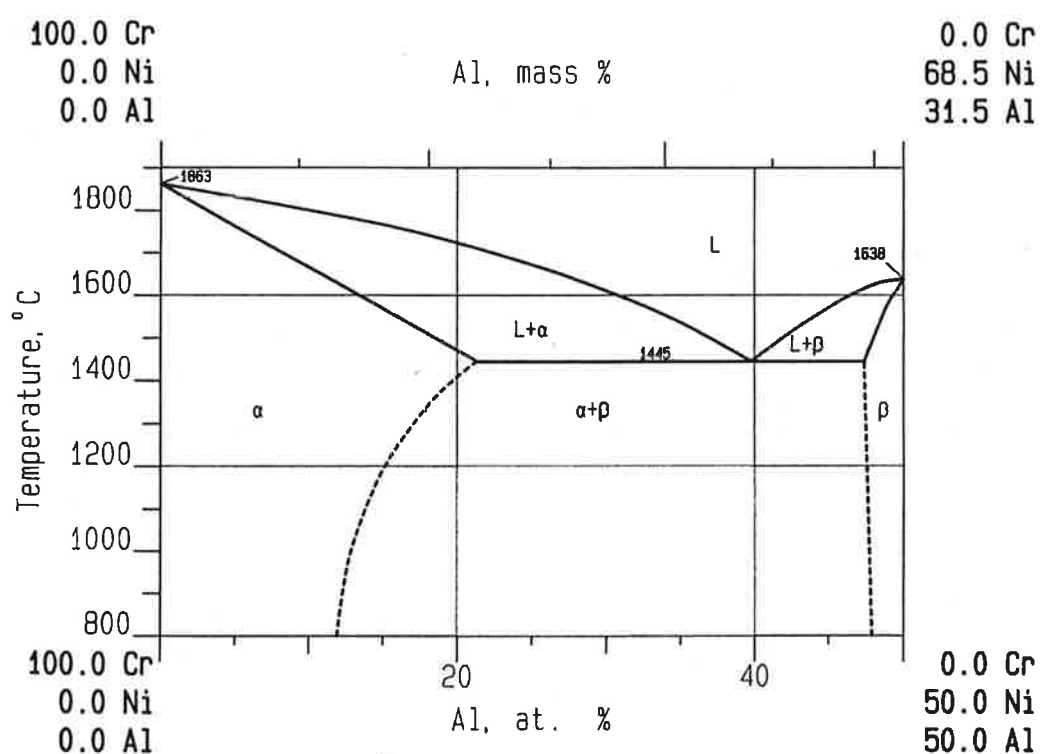


Figure III.38 : diagramme pseudo-binaire Cr-NiAl [Petzow1991]

CHAPITRE IV

SOLLICITATIONS ANISOTHERMES

Dans ce chapitre, nous allons étudier les effets de sollicitations thermiques anisothermes sur le système barrière thermique.

Nous distinguerons :

- les sollicitations thermiques sans contrainte imposée, qui consistent en des essais d'oxydation cyclique, et qui seront étudiées dans un premier temps,
- les sollicitations thermiques anisothermes avec contrainte imposée, qui consistent en des essais de fatigue anisotherme, et qui feront l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

Dans la synthèse, les résultats seront résumés et l'accent sera mis sur l'endommagement provoqué par chaque type de sollicitation.

I. Sollicitations anisothermes sans contrainte imposée	91
1. Oxydation à 900°C	91
2. Oxydations cyclique et anisotherme	93
II. Fatigue anisotherme	98
1. Bibliographie	98
2. Choix du cycle	100
3. Endommagement	102
4. Influence de l'amplitude de déformation mécanique sur l'endommagement	105
5. Durée de vie	106
6. Effet du taux de soufre	107
III. Conclusion	108
1. Evolution microstructurale	108
2. Endommagement	108

I. Sollicitations anisothermes sans contrainte imposée

1. Oxydation à 900°C

a. Contexte

Des études de la littérature ([Bickard1998], [Ibégazène2000], [Haynes1999-2]) rapportent la présence de pores micrométriques dans la couche d'alumine. Ces pores ont été observés plus particulièrement pour des sollicitations anisothermes (oxydation cyclique [Ibégazène2000] ou fatigue anisotherme [Bickard1998]).

Or, dans les premiers stades d'oxydation ou à des températures inférieures à 1100°C lors des rampes de chauffage ou de refroidissement en cyclage thermique, l'oxydation du NiAl peut conduire à la formation d'alumines de transition [Ibégazène2000]. La transformation de ces alumines de transition en alumine α s'accompagne de la formation de pores dans la couche d'oxyde. Ces pores sont dus à la contraction de volume qui accompagne la transition entre alumine de transition et alumine α ([Jedlinski1991], [Rybicki1989]).

Lors de sollicitations thermiques cycliques, le matériau est soumis à toute une gamme de températures entre la température minimale et la température maximale du cycle. Le comportement de notre système vis-à-vis de l'oxydation à 1100°C, décrit précédemment, ne nous renseigne pas sur les conséquences d'une oxydation à plus basse température. Dans la littérature, les premiers stades de l'oxydation et les cinétiques associées à différentes températures sont bien connus ([Monceau2000]). Cependant, à l'état brut de dépôt, dans le cas des barrières thermiques, une couche d'oxyde de 0,5 μm est déjà présente. L'étude de l'oxydation à plus basse température sur notre système suppose que l'on réalise les traitements sur un échantillon préalablement oxydé à 1100°C.

Pour connaître l'influence d'une oxydation à une température intermédiaire, les échantillons comportant un système barrière thermique complet ont été oxydés 16h et 50h à 900°C.

La température de 900°C est un bon compromis entre:

- une température suffisamment haute pour que les phénomènes d'oxydation ne soient pas négligeables,
- une température suffisamment basse pour favoriser la formation d'oxydes de transition.

b. Résultats

A l'état brut de dépôt, la couche d'oxyde est formée d'une couche de 0,3 μm à 0,5 μm d'épaisseur d'alumine α (figure II.13). Les observations décrites au chapitre II ne montrent pas la présence d'alumines de transition, qui pourraient résulter des premiers stades d'oxydation.

La figure IV.1 montre la couche d'alumine, observée en microscopie en transmission, après 50 h d'oxydation à 900 °C. L'étude réalisée en diffraction électronique n'a pu déceler l'existence d'alumine de transition sur les deux états oxydés (16h et 50h à 900°C).

	<i>Epaisseur d'oxyde (μm)</i>
Etat brut	0,3 - 0,5 μm
16h à 900°C	0,48 μm *
50h à 900°C	0,47 μm *
50h à 1100°C	2,6 –2,7 μm **

Tableau IV.1 : épaisseurs des couches d'alumine sur un échantillon à l'état brut de dépôt, après 50h à 900°C et après 50h à 1100°C, échantillons plans, substrat bas soufre, * valeurs mesurées sur des coupes polies en microscopie à balayage (annexe II), ** [Bickard1998].

Le tableau IV.1 reporte les épaisseurs de la couche d'alumine mesurée à l'état brut de dépôt, après 16h et 50h à 900°C et après 50h à 1100°C sur des échantillons plans. Après 50h à 900°C, l'épaisseur d'oxyde est d'environ 0,5 μm alors qu'elle est d'environ 2,65 μm après 50h à 1100°C. Nous constatons que l'épaisseur d'alumine reste constante au cours des traitements à 900°C. Pour conclure à l'absence de toute croissance, il faudrait recourir à des essais type thermogravimétrie grâce auxquels nous pourrions juger d'une prise de masse éventuelle. En effet, si l'épaisseur reste constante mais qu'il y a une prise de masse, cela signifie que l'oxydation se poursuit. Il est alors possible que seul le mécanisme cationique soit activé conduisant à la formation ou à la croissance de grains équiaxes qui combleraient l'espace disponible dans cette zone à l'état brut. La croissance se poursuit alors, mais l'épaisseur de la couche d'alumine n'augmente pas de façon significative.

Si au contraire il n'y a pas de prise de masse, alors l'épaisseur d'alumine reste constante au cours des traitements à 900°C, indiquant l'absence de croissance de la couche d'alumine. La couche d'alumine protectrice formée pendant le dépôt à 1100°C agirait comme une barrière de diffusion limitant la diffusion des ions dans les joints de grains d'alumine et empêchant la poursuite de l'oxydation. Cette hypothèse ne contredit pas les études d'oxydation à 900°C, puisque ces dernières sont toujours réalisées sur des états non préalablement oxydés à 1100°C. En effet, la cinétique de croissance parabolique alors obtenue dépend des coefficients de diffusion des espèces à 900°C dans une couche d'alumine formée à 900°C. Ces résultats ne permettent pas de prévoir les coefficients de diffusion des espèces à 900°C dans une couche compacte d'alumine formée à 1100°C.

Grabke [Grabke1996] reporte les constantes paraboliques de croissance des alumines en fonction de la température en distinguant chaque type d'alumine. L'extrapolation de la courbe de k_p de l'alumine α pour une température de 900°C donne un k_p de $10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. A partir de cette valeur, nous pouvons estimer l'épaisseur d'alumine α susceptible de se former à 900°C, d'après les équations suivantes :

$$e(t)^2 - e_0^2 = k_e \times t$$

La relation liant k_p et k_e a été déterminée par Ibégazène [Ibégazène2000] pour l'alumine :

$$k_p = 3,47k_e$$

L'application de ces équations montre que les épaisseurs d'alumine α formées au cours des traitements à 900°C (16h et 50h) sont négligeables devant l'épaisseur initiale (épaisseur d'environ 1 centième de micron pour 50h à 900°C).

Ce résultat est cohérent avec le tableau IV.1 et montre la faible cinétique de croissance de l'alumine α à 900°C.

Ces essais visaient plus particulièrement à tester la possibilité ou non de former des aluminés de transition au cours de transitoires thermiques sur une éprouvette préalablement oxydée à 1100°C.

Les résultats montrent que sur un état pré-oxydé en alumine α à 1100°C, un maintien isotherme à des températures intermédiaires n'implique pas forcément la formation d'aluminés de transition.

En l'absence d'endommagement (cavités, fissures) de la couche d'alumine, il n'y a pas formation d'aluminés de transition sur une couche compacte d'alumine α préalablement formée.

2. Oxydations cyclique et anisotherme

L'essai de fatigue anisotherme est le seul qui permette de reproduire l'endommagement observé sous sollicitations réelles (introduction, chapitre I). Pour comprendre les mécanismes qui se produisent lors des sollicitations complexes en question, il est toutefois nécessaire d'étudier des essais découplés.

L'oxydation isotherme à la température maximale de fonctionnement a été étudiée dans le chapitre précédent. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à des sollicitations thermiques cycliques.

L'intérêt de l'oxydation cyclique est de reproduire l'effet de sollicitations thermiques seules et, ainsi, de permettre l'étude de l'influence des cycles de chauffage et de refroidissement. Tous les essais d'oxydation cyclique et anisotherme réalisés comportent un temps de maintien à 1100°C.

Les résultats concernant les essais d'oxydation cyclique (réalisés à Snecma Moteurs) sont présentés dans un premier temps et les essais d'oxydation anisotherme (réalisés au Centre des Matériaux) dans un second temps. La dénomination affectée à ces deux types d'oxydation tient au protocole expérimental utilisé et, notamment, au pilotage en température. Lors de l'essai d'oxydation anisotherme, la température est imposée pendant toutes les phases du cycle : chauffage, temps de maintien et refroidissement. Dans le cas des essais d'oxydation cyclique, seule la température au cours du temps de maintien est imposée. Les transitoires en température sont liés aux techniques de chauffage et de refroidissement employées (chapitre I).

a. Oxydation cyclique

Les essais d'oxydation cyclique ont été réalisés par Snecma Moteurs. Le cycle thermique consiste en un chauffage et un temps de maintien, d'une durée totale de 1h et un refroidissement de 15 minutes jusqu'à une température de 40°C. Les essais réalisés sont récapitulés dans le tableau IV.2 et la forme du cycle est représentée sur la figure IV.2.

Plusieurs éprouvettes ont été testées pour chaque temps en oxydation cyclique, ce qui permet de discuter de la reproductibilité des résultats.

<i>Nom échantillon</i>	<i>Géométrie de l'échantillon</i>	<i>Nombre de cycles</i>	<i>Temps équivalent à 1100°C (h)</i>
C - KZ4	plan	50	35
KZ1	plan	1000	700
83A2	cylindre Ø 8	12	8.4
84C1	cylindre Ø 8	12	8.4
84C2	cylindre Ø 8	12	8.4
84D1	cylindre Ø 8	12	8.4
84D2	cylindre Ø 8	12	8.4
83A1	cylindre Ø 8	45	31.5
83H1	cylindre Ø 8	45	31.5
83H2	cylindre Ø 8	45	31.5
84A1	cylindre Ø 8	45	31.5
84A2	cylindre Ø 8	45	31.5

Tableau IV.2 : campagne d'essais d'oxydation cyclique réalisés à Snecma Moteurs, matériau bas soufre.

Le temps équivalent à 1100°C est calculé à partir du temps pendant lequel l'éprouvette est effectivement à 1100°C, le temps de chauffage étant exclus. Le détail du calcul est donné dans le chapitre 1.

Les essais d'oxydation cyclique ont été réalisés sur des échantillons de matériau bas soufre de deux géométries différentes: des échantillons plans et des cylindres Ø 8.

Les éprouvettes cylindriques ont aussi été utilisées pour des essais d'écaillage, réalisés par Snecma Moteurs à la suite des oxydations cycliques. Ces éprouvettes nous ont été fournies afin de réaliser des observations complémentaires. Les temps choisis sont adaptés à l'échelle des temps exploitée dans l'étude sur la résistance à l'écaillage (chapitre V).

Snecma Moteurs nous a aussi fourni deux échantillons plans oxydés 50 cycles et 1000 cycles, échantillons qui sont observés dans le cadre de l'étude sur les évolutions microstructurales, à titre de comparaison avec les oxydations isothermes menées au Centre des Matériaux (chapitre III).

Des observations en coupe de l'échantillon oxydé 50 cycles montrent que l'évolution microstructurale est comparable à celle obtenue sous sollicitations isothermes (figure IV.3). En effet, les mêmes transformations sont observées (transformation de β en γ' dans la sous-couche et déstabilisation de la structure γ / γ' du substrat). Dans la littérature [Ibégaène2000], aucune différence notable n'est notée quant à la nature des transformations microstructurales se produisant dans le matériau sous des sollicitations isothermes ou cycliques.

Ces transformations microstructurales sont pilotées :

- par la diffusion de l'aluminium qui est consommé pour la formation de l'alumine,
- par les phénomènes d'interdiffusion intervenant entre la sous-couche et le substrat (chapitre III).

Toutefois, il n'est pas possible de conclure sur les cinétiques de transformation puisque l'existence ou non d'interactions entre les phénomènes de diffusion et les contraintes liées au refroidissement n'est pas établie.

Concernant l'oxydation de la sous-couche, la figure IV.4 montre les couches d'alumine formée en oxydation cyclique pour des temps compris entre 8 h et 700 h. La morphologie de la couche d'alumine est comparable à celle observée sous oxydation isotherme. On retrouve sa nature duplex avec une couche de grains colonnaires à l'interface avec la sous-couche et une couche de petits grains équiaxes à l'interface avec la zircone.

b. Oxydation anisotherme

Contrairement aux essais d'oxydation cyclique, les essais d'oxydation anisotherme ont été réalisés au Centre des Matériaux. La température est contrôlée pendant le temps de maintien ainsi que lors du chauffage et du refroidissement. Il est donc possible de réaliser des formes de cycles variées.

L'intérêt de ces essais est de pouvoir reproduire dans des conditions similaires les sollicitations thermiques des essais de fatigue anisotherme et, ainsi, d'isoler l'endommagement dû aux sollicitations thermiques de l'endommagement dû à la combinaison des sollicitations thermiques et mécaniques.

Dans notre cas, le cycle réalisé (figure IV.5) consiste en un temps de maintien de 300 s à 1100°C et de deux transitoires de 200 s chacun. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 5 °C / sec. La température minimale du cycle est de 100°C (température du substrat). Le cycle thermique utilisé est le même que celui de la fatigue anisotherme présenté dans le chapitre I. Les éprouvettes sont elles-aussi les mêmes, afin de pouvoir reproduire des sollicitations thermiques strictement identiques. Il s'agit d'éprouvettes tubulaires de diamètre extérieur 11 mm et d'épaisseur de paroi 1 mm.

L'essai d'oxydation anisotherme est coûteux, en termes de matière, de réalisation des éprouvettes et de moyens d'essais mis en place. C'est pourquoi, malgré l'intérêt qu'il présente, une seule éprouvette a été testée, le reste des éprouvettes tubulaires ayant été réservé à l'étude en fatigue anisotherme.

Cet essai a été réalisé sur une éprouvette du matériau standard (référence X5311I). L'éprouvette a été oxydée pendant 125 cycles entre 100 °C et 1100°C, soit un temps équivalent à 1100°C d'environ 11h. Le nombre de cycles a été choisi en fonction d'un essai réalisé en fatigue anisotherme sur le même matériau dans le cadre de la thèse de Bickard [Bickard1998].

La figure IV.6 montre la couche d'oxyde formée sur cette éprouvette. Des mesures d'épaisseur ont été réalisées en coupe, la valeur moyenne est de 2 µm.

Cette valeur a été reportée sur un graphe réalisé par Bickard [Bickard1998], sur lequel figure l'épaisseur d'alumine en fonction du temps de pré-oxydation pour des essais d'oxydation isotherme et de fatigue anisotherme réalisés sur des éprouvettes cylindriques de diamètre Ø11.

Ce graphe (figure IV.7) montre que l'épaisseur d'alumine formée sous sollicitations thermiques anisothermes est :

- supérieure à celle formée sous sollicitations thermiques isothermes,
- inférieure à celle formée en fatigue anisotherme.

Nous pouvons en déduire que :

- La cinétique de croissance de l'oxyde est plus rapide en oxydation anisotherme qu'en oxydation isotherme.
- Le caractère cyclique des sollicitations thermiques n'explique pas l'accélération de la cinétique observée en fatigue anisotherme. L'accélération de la cinétique de croissance de la couche d'alumine en fatigue anisotherme, montrée par Bickard [Bickard1998], est provoquée par la combinaison des sollicitations thermiques cycliques et des sollicitations mécaniques.

L'observation en coupe de la couche d'alumine formée pendant l'essai d'oxydation anisotherme (figure IV.6) montre la présence de défauts. Ces défauts consistent en la formation de pores de taille micrométrique dans la couche d'alumine. Ces pores sont localisés dans la zone médiane de la couche.

En l'absence d'observations sur des écailles ou en transmission sur cette éprouvette, la morphologie de la couche d'alumine de part et d'autre des pores n'est pas connue.

Deux possibilités sont proposées :

- la couche d'alumine est constituée d'une couche duplex et les pores sont situés entre la zone équiaxe et la zone colonnaire ou dans la zone colonnaire,
- comme cela est observée en fatigue anisotherme ([Bickard1998], paragraphe II de ce chapitre), le pore est localisé entre deux couches d'alumine, chacune ayant une structure duplex.

Ce deuxième cas a été observé par Ibégazène [Ibégazène2000] pour des essais d'oxydation cyclique comparables à ceux présentés dans le paragraphe I.2.a pour des temps équivalents à 1100°C de l'ordre de 150 heures. Pour les éprouvettes testées avec ce même type d'essais jusqu'à 1000 cycles soit 700h et dont les observations sont reportées sur la figure IV.4, aucun défaut de ce type n'a été détecté.

Les défauts observés dans la couche d'alumine sont à l'origine de l'accélération de la cinétique d'oxydation observée sur le graphe de la figure IV.7, les épaisseurs des pores micrométriques n'étant toutefois pas prises en compte dans les mesures.

c. Synthèse

Le tableau IV.3 récapitule une partie des conditions expérimentales et les observations réalisées sur les essais d'oxydation cycliques et anisotherme.

La plage de temps testée pour les essais d'oxydation cyclique est comprise entre 8,4 h et 700h, alors que le seul essai d'oxydation anisotherme réalisé correspond à un temps équivalent à 1100°C de 11h.

Le temps de maintien est 12 fois plus long pour les essais d'oxydation cyclique (1h au lieu de 5 min). Ceci se traduit par un nombre de transitoires thermiques (chauffage et refroidissement) supérieur en oxydation anisotherme pour un temps à 1100°C équivalent.

Les vitesses de refroidissement des deux essais sont relativement comparables et correspondent dans les deux cas à des refroidissements forcés (figures IV.2 et IV.5). Toutefois, à haute température le refroidissement sous oxydation cyclique est plus rapide (vitesse supérieure à 5°C/sec).

Ainsi, concernant le cycle thermique, la différence essentielle entre l'oxydation cyclique et l'oxydation anisotherme tient à la durée du temps de maintien et, par conséquent, au nombre de transitoires thermiques par durée à haute température (plus de 10 fois plus de transitoires pour l'oxydation anisotherme à temps équivalent à 1100°C).

	<i>Oxydation cyclique</i>	<i>Oxydation anisotherme</i>
T min - Tmax	40°C-1100°C	100°C-1100°C
Temps maintien	1 h	5 min
Plage de temps testée	de 8,4 h à 700°C	11h
Substrat	BS	standard
Géométrie des éprouvette	- cylindrique Ø8 - plan	-tubulaire
Pores à l'interface oxyde / métal	+	ND
Pores dans la couche d'alumine	o	+++
Durée de vie	> 700 h	ND

Tableau IV.3 : Comparaison des conditions expérimentales et de l'endommagement entre l'oxydation cyclique et l'oxydation anisotherme (les signes de 0 à +++ indique l'importance relative de l'endommagement, 0 signifiant peu observé).

Les éprouvettes utilisées pour les deux essais sont de géométries différentes :

- éprouvette cylindrique Ø8 (pleine) et échantillon plan pour l'oxydation cyclique,
- éprouvette tubulaire de type élément de volume (Ø ext 11) pour l'oxydation anisotherme.

Alors que la géométrie tubulaire est conçue pour éviter les gradients thermiques dans l'épaisseur du substrat, dans la zone utile de l'éprouvette, la répartition des températures au cours des transitoires thermiques dans les éprouvettes pleines cylindriques n'est pas homogène.

Enfin, les essais d'oxydation cyclique sont réalisés sur des éprouvettes bas soufre et l'essai d'oxydation anisotherme sur une éprouvette standard. Entre ces deux matériaux, les cinétiques d'endommagement sont différentes.

L'importance de ces conditions expérimentales sur la durée de vie à l'écaillage n'a pas été déterminée, toutefois, les observations montrent que l'endommagement développé est différent entre les deux formes d'oxydation.

Sous oxydation cyclique, la couche d'alumine et l'interface alumine / sous-couche présentent moins de défauts (de types pores) que la couche d'alumine développée sous des sollicitations isothermes. Même pour des temps longs ($t_{1100^{\circ}\text{C}}=700$

h), la couche d'alumine présente rarement des zones poreuses (correspondant aux pores à l'interface oxyde / métal) et peu de pores nanométriques ou micrométriques dans son épaisseur.

Sous oxydation anisotherme, le temps testé est comparativement « court » ($t_{1100^{\circ}\text{C}} = 11 \text{ h}$), les images de la figure IV.6 montrent la présence de pores de taille micrométrique dans la couche, qui sont associés à une accélération de la cinétique d'oxydation.

II. Fatigue anisotherme

1. Bibliographie

Peu de références bibliographiques traitent d'essais de fatigue anisotherme sur des éprouvettes revêtues de barrière thermique. Cependant, récemment, quelques articles ont montré l'intérêt porté à ce domaine.

Tous les auteurs [Wright1998], [Zhang1999-1], [Tzimas2000], [Baufeld2000] s'accordent sur les difficultés rencontrées pour la réalisation du dispositif expérimental.

Une de ces difficultés réside, notamment, dans la technique de chauffage des éprouvettes. Les techniques utilisées par ces auteurs sont : le chauffage par induction et le chauffage par des fours de type « igniter furnace », contrairement au chauffage par des fours à lampes utilisé dans la présente étude.

Un des avantages notables des fours à lampes est de créer, lors du chauffage, une température en surface de la céramique supérieure à la température du substrat. Dans le cas du chauffage par induction, la température du métal est supérieure à la température du revêtement céramique, à l'inverse du gradient existant sous conditions réelles de sollicitations. Baufeld [Baufeld2000] et Tzimas [Tzimas2000] pallient à cet inconvénient en chauffant indirectement l'éprouvette par l'intermédiaire d'un susceptible, plutôt que par l'inducteur.

De plus, les vitesses de chauffage permises par le four à lampes sont plus étendues (jusqu' à 5° par sec) permettant, ainsi, la réalisation de cycles thermiques "rapides".

Une autre difficulté réside dans la réalisation d'essais permettant de reproduire un endommagement comparable à l'endommagement sous sollicitations réelles avec des durées d'essais compatibles avec des essais en laboratoires. Pour cela, il faut définir des cycles thermomécaniques pertinents.

Les cycles mécaniques et thermiques utilisés diffèrent selon les auteurs. Le cycle mécanique appliqué est, selon les études:

- un cycle classique de fatigue en phase ou hors phase (figure IV.8),
- un cycle présentant ou non un temps de maintien.

Baufeld [Baufeld2001] montre l'effet du déphasage sur l'endommagement. Pour les cycles hors phase, de nombreuses fissures de fatigue sont observées depuis la céramique jusqu'au substrat, elles semblent s'initier sur des défauts de la sous-couche. Pour les cycles en phase, pour lesquels le maximum de compression a lieu pendant la partie froide du cycle thermique, de nombreux pores sont observés à l'interface oxyde / sous-couche et dans l'oxyde.

La durée du cycle thermo-mécanique varie de quelques minutes [Wright1998] à environ 1h [Tzimas2000] selon les auteurs.

Selon les études, la température maximale atteinte par le substrat au cours du cycle thermique est comprise entre 950 °C et 1135°C. La température minimale varie entre 75 °C et 300°C, en fonction des techniques de refroidissement utilisées:

- convection naturelle,
- refroidissement forcé,
- ouverture du four,
- refroidissement interne de l'éprouvette.

Wright [Wright1998] note l'influence de la température minimale du cycle sur la durée de vie à l'écaillage. En effet, plus la température est basse, plus les contraintes thermiques provoquées par la différence des coefficients de dilatation thermique entre les différentes couches du matériau sont élevées et plus l'amplitude de déformation totale est importante.

Nous constatons une grande disparité des cycles thermiques appliqués. Cette disparité révèle le compromis imposé entre les limites des techniques expérimentales et le rapprochement aux conditions réelles.

Toutefois, entre un essai avec une température maximale de 950 °C et un essai avec une température maximale de 1135 °C, le comportement du système barrière thermique sera très différent, que ce soit sur le plan du comportement mécanique ou sur le plan de l'oxydation.

Les auteurs reportent plusieurs modes d'endommagement des barrières thermiques :

- fissuration du côté de l'éprouvette non revêtue [Zhang1999] [Baufeld2000],
- fissuration transverse de la sous-couche d'accrochage [Zhang1999] [Bickard1998],
- délaminage et écaillage [Wright1998] [Bickard1998],
- Bickard [Bickard1998] et, plus récemment, Baufeld [Baufeld2001] citent la formation de multi-couches d'alumine.

Tzimas [Tzimas2000] montre l'importance de l'amplitude de déformation mécanique imposée et de la forme du cycle sur le mode d'endommagement. Pour de fortes amplitudes de déformation mécanique, l'endommagement se produit par fissuration de la sous-couche alors qu'une plus faible amplitude de déformation mécanique active un mode d'endommagement par délaminage et par écaillage.

La durée de vie des barrières thermiques est considérée comme limitée par leur tenue à l'écaillage (DDVE, Durée De Vie à l'Ecaillage). En effet, la perte du revêtement céramique entraîne la perte de la fonction d'isolation thermique et, localement, une hausse de la température du substrat. La durée de vie de la pièce est alors affectée (cf. Introduction).

Toutes les études montrent la complexité liée à la réalisation de ces essais dans de bonnes conditions, à savoir : obtenir des essais représentatifs des conditions réelles de sollicitations et pouvoir réaliser suffisamment d'essais pour déterminer la durée de vie des barrières thermiques. Seul Wright [Wright1998] reporte suffisamment d'essais

pour proposer un modèle de durée de vie à l'écaillage en fonction de la déformation mécanique calculée dans la couche d'alumine.

2. Choix du cycle

Les cycles thermiques et mécaniques choisis doivent permettre de reproduire l'endommagement sous conditions réelles de sollicitations tout en conservant des durées et des conditions expérimentales compatibles avec un essai sur éprouvette en laboratoire. Dans le cas des barrières thermiques, les modes d'endommagement développés dépendent des conditions de sollicitations [Bickard1998], d'où l'importance de bien choisir les conditions d'essai.

Bickard [Bickard1998] présente les résultats d'une campagne d'essais de fatigue anisotherme réalisée sur des éprouvettes à substrat standard. Le cycle utilisé lors de ce travail avait été défini selon un cycle fourni par Snecma Moteurs.

Depuis, les sollicitations thermo-mécaniques subies par les éléments de structure d'une aube ont été calculées par Snecma Moteurs. D'après les calculs menés par Snecma Moteurs [Snecma], les zones critiques de l'aube sont le bord d'attaque et, dans une moindre mesure, le bord de fuite. Nous nous sommes basés sur ces calculs pour définir les cycles thermique et mécanique d'un nouveau cycle intitulé BTBA (Barrière Thermique, Bord d'Attaque) (figure IV.9).

Ainsi, deux cycles thermo-mécaniques ont été utilisés dans cette étude (figure IV.10):

- le premier est le cycle défini par Bickard [Bickard1998] et utilisé ici à titre de comparaison, plus particulièrement pour l'effet de la teneur en soufre du substrat (cycle 1),
- le second est un nouveau cycle défini dans cette étude et intitulé BTBA (cycle 2).

La durée du cycle et le cycle thermique imposé sont les mêmes dans les deux cas, seul le cycle mécanique est différent.

La différence essentielle réside dans la partie froide du cycle pour laquelle le cycle 1 comporte des sollicitations en tension et le cycle 2 des sollicitations en compression, accentuant les contraintes de compression dans le revêtement et dues au refroidissement. Cette différence doit avoir des conséquences sur les modes d'endommagement développés préférentiellement, et notamment sur l'endommagement dans la partie froide.

Le cycle BTBA n'ayant jamais été testé précédemment, nous avons procédé à des essais sous différentes amplitudes de sollicitations (figure IV.11) afin de définir le plus pertinent. Les critères de choix sont les suivants :

- le cycle choisi doit provoquer un endommagement typique de la fatigue anisotherme et proche de l'endommagement sous sollicitations réelles,
- la durée des essais doit être compatible avec les contraintes d'un laboratoire de recherche et avec les capacités du matériel employé. Plus de détails sur ce dernier point sont donnés dans la partie traitant des techniques expérimentales.

L'amplitude choisie et les raisons de ce choix seront exposées dans la suite du chapitre.

La campagne réalisée en fatigue anisotherme est présentée dans le tableau IV.4.

Repère de l'éprouvette	Type de cycle	$\Delta \epsilon$ mec (%)	Nombre de cycles	Nombre de cycles de stabilisation	Temps équivalent à 1100°C (h)	Remarque
X5947F	1 [Bickard 1998]	0,75	628	74		essai interrompu
X5950E	BTBA (2)	0,56	90	17	8	essai interrompu
X5950A			180	8	16	essai interrompu + CLP*
X5948E			299	29	27	essai interrompu + CLP
X5948B			364	50	32	essai interrompu
X5946D			424	68	40	essai interrompu
X5947E			519	83	48	essai interrompu + écaillage **
X5948A		0,65	245	32	23	DDVE ***
X5950J		0,75	75	10	7	essai interrompu + CLP
X5945F			221	24	20	DDVE

* CLP : Compression Lente par Paliers

** l'écaillage a été provoqué suite à une erreur lors de l'essai et a été obtenu par compression à une température supposée de l'ordre de 150 °C. Cependant, l'observation de la surface de l'éprouvette est exploitable pour certaines grandeurs qui ne dépendent pas des conditions d'écaillage (taux de porosité à l'interface oxyde / métal, défauts dans la couche d'alumine, etc...).

*** DDVE : Durée De Vie à l'Ecaillage

Tableau IV.4 : récapitulatif des essais de fatigue anisotherme.

Trois grandes familles d'essais ont été réalisés :

- Une partie des essais sont des essais dits interrompus, c'est-à-dire qu'ils sont interrompus après un nombre de cycles inférieur à la durée de vie à écaillage. L'objectif est d'observer l'évolution de l'endommagement qui conduira à l'écaillage final.
- D'autres essais s'insèrent dans le cadre de l'étude sur la résistance à l'écaillage (chapitre V). Le principe est donné dans le chapitre I. Nous rappellerons simplement que, dans ce cas, l'essai de fatigue anisotherme est la première étape de l'essai et a pour objectif de développer un endommagement caractéristique dont les conséquences sur l'écaillage seront testées dans la deuxième partie de l'essai. Ces essais, utilisés pour tester la résistance à l'écaillage, sont notés "essai interrompu + CLP" dans le tableau. Suite à l'écaillage, des observations de la surface de l'éprouvette permettent

de caractériser l'endommagement d'une façon complémentaire aux observations en coupe.

- Les essais notés DDVE sont les essais de Durée De Vie à l'Ecaillage. Ils ont permis de caractériser l'influence de la déformation mécanique sur la durée de vie à l'écaillage.

3. Endommagement

Dans cette partie, nous allons traiter, qualitativement, des modes d'endommagement observés lors des essais de fatigue anisotherme et nous distinguerons les effets de l'amplitude de déformation.

Les différentes formes d'endommagement observées sont :

- la fissuration transverse dans le revêtement céramique, dans l'alumine et / ou dans la sous-couche, les fissures étant perpendiculaires à l'axe de sollicitation, (figures IV.12 et IV.13),
- l'écaillage du revêtement céramique (figures IV.14),
- la présence de pores à l'interface oxyde / métal (figures IV.15 et IV.16),
- la formation de pores localisés dans la couche d'alumine (figures IV.17, IV.18 et IV.19), leur présence étant associée à la formation de multi-couches d'alumine.

Fissuration transverse

Seules les éprouvettes testées selon le cycle 1 et celles testées avec les amplitudes de déformation de 0,75 % et de 0,65 % pour le cycle BTBA présentent une fissuration transverse importante et localisée, à la fois, dans la céramique et dans la sous-couche.

Les images de la figure IV.12 montrent que la fissuration transverse est localisée dans le revêtement céramique (figure IV.12 (a)), dans l'alumine (figure IV.12 (c)) et dans la sous-couche (figure IV.12 (b)) pour le cycle 1. L'image (c) de la figure IV.12 montre une même fissure présente à la fois dans la céramique et dans la sous-couche et ayant traversé la couche d'alumine.

Les fissures présentes dans la sous-couche s'étendent de l'interface avec l'alumine jusqu'à la zone interne de la sous-couche, certaines atteignant la zone externe de l'AM1 où sont situés les précipités de phase TCP sous forme de bâtonnets (IV.12 (b)).

Pour le cycle BTBA, la fissuration transverse est plus importante pour les éprouvettes testées avec l'amplitude de déformation 0,75 % que pour celles testées avec les amplitudes de déformation 0,65%. Seules des fissures dans la couche d'alumine sont observées pour l'amplitude 0,56% (figures IV.20 et IV.21).

Ecaillage

Certaines éprouvettes se sont écaillées au cours de l'essai de fatigue anisotherme (tableau IV.4). La figure IV.14 montre les éprouvettes écaillées pour deux amplitudes de déformation mécanique (0,65 % et 0,75 %). Nous constatons que la zone écaillée est localisée dans la zone utile pour les deux cas. La zone dépourvue de céramique est

entourée par une zone plus ou moins étendue pour laquelle le revêtement céramique est décollé du fût de l'éprouvette. Des fissures parallèles et perpendiculaires à l'axe de sollicitation sont aussi observées autour de la zone écaillée.

L'examen de la face interne des écailles montre une alternance de zones à contraste foncé et de zones à contraste clair en électrons rétrodiffusés en microscopie à balayage (figure IV.22 et IV.23). Les zones de contraste clair correspondent à la zircone constituant le revêtement céramique et les autres zones sont constituées d'alumine. L'observation de la zone écaillée (figure IV.24) montre la présence d'îlots d'alumine restés adhérents sur la sous-couche.

Ces images montrent que le délaminage, qui précède l'écaillage, s'est produit soit dans la zircone, soit à l'interface alumine / zircone, soit dans la couche d'alumine soit à l'interface alumine / sous-couche.

L'image (b) de la figure IV.22 montre que la face interne de l'écaille est constituée, à part pratiquement égale, de zircone et d'alumine. La proportion de délaminage se produisant à l'interface alumine / zircone ou dans la zircone n'est pas négligeable dans la zone observée.

Pores à l'interface oxyde / métal

L'observation de la surface des éprouvettes écaillées (figure IV.15) montre la présence de pores à l'interface oxyde / métal. Des pores localisés au même endroit sont aussi observés sous oxydation isotherme (chapitre III).

Sous oxydation isotherme (chapitre III), le fond de presque tous les pores est marqué par des figures d'évaporation, ceci n'étant plus systématiquement le cas sous sollicitations thermo-mécaniques. Un corollaire de ces figures d'évaporation de l'aluminium est la croissance d'un oxyde poreux en vis-à-vis des pores. On constate en effet que la présence de zones poreuses en vis-à-vis des pores est, elle aussi, moins systématique en fatigue anisotherme (figure IV.19).

Des mesures concernant ces pores seront présentées dans le chapitre V. Elles seront comparées à celles réalisées pour d'autres types de sollicitations.

Pores dans la couche d'alumine

Une caractéristique de l'endommagement en fatigue anisotherme est la formation de pores dans la couche d'alumine. Ces pores micrométriques sont présents dès les temps les plus courts observés (temps équivalent à 1100°C de 8h). Ces pores sont associés à la formation de multi-couches (figures IV.17, IV.18 et IV.25).

La figure IV.17 montre l'évolution de cette porosité au cours du temps pour des essais interrompus ($\Delta \epsilon_{\text{méc}} = 0,56 \%$).

Le nombre de multi-couches formées est très variable suivant les zones. Pour les essais les plus longs (t équivalent à 1100°C de 40h à 50h), il n'est pas rare d'observer jusqu'à 4 couches superposées.

Les observations fines en microscopie à balayage (figures IV.17 et IV.21) et en microscopie en transmission (figure IV.18) montrent que chaque couche composant les multi-couches est duplex. Chaque couche d'alumine est donc composée de grains équiaxes du côté de la céramique et de grains à tendance colonnaire du côté de la sous-

couche d'accrochage. Les grains à tendance colonnaire sont parfois poreux, indiquant ainsi que leur croissance a eu lieu par l'évaporation de l'aluminium à travers un pore.

L'épaisseur des multi-couches a été mesurée pour les éprouvettes testées avec l'amplitude de déformation mécanique de 0,56 %. Les valeurs pour chaque échantillon sont reportées dans le tableau IV.5. Le type d'observation utilisé pour la mesure est précisé. Il peut s'agir de mesures sur des écailles, sur la surface après l'écaillage de l'éprouvette ou de mesures sur coupes. Les mesures sur les faciès permettent de s'affranchir des artefacts de polissage tandis que sur les coupes, la totalité de la couche d'oxyde est observée.

Les couches sont numérotées de 1 à 4, la couche numéro 1 étant la couche la plus proche de la zircone. Seules les mesures réalisées sur les écailles et sur les coupes permettent d'observer réellement la couche d'oxyde la plus proche de la zircone. Sur surface, la couche numérotée 1 est la couche la plus proche de la zircone mais l'autre partie de la multi-couche peut être ou non accrochée à l'écaille en vis-à-vis. Les épaisseurs en gras dans le tableau correspondent aux couches numéro 1 et numéro 2 pour lesquelles il est certain qu'elles sont les plus proches de la zircone.

Certaines mesures sont indiquées avec un signe « > », cela signifie que cette couche n'est pas détachée du métal et que sa croissance se poursuit.

De plus, les mesures sur coupes réalisées pour l'éprouvette testée 32h permettent de donner le nombre de couches composant la multi-couche. Sur 32 zones de multi-couches observées :

- 63 % sont constituées de deux couches superposées,
- 31 % de trois couches,
- 6 % de quatre couches.

Sur l'autre éprouvette observée en coupe (t équivalent à 1100°C =40h), le nombre maximum de mono-couches observé est aussi de quatre couches. Cependant, la proportion de multicouches constituées de plus de deux couches semble supérieure.

Les mesures du tableau IV.5 montrent que les épaisseurs respectives de chaque monocouche constituant une zone de multicouches sont quasiment identiques. Ce résultat est en désaccord avec les observations de Baufeld [Baufeld2001] qui montre qu'une zone multiple est constituée de plusieurs couches d'épaisseurs décroissantes (de la zircone vers la sous-couche). Cependant, les cycles thermique et mécanique appliqués différent de ceux utilisés dans cette étude (cycle thermique entre 400 °C et 1050°C au lieu de 100°C-1100°C et cycle mécanique en phase en tension au lieu du cycle complexe BTBA). Le temps de cycle est aussi plus long (1200 s min au lieu de 700 s). L'amplitude de déformation mécanique imposée est par contre du même ordre de grandeur (0,5 % au lieu de 0,56%), ce qui semble lié au mode d'endommagement par la formation de multi-couches.

Les épaisseurs moyennes des couches 1 et 2 pour chaque échantillon sont données dans le tableau IV.6, l'ensemble des épaisseurs mesurées est représenté sur le graphe de la figure IV.26.

Les images des figures IV.20 et IV.27 montrent l'intersection d'une nouvelle couche formée sous la couche d'alumine pré-existante. Sur la figure IV.20, cette nouvelle couche coïncide avec la présence d'une fissure dans la couche pré-existante. La couche pré-existante est celle qui est la plus proche de la céramique.

La présence de ces fissures dans les zones multi-couches a été observée à plusieurs reprises sur des écailles en microscopie à balayage.

Repère de l'éprouvette	Image	Type	Epaisseurs (μm)			
			couche 1	couche 2	couche 3	couche 4
X5950A (16h)	1	écaille	1,6	1,6		
	2	écaille	1,4	1,4		
	3	écaille	1	1,3		
	4	écaille	1,7	1,4		
X5948E (27h)	1	surface	1,4	> 0,9		
	2	surface	0,83	0,5		
	3	surface	0,9	> 0,5		
	4	écaille	1,2	0,4	0,5	1,2
	4	écaille	2,5	3	3	
	5	écaille	1,5	1,5		
	6	écaille	2			
X5948B (32h)	1	coupe	1,8	> 1,45		
	1	coupe	1,8	> 1,45		
	1	coupe	1,9	> 1,7		
	2	coupe	1,45	> 1,1		
	3	coupe	2,2	> 1,8		
	3	coupe	2,2	> 2,2		
	4	coupe	1,8	> 1,8		
	5	coupe	2,2	> 1,8		
X5947E (48h)	1	surface	2,4	> 1,9		

Tableau IV.5 : mesures des épaisseurs des couches composant la multicouche

épaisseur (μm)	X5950A (16h)	X5948E (27h)	X5948B (32h)
couche 1	1,4	1,6	1,9
couche 2	1,4	1,5	1,8

Tableau IV.6 : épaisseurs moyennes des deux couches situées à proximité de la zircone.

4. Influence de l'amplitude de déformation mécanique sur l'endommagement

Dans le paragraphe précédent, nous avons listé les différents endommagements observés d'une manière générale sous des sollicitations thermo-mécaniques de type

BTBA. Trois amplitudes de déformation mécanique ont été testées pour ces essais : 0,56 %, 0,65 % et 0,75 %.

Les observations montrent que la proportion prise par chacune des formes d'endommagement n'est pas la même pour les trois amplitudes de déformation.

La figure IV.28 montre la surface d'une éprouvette testée sous une amplitude de déformation de 0,75 % et correspondant à un temps d'essai à 35 % de la DDVE (soit 7h) et montre la présence de quelques pores à l'interface oxyde / métal et dans la couche d'alumine.

Sous ces conditions sévères de sollicitations (par rapport à l'amplitude 0,56%), la ruine du revêtement est rapide et provoquée par une importante fissuration transverse.

Pour les trois amplitudes de déformation, les mêmes mécanismes d'endommagement sont présents. Toutefois, l'importance prise par ces derniers diffère.

Sous de fortes amplitudes de déformation mécanique, la fissuration transverse prédomine. Sous de faibles amplitudes de déformation mécanique (0,56 %), l'absence de fissuration transverse dans la céramique permet le développement de la formation de multicouches, qui est un endommagement moins sévère en terme de DDVE.

5. Durée de vie

Sous sollicitations réelles, l'endommagement majoritairement observé des barrières thermiques est la présence de pores dans la couche d'alumine. Or, nous avons vu que, pour les essais en laboratoire sur éprouvettes, le mode d'endommagement favorisé dépend des sollicitations mécaniques imposées et, notamment, de l'amplitude de déformation mécanique (§II.3). Lors de la définition du cycle BTBA, nous avons procédé à des essais préliminaires de façon à déterminer l'amplitude de déformation mécanique la plus pertinente. Les amplitudes testées sont de 0,56%, 0,65% et de 0,75%.

Pour deux des trois niveaux de déformation testés, les essais ont été poursuivis jusqu'à l'écaillage macroscopique de l'éprouvette. Nous obtenons alors le nombre de cycles à écaillage en fonction de l'amplitude de déformation mécanique imposée (figure IV.29).

Le procédé expérimental ne nous permet pas de déterminer exactement à quel cycle s'est produit l'écaillage. Nous connaissons le nombre de cycles pour lequel l'éprouvette ne présente pas d'écaillage et le cycle pour lequel un écaillage est constaté. L'intervalle au cours duquel l'écaillage s'est produit est indiqué dans le tableau IV.7 et sur le graphe de la figure IV.29. Pour l'amplitude de déformation mécanique de 0,56%, l'éprouvette n'était toujours pas écaillée après 519 cycles. L'essai a alors été arrêté pour des problèmes expérimentaux.

Plusieurs essais montrent que l'écaillage se produit à cause d'une instabilité, ce qui implique que lorsque l'écaillage s'initie, il se propage instantanément. L'énergie mise en jeu et l'aspect dynamique de l'écaillage peuvent provoquer l'arrêt de l'essai par une atteinte des sécurités, celles en déformation, par exemple. Ainsi, il est probable que l'arrêt de l'essai suite au déclenchement des sécurités, qui permet d'observer la surface de l'éprouvette, coïncide avec l'écaillage. L'écaillage se produit, sans doute, simultanément à l'arrêt de l'essai, et, par conséquent, pour les valeurs maximales indiquées sur le graphe de la figure IV.29.

Repère de l'éprouvette	Type de cycle	$\Delta \epsilon$ mécanique (%)	Nombre de cycles à écaillage	
			min	max
X5947E	BTBA	0,56 %	519	ND
X5948A	BTBA	0,65 %	166	245
X5945F	BTBA	0,75 %	140	200

Tableau IV.7 : récapitulatif des essais de durée de vie en fonction de l'amplitude de déformation mécanique.

6. Effet du taux de soufre

Des travaux ont été réalisés par Bickard [Bickard1998] en fatigue anisotherme sur de l'AM1 standard. Cette étude a montré un écaillage du revêtement après 628 cycles FMT (figure IV.30 (a)). Un essai similaire a été réalisé sur le matériau bas soufre.

Des observations en coupe nous permettent de comparer l'endommagement sur les deux éprouvettes.

Les observations montrent que, pour les deux éprouvettes :

- le revêtement céramique est fissuré perpendiculairement à la direction de sollicitation (Figures IV.12 et IV.30(b)),
- la couche d'alumine contient des pores et est constituée localement de multicouches (figures IV.12 et IV.31).

Par contre,

- la densité de fissures transverses est plus importante dans le cas du matériau bas soufre que dans le cas du matériau standard,
- l'éprouvette du matériau standard est écaillée alors que la surface de l'éprouvette bas soufre ne présente pas de zone écaillée (figure IV.30),
- la porosité dans la couche d'alumine est plus importante pour le matériau standard que pour le matériau bas soufre.

Ces résultats sont récapitulés dans le tableau IV.8.

	standard	bas soufre
écaillage	OUI	NON
pores (couche d'oxyde)	+++	++
fissuration transverse	+	+++

Tableau IV.8 : comparaison des éprouvettes à substrat standard et bas soufre testées 628 cycles en fatigue anisotherme (cycle 1) (+++ signifie que cette forme d'endommagement est très présente)

Les distances entre fissures ont été mesurées pour les deux échantillons sur des coupes polies observées en microscopie à balayage. Les histogrammes correspondants sont présentés sur la figure IV.32 (distances analysées : 6 mm (std) et 4,9 mm (BS), nombre des fissures : 20 (std) et 22 (BS)).

III. Conclusion

Ce chapitre traite de l'endommagement du système barrière thermique sous des sollicitations thermiques anisothermes avec ou sans contrainte imposée. Il fait suite au chapitre consacré à une étude de l'évolution du matériau sous des sollicitations thermiques isothermes (chapitre III).

Dans cette conclusion, nous insisterons plus particulièrement sur les spécificités de l'endommagement sous des sollicitations anisothermes par comparaison à une sollicitation isotherme.

1. Evolution microstructurale

Les images des figures IV.3, IV.33 et IV.34 montrent l'évolution de la microstructure du revêtement sous oxydation cyclique (IV.3) et sous fatigue anisotherme (IV.33 et IV.34).

Ces images montrent que les évolutions microstructurales sont de même nature sous des conditions de sollicitations thermiques isothermes ou anisothermes, avec ou sans contrainte imposée.

Toutefois, par comparaison avec les observations d'un échantillon testé 50h en isotherme, les évolutions microstructurales semblent être à un stade plus avancé sur la figure IV.34, qui correspond à une éprouvette testée en fatigue anisotherme pour un temps équivalent d'environ 48h.

Dans le chapitre III, les évolutions microstructurales sont reliées :

- aux phénomènes d'interdiffusion existant entre le substrat et le revêtement,
- et à la consommation de l'aluminium pour la formation de l'alumine.

La cinétique de consommation de l'aluminium dépend de la cinétique d'oxydation. La cinétique d'oxydation (figure IV.7, [Bickard1998]) est accélérée sous fatigue anisotherme en raison de la formation des multicouches. L'accélération de la cinétique d'oxydation en fatigue anisotherme conduit à une consommation plus rapide d'aluminium, ce qui est cohérent avec des évolutions microstructurales plus avancées (figure IV.34).

2. Endommagement

Ce paragraphe rappelle les spécificités de l'endommagement sous les sollicitations anisothermes étudiées dans ce chapitre par rapport aux sollicitations isothermes.

a. Oxydation cyclique

Sous des sollicitations cycliques, la couche d'alumine présente moins de défauts que sous des oxydations isothermes. Une étude quantitative de l'endommagement est présentée dans le chapitre VI.

b. Oxydation anisotherme

L'éprouvette testée sous oxydation anisotherme a un substrat standard. Son endommagement ne peut pas être strictement comparée à celui des éprouvettes testées sous oxydation cyclique, qui ont un substrat bas soufre.

Toutefois, indépendamment des cinétiques d'endommagement, l'éprouvette testée pendant un temps équivalent à 1100°C de 11h présente un endommagement caractéristique, qui consiste en la présence de pores micrométriques dans la couche d'alumine.

Cet endommagement s'accompagne d'une accélération de la cinétique d'oxydation, qui est, toutefois inférieure à celle mesurée en fatigue anisotherme par Bickard (graphe de la figure IV.7).

c. Fatigue anisotherme

Les figures présentées dans ce chapitre et la figure IV.35 illustrent les caractéristiques de l'endommagement développé en fatigue anisotherme.

L'image de la figure IV.35 est réalisée par microscopie en transmission à partir d'une lame mince préparée par FIB (cf. chapitre I) sur une éprouvette testée en fatigue anisotherme pour un temps équivalent à 1100°C de 8h. La même technique de préparation a été utilisée pour préparer une lame mince sur un échantillon oxydé 8h en isotherme et dont une vue est présentée figure IV.36. Etant préparées selon la même technique, ces deux vues permettent de comparer qualitativement l'évolution de l'endommagement.

La figure IV.35 montre la présence de fissurations transverses dans la couche d'alumine (image (c)), tandis que la couche d'alumine de la figure IV.36 est localement décollée de la sous-couche. Bien que la représentativité des observations par microscopie en transmission soit à nuancer en raison de la faible dimension des zones observées et de la géométrie de l'échantillon, ces observations sont cohérentes avec celles réalisées par microscopie à balayage.

Ainsi, le décollement de l'interface oxyde / métal observée sur la figure IV.36 est cohérent avec les caractéristiques de l'endommagement sous des sollicitations thermiques isothermes présentées dans le chapitre III.

Les observations de la figure IV.35 montrent la présence de pores nanométriques dans la couche d'alumine.

Ainsi, à la différence de l'endommagement sous des sollicitations thermiques isothermes, l'endommagement sous des sollicitations thermomécaniques est caractérisé par :

- la présence de fissures transverses dans la couche d'alumine,
- la formation de multicouches.

Ces formes d'endommagement sont associées à une accélération de la cinétique d'oxydation.

La présence de pores à l'interface oxyde / métal est commune aux sollicitations thermiques isothermes et aux sollicitations thermomécaniques. Toutefois, sous des sollicitations thermomécaniques, l'interface oxyde/ métal n'est plus la localisation de l'endommagement dominante.

Les observations présentées dans ce chapitre montrent que la prépondérance d'une forme d'endommagement par rapport à une autre dépend de la nature du cycle, de l'amplitude de déformation mécanique imposée et du taux de souffre dans le superalliage.

Le cycle BTBA avec une amplitude de déformation mécanique de 0,56% favorise le développement des multi-couches et permet ainsi de reproduire l'endommagement des aubes sous conditions réelles de sollicitations. Cette caractéristique s'explique par le fait que ce cycle présente une sollicitation de compression à basse température et que la faible amplitude de déformation mécanique évite la fissuration transverse du revêtement céramique.

Ce chapitre a montré l'intérêt de la réalisation d'essais de fatigue anisotherme, qui seuls permettent de simuler les sollicitations des aubes sous des conditions réelles de fonctionnement. L'endommagement produit sous ces sollicitations est différent de celui observé sous des sollicitations thermiques isothermes ou cycliques. De plus, la technique expérimentale de chauffage utilisée permet de se rapprocher davantage des conditions réelles par rapport aux essais de la littérature.

L'influence de la nature des sollicitations thermiques et / ou mécaniques sur la tenue à l'écaillage sera présentée dans le chapitre V.

De plus, ce chapitre montre la complémentarité des observations sur des coupes et des surfaces et confirme l'intérêt de réaliser des essais interrompus afin de caractériser l'évolution de l'endommagement à l'origine de l'écaillage final. Une caractérisation fine de l'endommagement permet de fournir des éléments pour la compréhension des mécanismes proposés dans le chapitre VI.

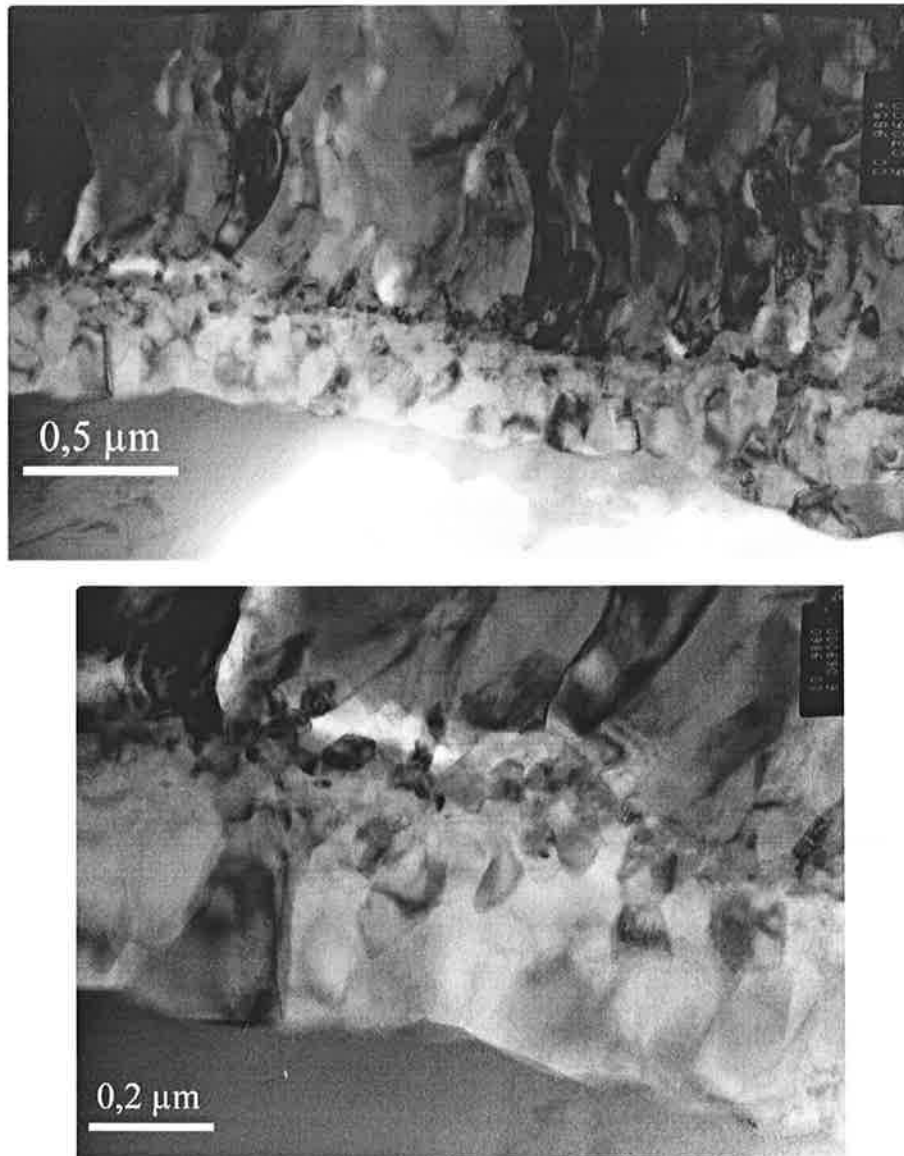


Figure IV.1 : observation de la couche d'alumine formée sur un échantillon avec un substrat bas soufre oxydé 50h à 1100°C, lame mine en section transverse observée en MET.
T éprouvette (°C)

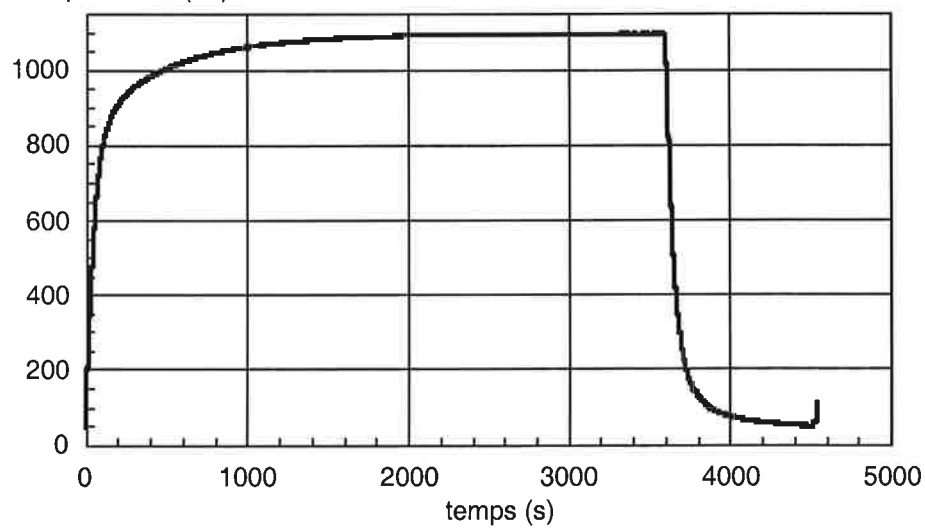


Figure IV.2 : cycle thermique mesuré lors d'un essai d'oxydation cyclique (données Snecma Moteurs)

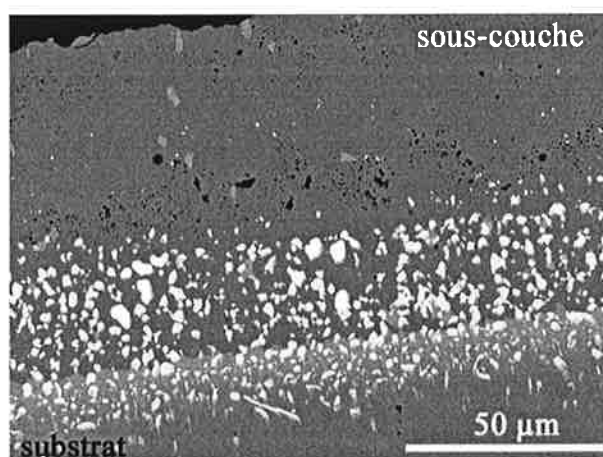
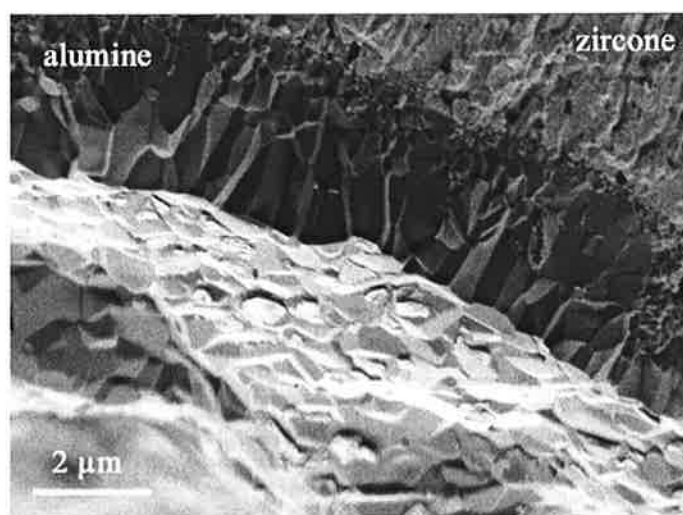


Figure IV.3 : observation en contraste chimique de la sous-couche et de la zone externe du superalliage, échantillon C-KZ4, électrons rétrodiffusés, microscopie à balayage.



(a)



(b)

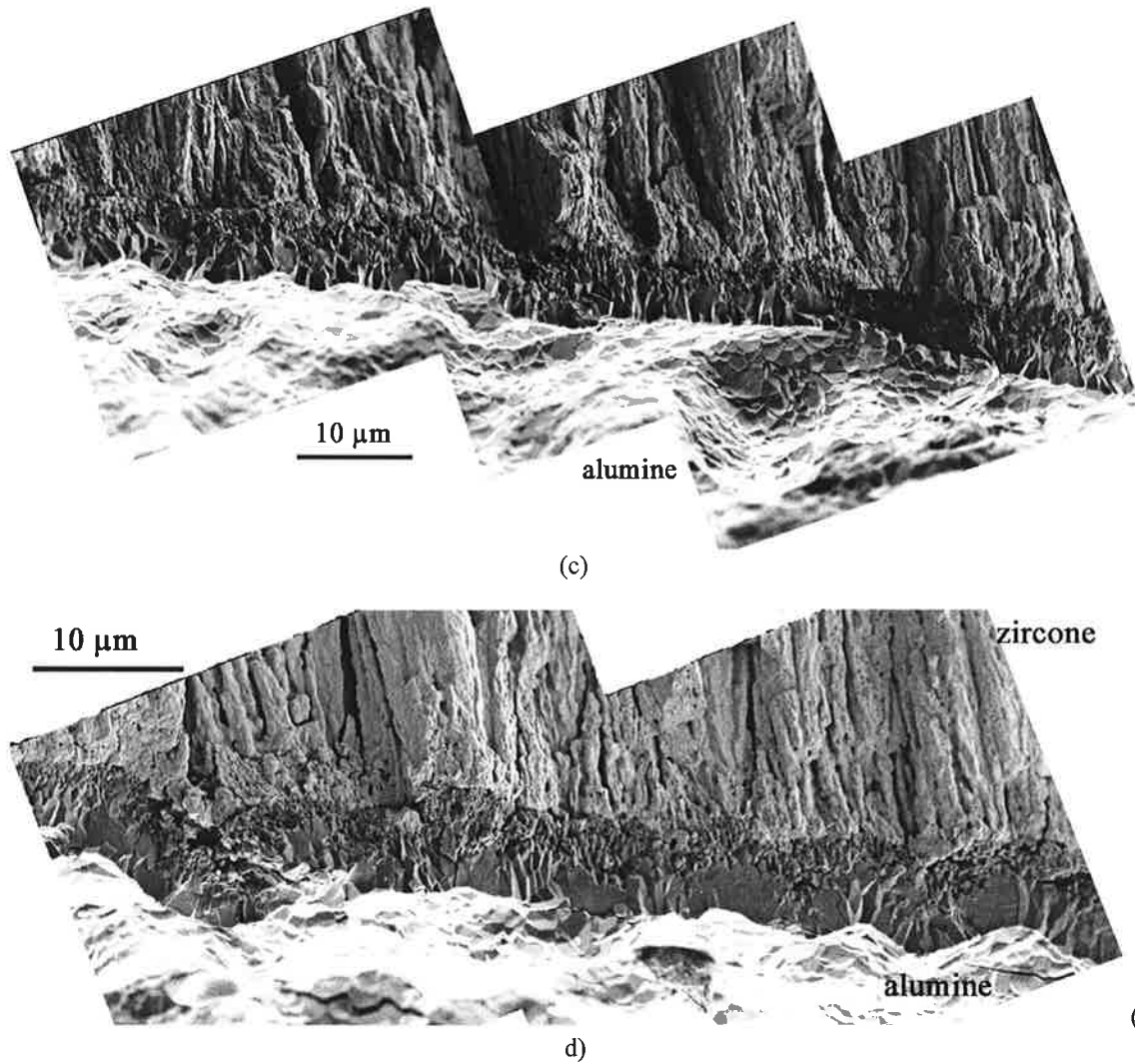


Figure IV.4 : couche d'alumine formée lors de l'oxydation cyclique, matériau bas soufre, microscopie à balayage (images (a) et (b), échantillon C-KZ4, bas soufre, plan, 50 cycles à 1100°C, images (c) et (d), échantillon KZ1, plan, 1000 cycles à 1100°C)

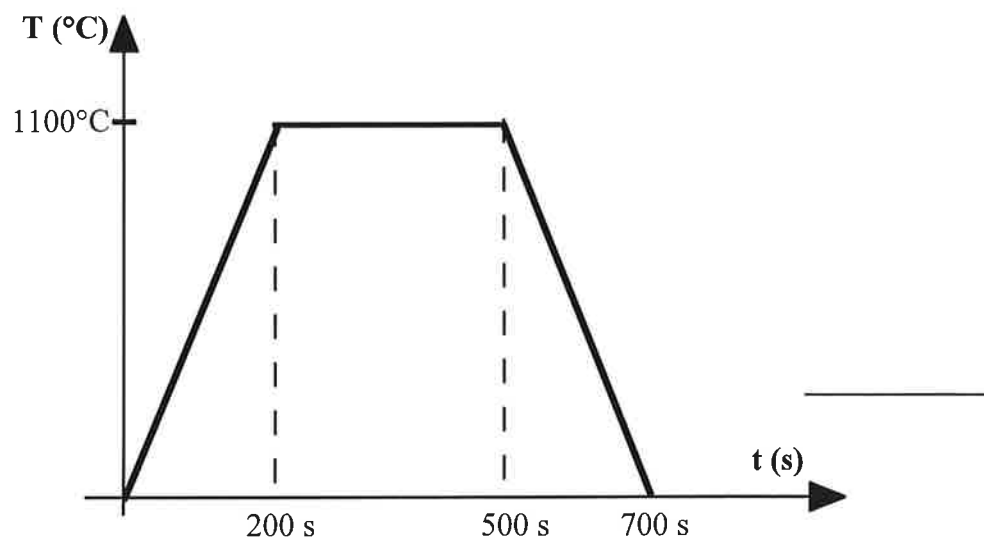


Figure IV.5 : cycle thermique imposé au cours de l'essai de fatigue anisotherme.

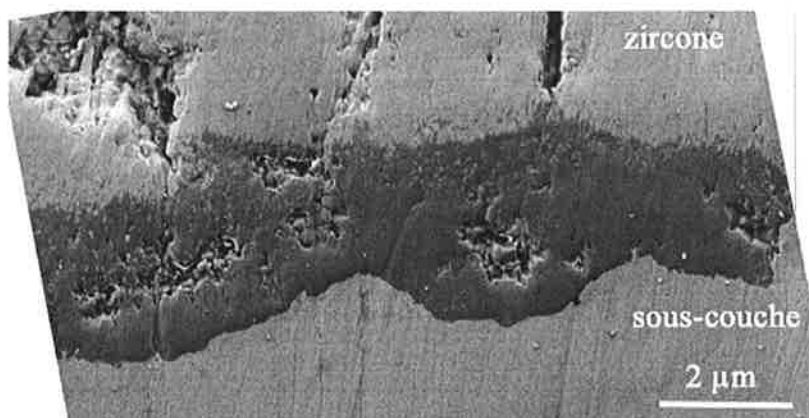
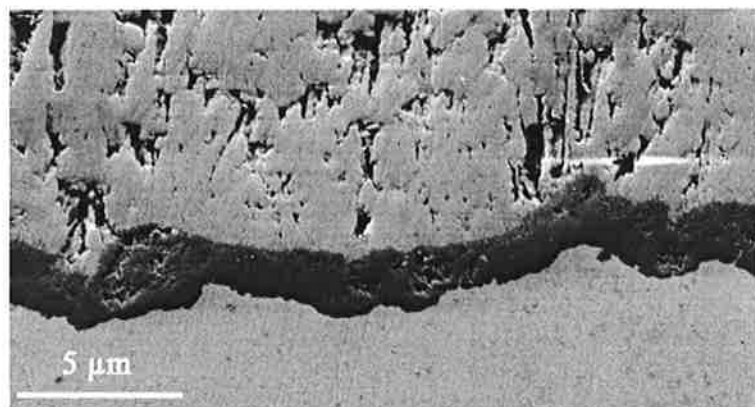


Figure IV.6 : observation en coupe de la couche d'alumine formée au cours de l'oxydation anisotherme, éprouvette X5311I, matériau standard, 125 cycles ($t_{\text{équi}}$ à 1100°C = 11h)

racine($e_2 - e_0$) (μm)

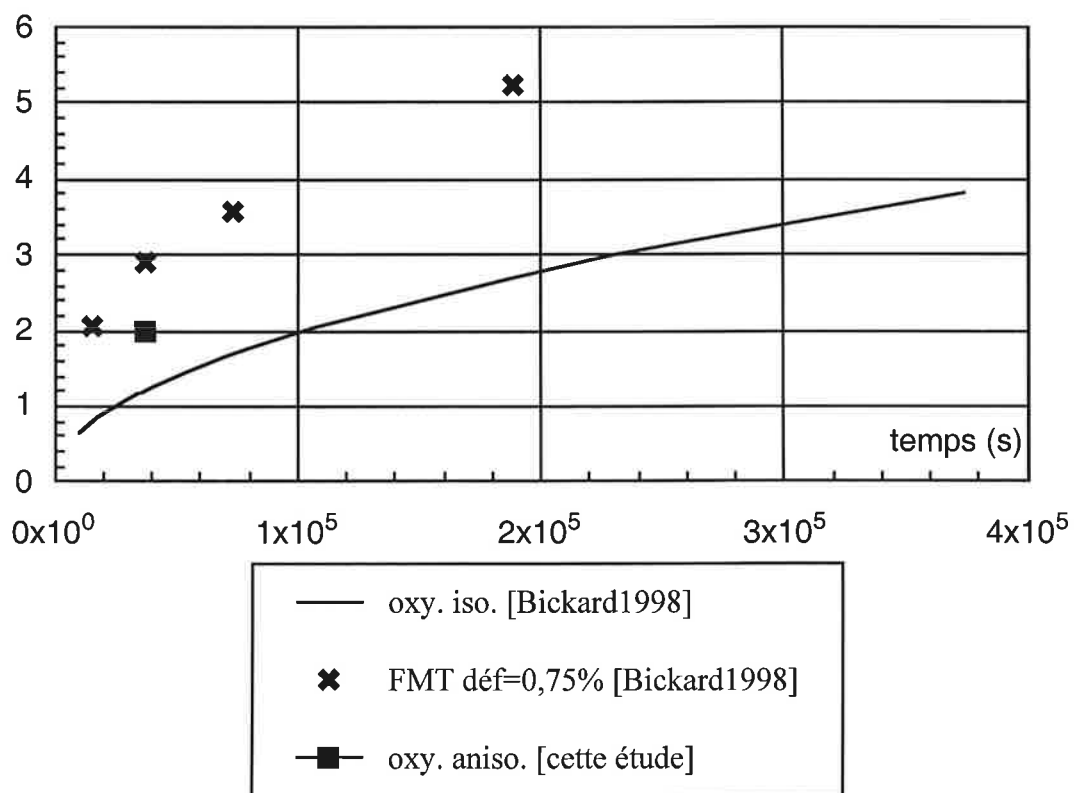


Figure IV.7 : graphe donnant l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps à 1100°C (données Bickard [Bickard1998])

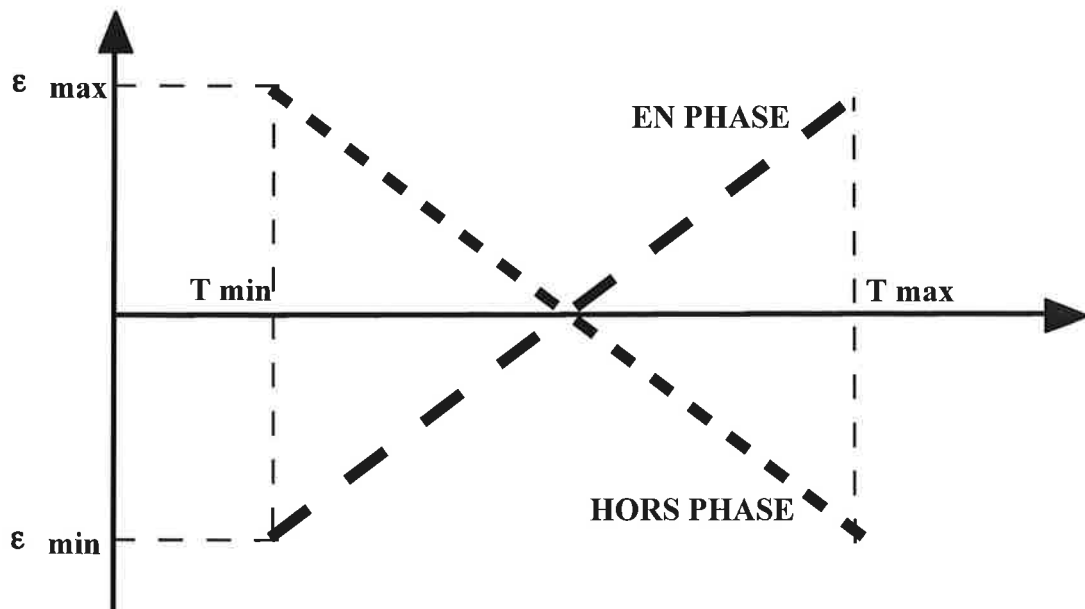


Figure IV.8 : modèles de cycles en phase et hors phase utilisés classiquement pour les essais de fatigue anisotherme

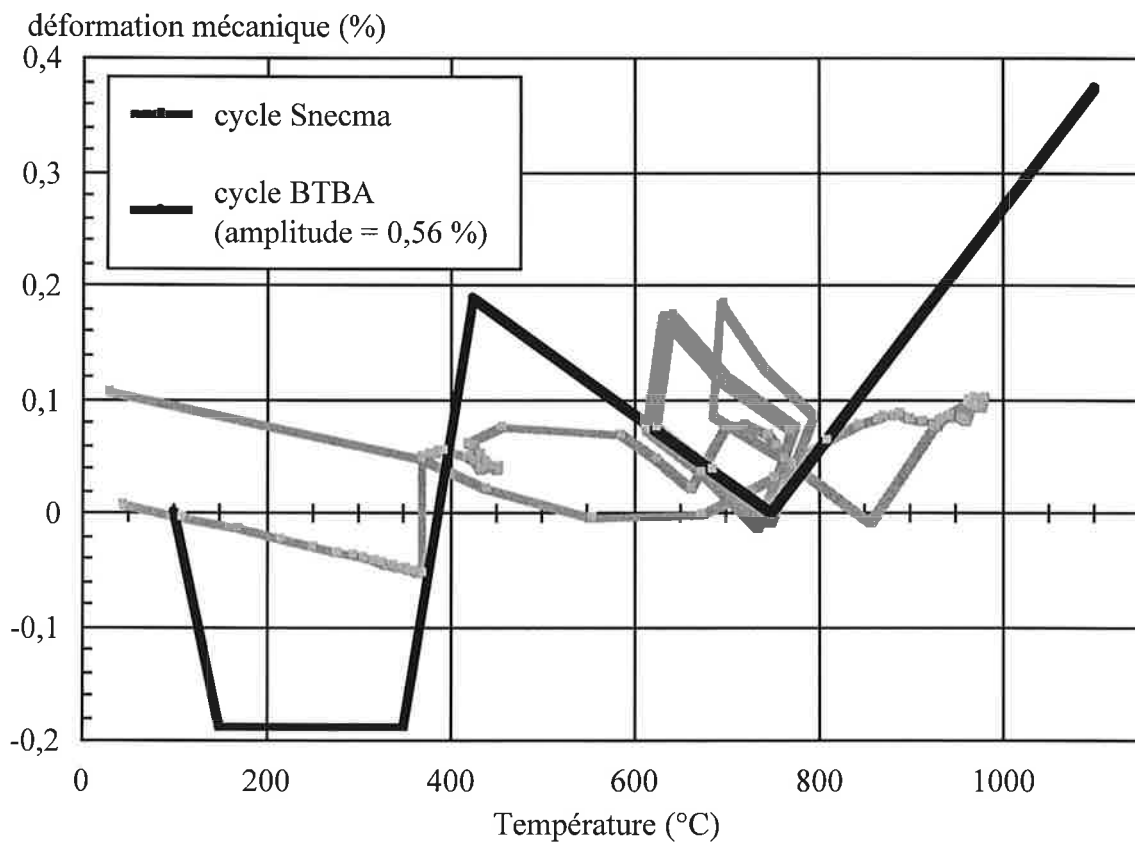


Figure IV.9 : cycle BTBA déduit du cycle en bord d'attaque calculé par Snecma Moteurs.

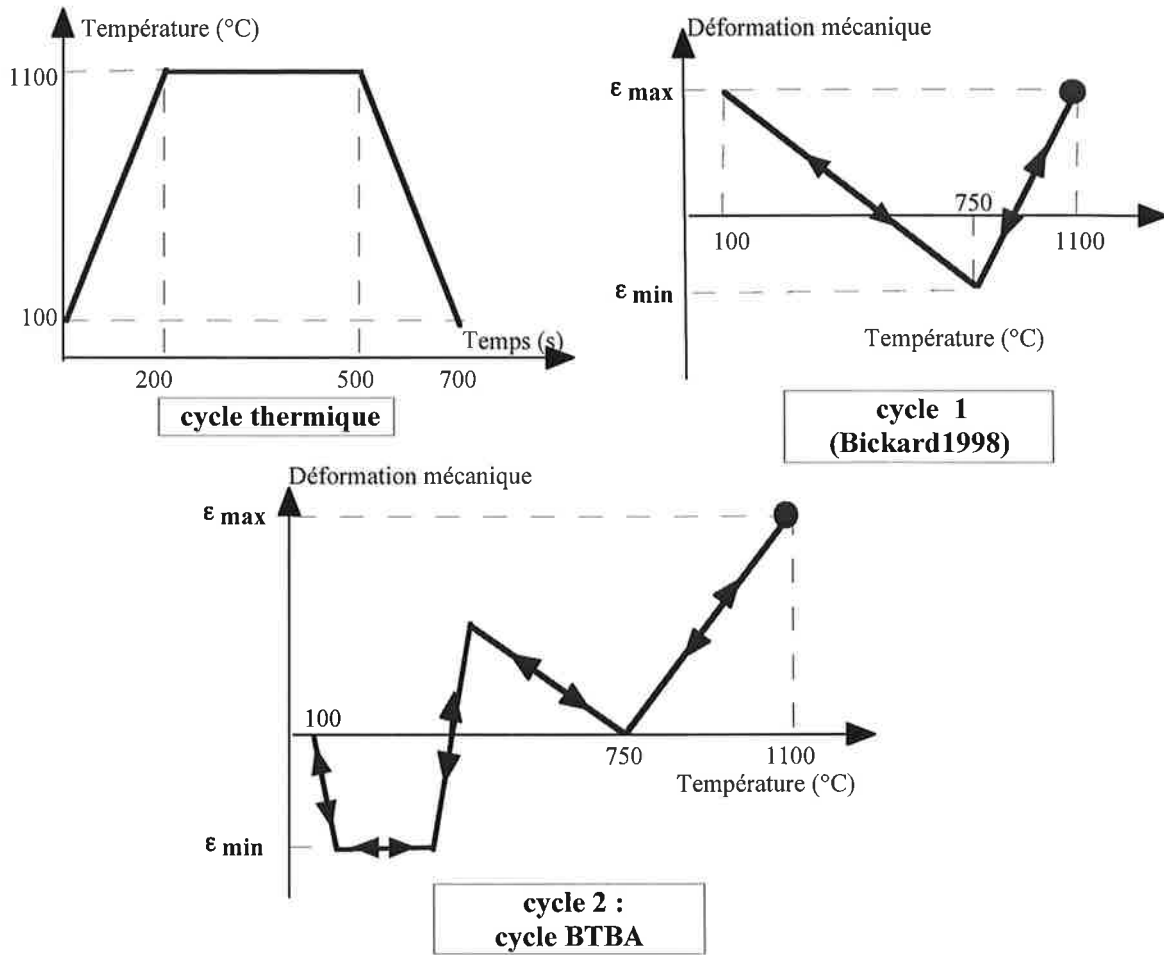


Figure IV.10 : cycle thermique et cycles mécaniques (1 et 2) utilisés pour la fatigue anisotherme (cycle 1 défini par [Bickard1998])

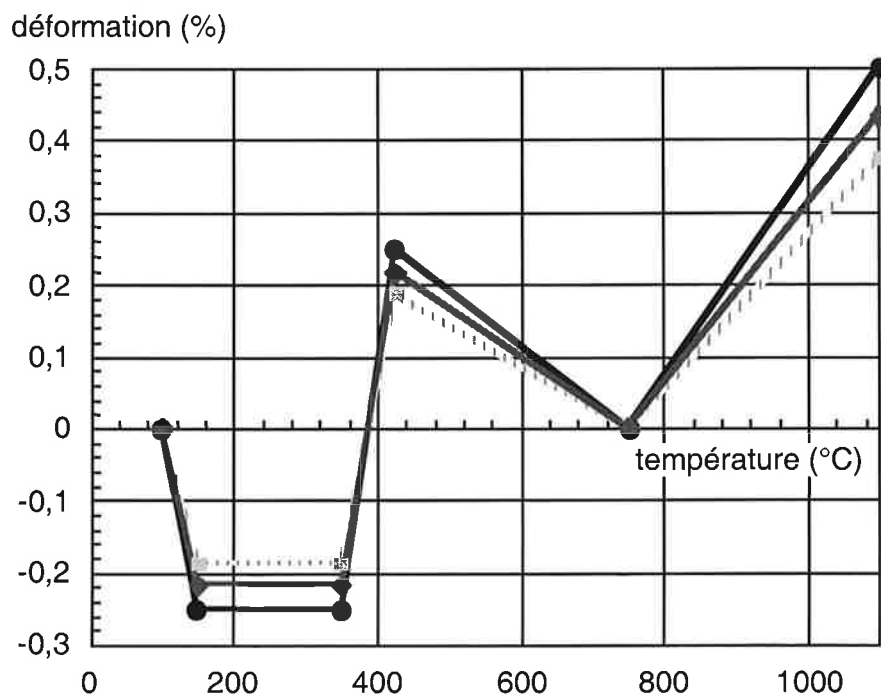


Figure IV.11 : cycles thermo-mécaniques BTBA, amplitude de déformation 0,56 %, 0,65 % et 0,75 %.

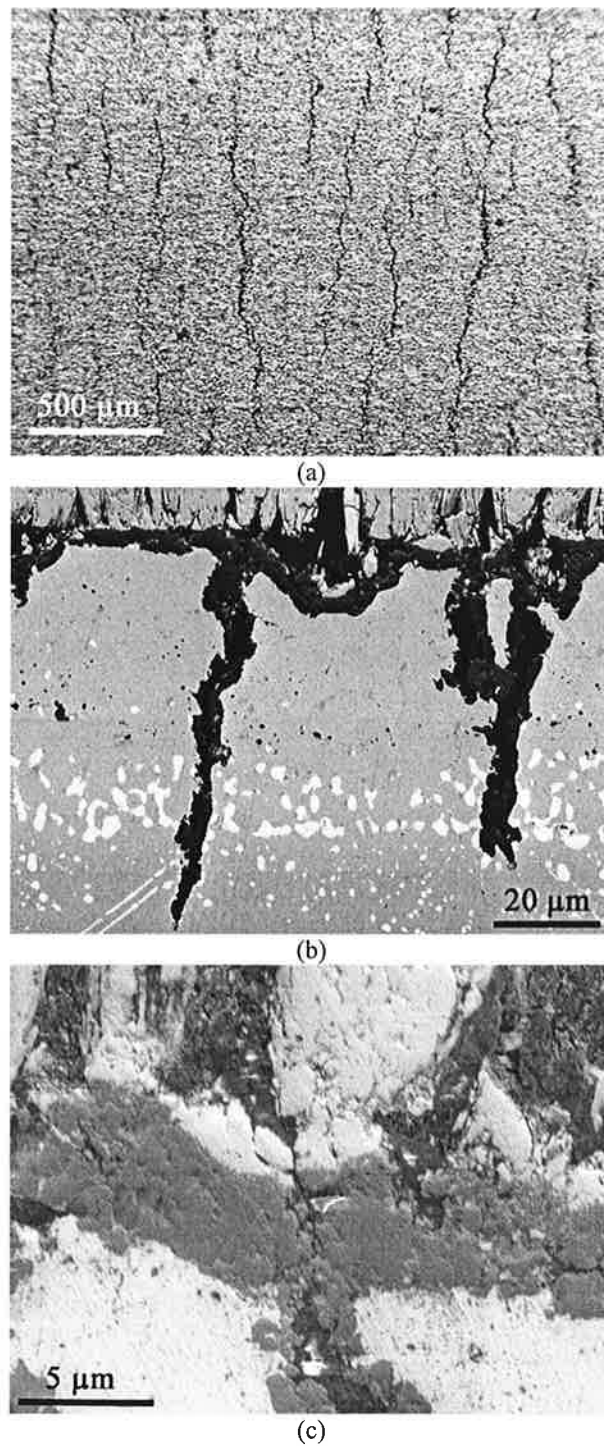


Figure IV.12 : fissuration transverse, matériau bas soufre, testé en fatigue anisotherme (cycle 1), 628 cycles

(a) observation de la surface de l'éprouvette, observation en surface

(b) fissuration dans la sous-couche

(c) fissuration dans la couche d'alumine, la céramique et la sous-couche, observation en coupe.

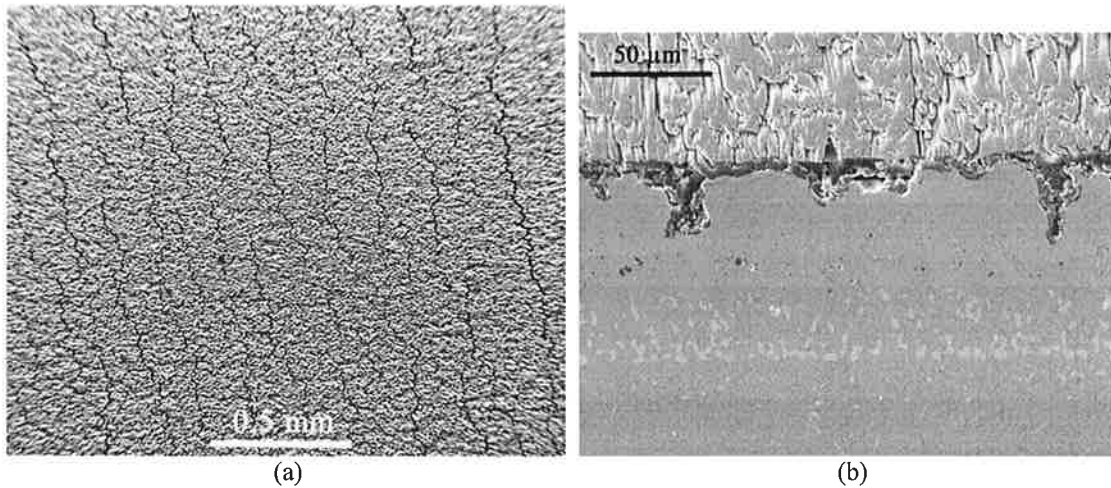
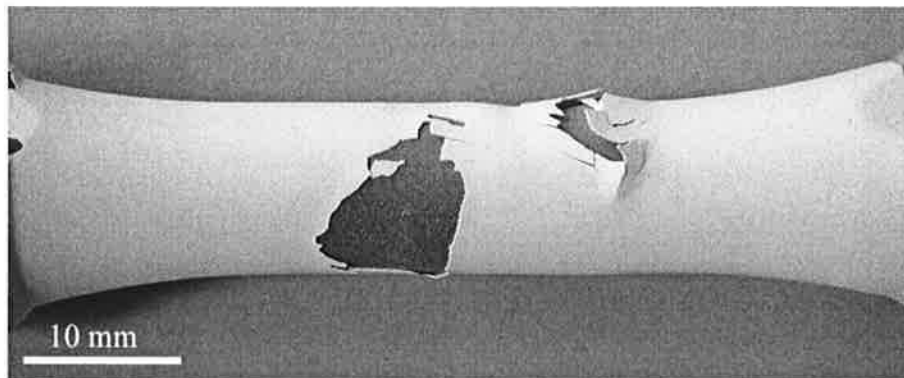


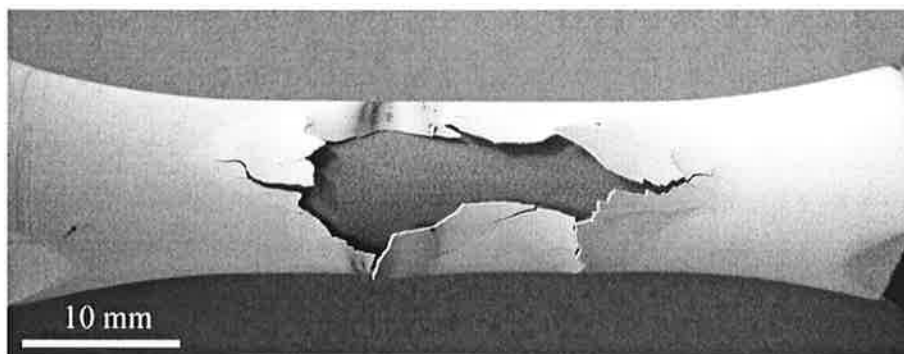
Figure IV.13 : fissuration transverse, matériau bas soufre, testé en fatigue anisotherme (cycle BTBA)

(a) cycle BTBA, $\Delta \epsilon_{méc} = 0,75\%$, $t_{1100^{\circ}C} = 20h$

(b) cycle BTBA, $\Delta \epsilon_{méc} = 0,56\%$, $t_{1100^{\circ}C} = 40h$



(a)



(b)

Figure IV.14 : éprouvettes écaillées en fatigue anisotherme, cycle BTBA, matériau bas soufre

(a) $\Delta \epsilon_{méc} = 0,65\%$, écaillage observé après 245 cycles FMT (éprouvette X5948A)

(b) $\Delta \epsilon_{méc} = 0,75\%$, écaillage observé après 200 cycles FMT (éprouvette X5945F)

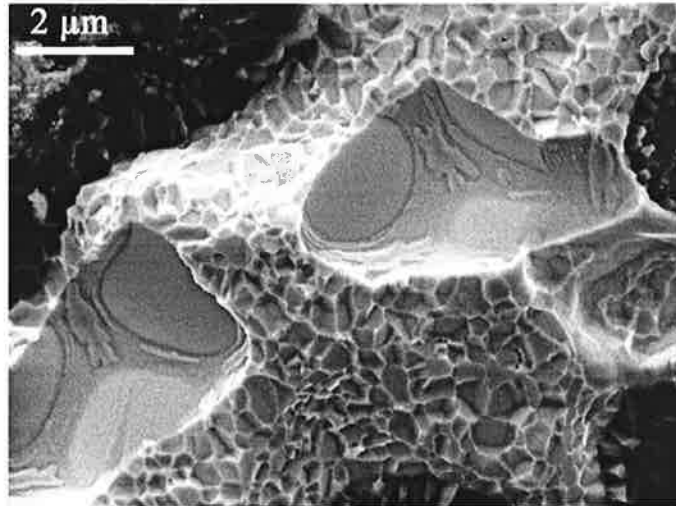


Figure IV.15 : observation de la surface d'une éprouvette après écaillage, observation de pores à l'interface oxyde / métal, éprouvette testée en fatigue anisotherme, cycle BTBA



Figure IV.16 : observation d'un pore localisé à l'interface oxyde / métal, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, cycle BTBA, lame mince en section transverse observée en microscopie en transmission.

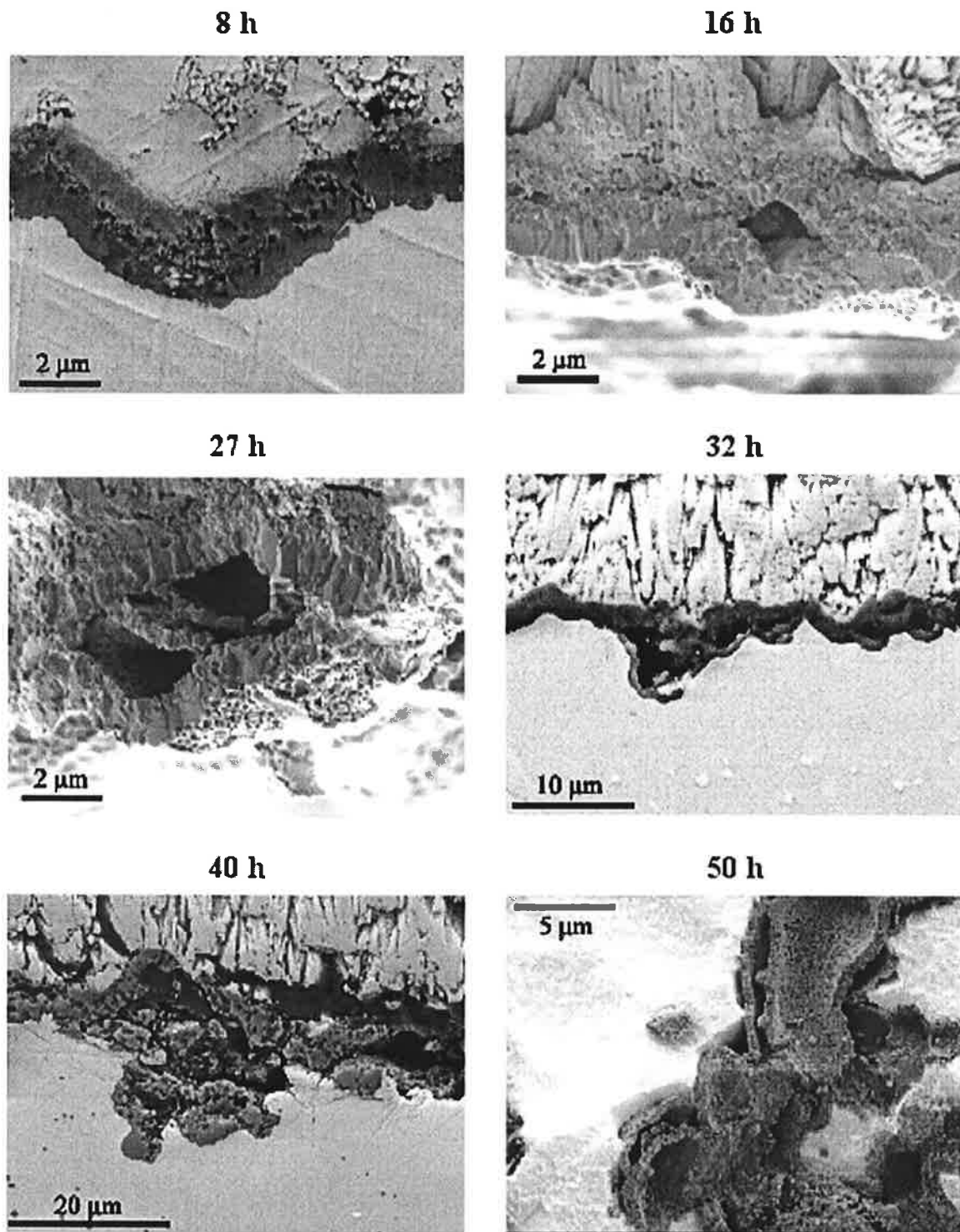


Figure IV.17 : évolution de la porosité dans la couche d'alumine, éprouvettes bas soufre testées en fatigue anisotherme, cycle BTBA ($\Delta \epsilon_{\text{mec}} = 0,56 \%$), temps équivalent à 1100°C entre 8h et 50h, observations sur coupes (8h, 32h et 40h), sur écailles (16h et 27h) et en surface (50h) en microscopie à balayage.



Figure IV.18 : vue en coupe d'une zone avec des multi-couches d'alumine, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, ($\Delta \epsilon_{\text{méc}} = 0,56 \%$), temps équivalent à $1100^\circ\text{C} = 32\text{h}$, lame mince en section transverse observée en microscopie en transmission.

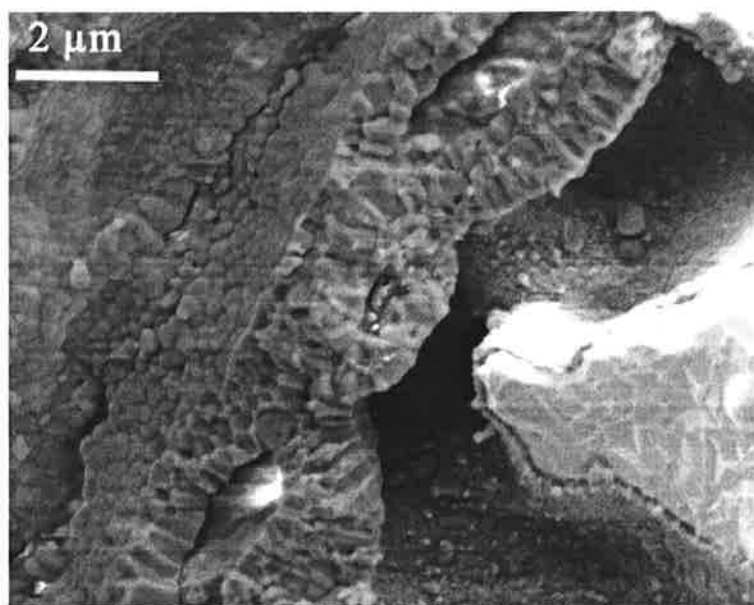


Figure IV.19 : vue des pores et de multi-couches dans une couche d'alumine et ré-oxydation d'un pore, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta \epsilon_{\text{méc}} = 0,56 \%$, temps équivalent à $1100^\circ\text{C} = 50\text{h}$.

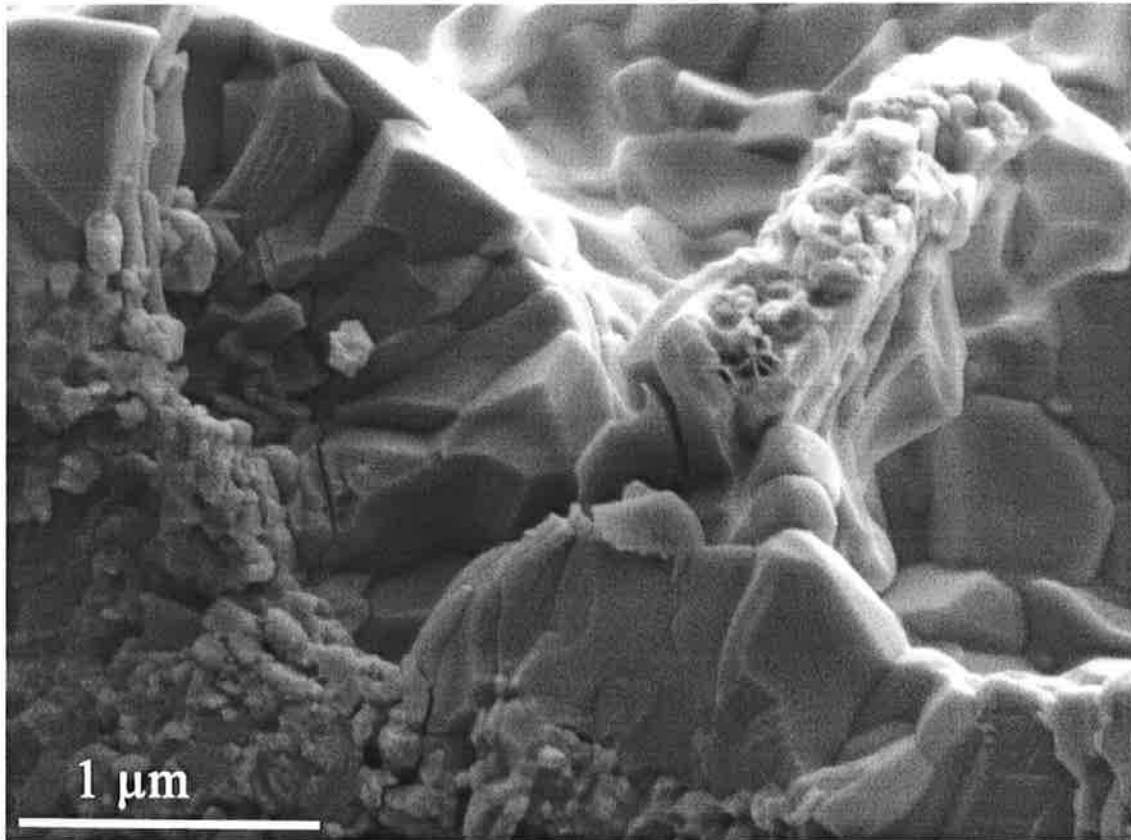


Figure IV.20 : fissuration dans la couche d'alumine et croissance d'une nouvelle couche en vis-à-vis de cette fissure, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta \epsilon_{\text{mec}} = 0,56 \%$, temps équivalent à $1100^{\circ}\text{C} = 50\text{h}$.

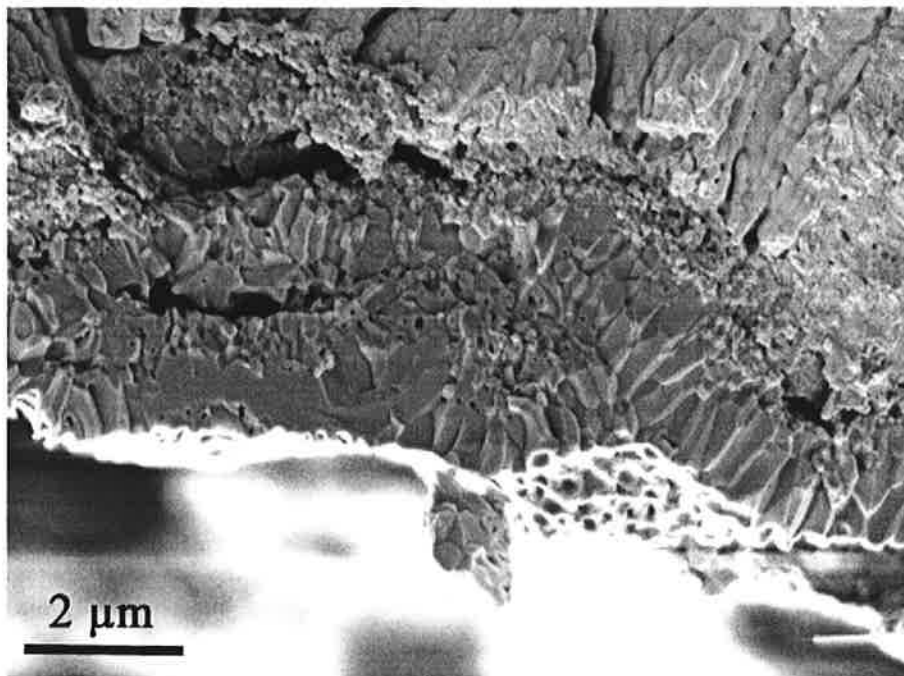


Figure IV.21 : fissure dans l'épaisseur de la couche d'alumine, vue d'une écaille en microscopie à balayage, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta \epsilon_{\text{mec}} = 0,56 \%$, temps équivalent à $1100^{\circ}\text{C} = 16\text{h}$.

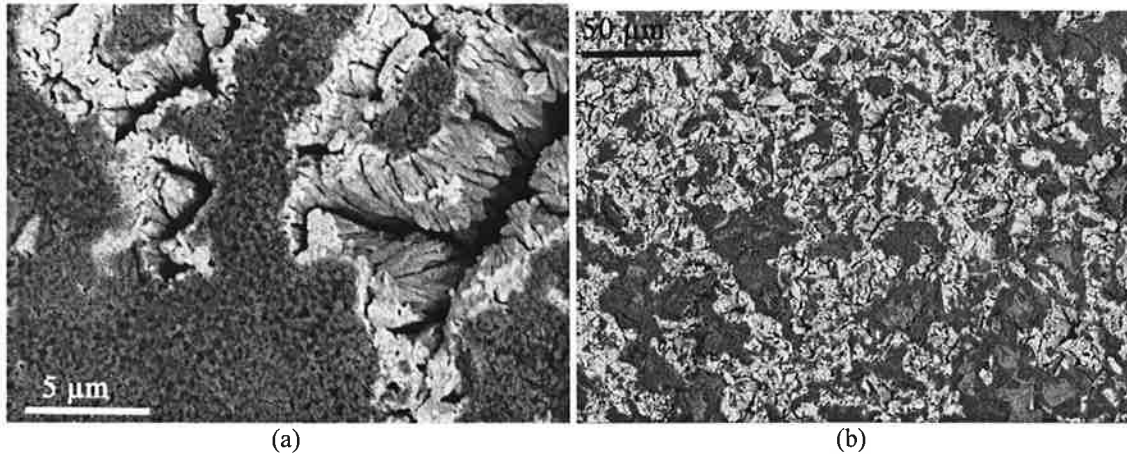


Figure IV.22 : observation de la face interne d'une écaille, observation en électrons rétrodiffusés en microscopie à balayage, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta\epsilon_{\text{mec}} = 0,65 \%$, temps équivalent à $1100^{\circ}\text{C} = 23\text{h}$.

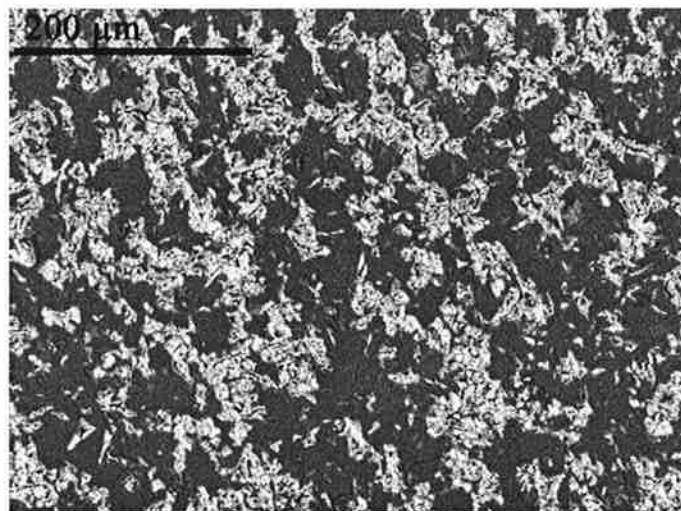


Figure III.23 : observation de la face interne d'une écaille, observation en électrons rétrodiffusés en microscopie à balayage, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta\epsilon_{\text{mec}} = 0,75 \%$, temps équivalent à $1100^{\circ}\text{C} = 7\text{h}$.

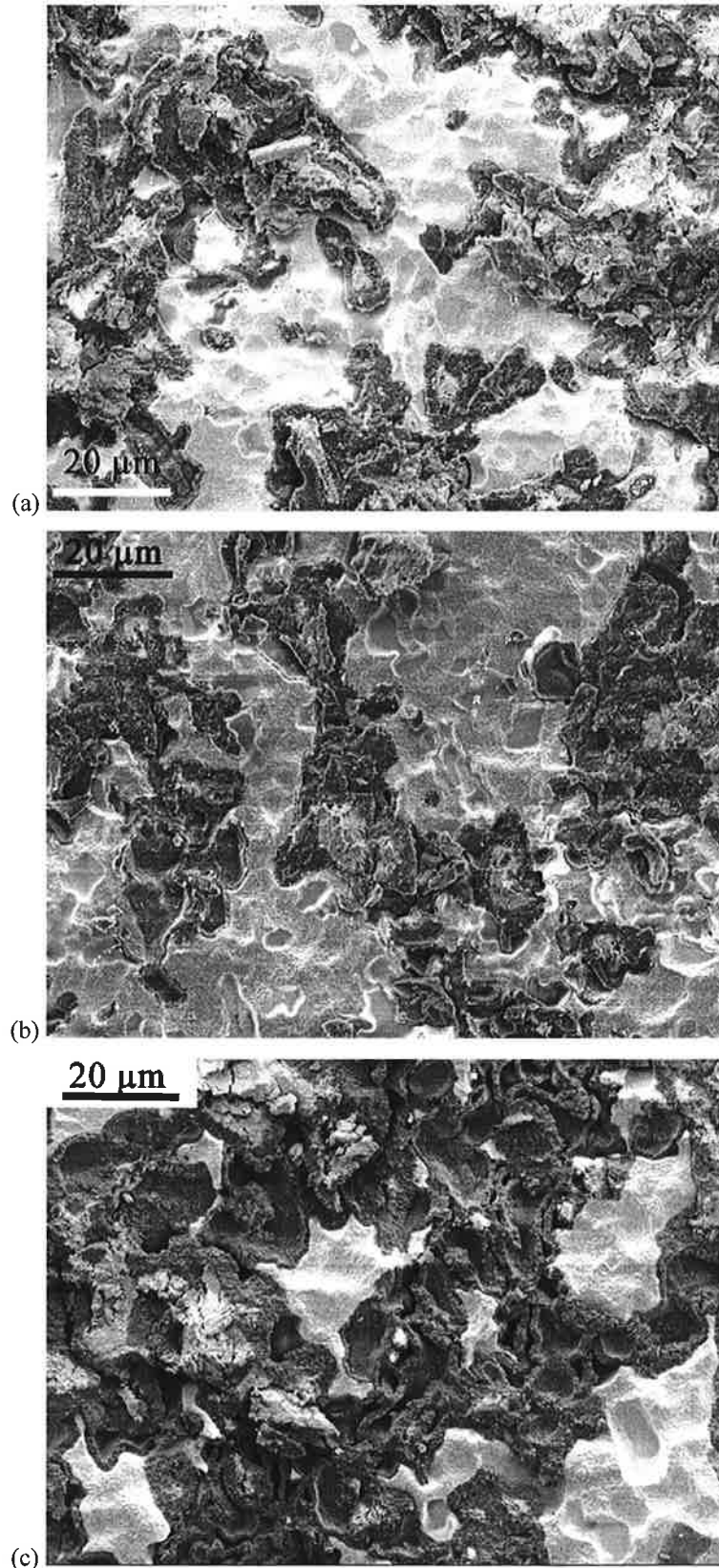


Figure IV.24 : vue de la surface de l'éprouvette après écaillage

(a) éprouvette bas soufre, testée en fatigue anisotherme, $\Delta\epsilon_{\text{méc}} = 0,56 \%$, $t(1100^{\circ}\text{C}) = 16\text{h}$.

(b) éprouvette bas soufre, testée en fatigue anisotherme, $\Delta\epsilon_{\text{méc}} = 0,56 \%$, $t(1100^{\circ}\text{C}) = 27\text{h}$.

(c) éprouvette bas soufre, testée en fatigue anisotherme, $\Delta\epsilon_{\text{méc}} = 0,56 \%$, $t(1100^{\circ}\text{C}) = 50\text{h}$.

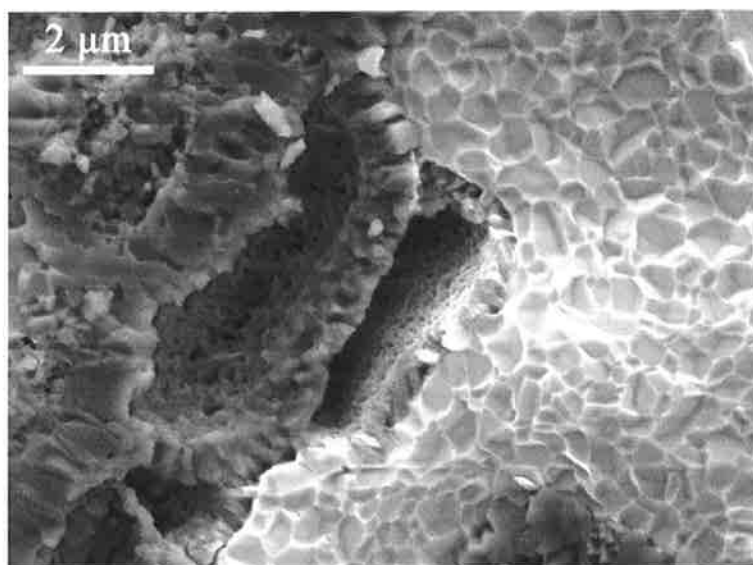


Figure IV.25 : vue de la surface d'une éprouvette écaillée, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta\epsilon_{\text{méc}} = 0,56 \%$, temps équivalent à $1100^{\circ}\text{C} = 27\text{h}$.

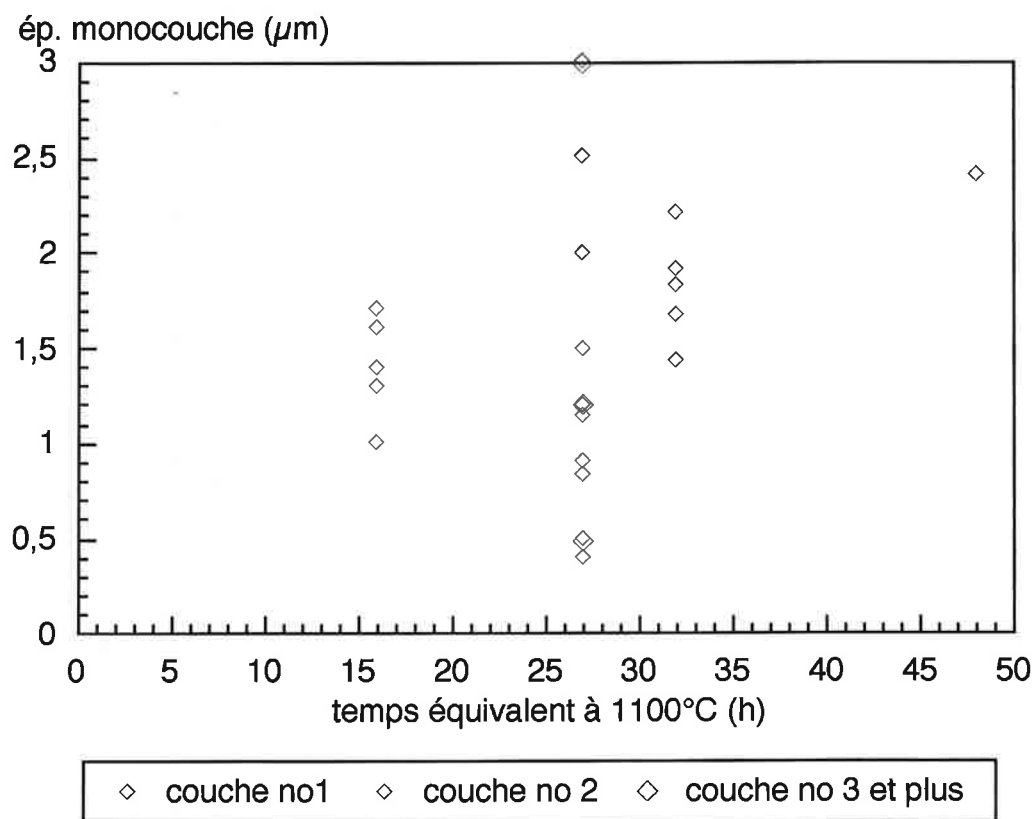


Figure IV.26: comparaison des épaisseurs des monocouches composant les multicouches en fonction du temps équivalent à 1100°C , mesures sur des éprouvettes testées en fatigue anisotherme (cycle BTBA, $\Delta\epsilon_{\text{méc}}=0,56 \%$), le numéro 1 est attribué à la monocouche la plus proche de la zircone.

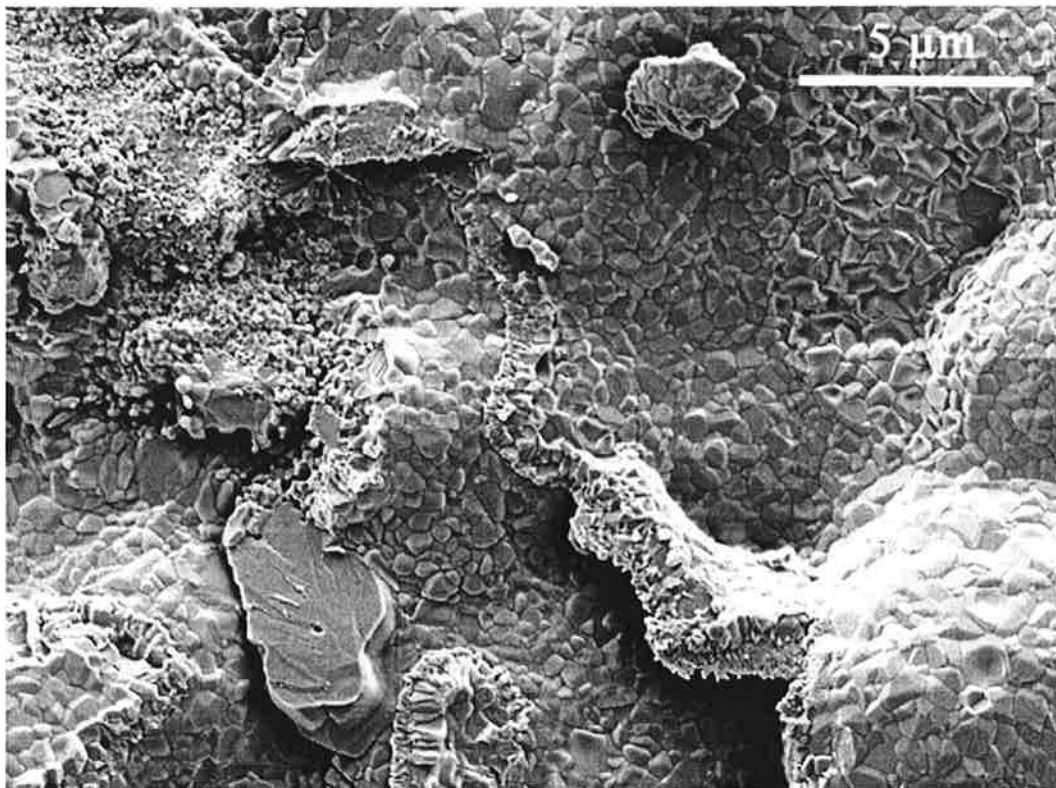


Figure IV.27 : vue de la face interne d'une écaille, croissance d'une nouvelle couche d'alumine en vis-à-vis d'une fissure, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta\epsilon_{\text{méc}} = 0,56 \%$, temps équivalent à $1100^{\circ}\text{C} = 50\text{h}$.

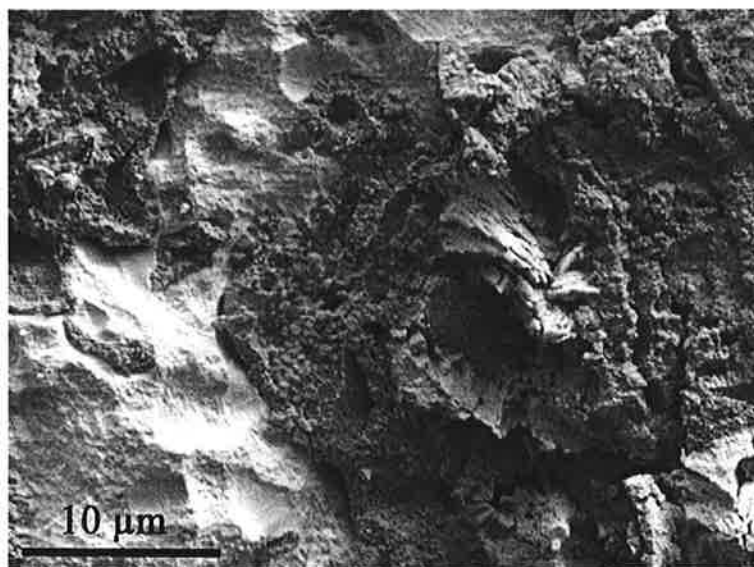


Figure IV.28: vue de la surface d'une éprouvette écaillée, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta\epsilon_{\text{méc}} = 0,75 \%$, temps équivalent à $1100^{\circ}\text{C} = 7\text{h}$, microscopie à balayage.

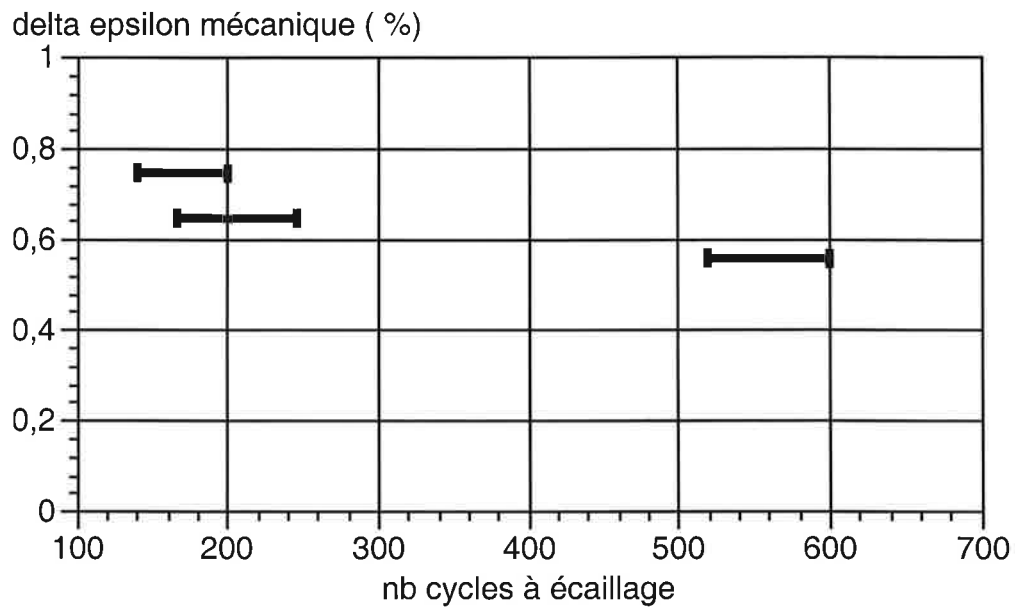


Figure IV.29 : courbe de durée de vie à l'écaillage en fonction de l'amplitude de déformation mécanique (essais BTBA, matériau bas soufre).

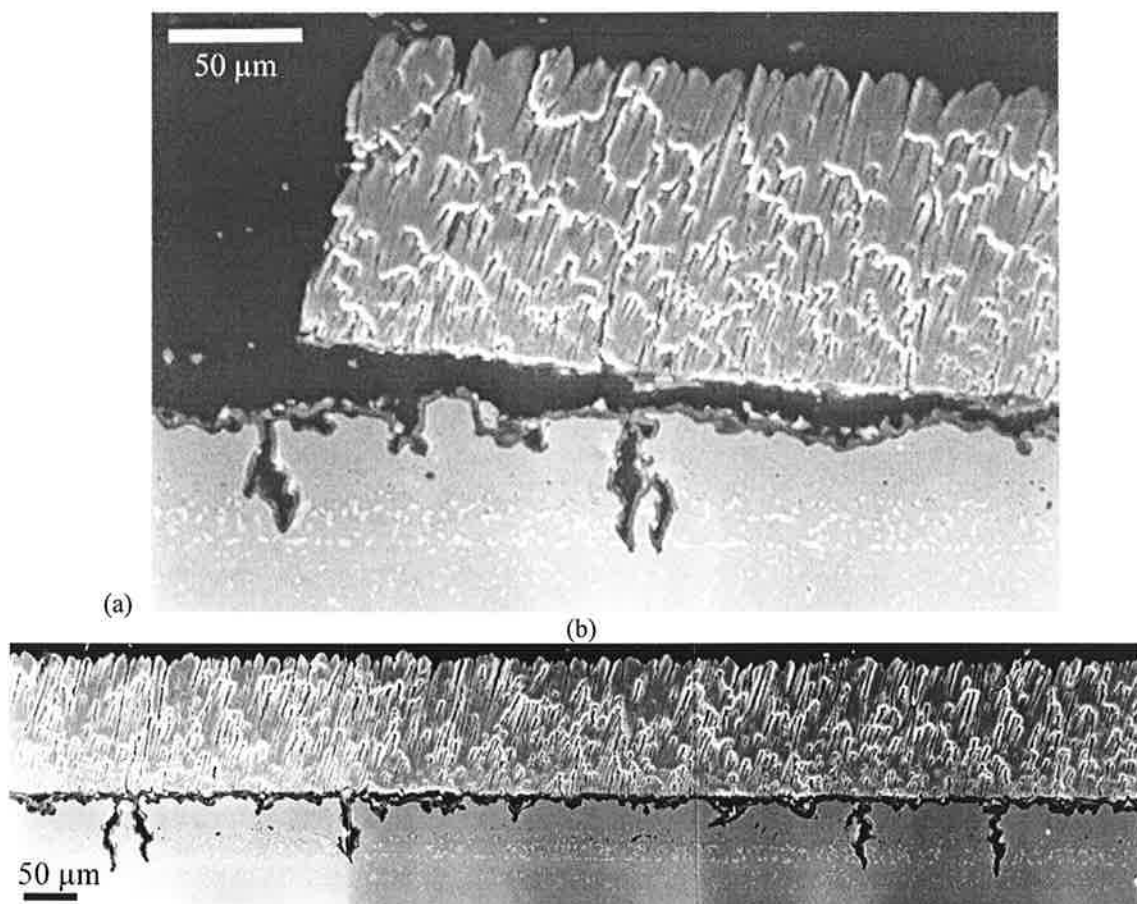


Figure IV.30 : éprouvette avec un substrat standard testée en fatigue anisotherme (cycle 1, 628 cycles) [Bickard1998]. (a): vue de la zone écaillée, (b) fissuration transverse.

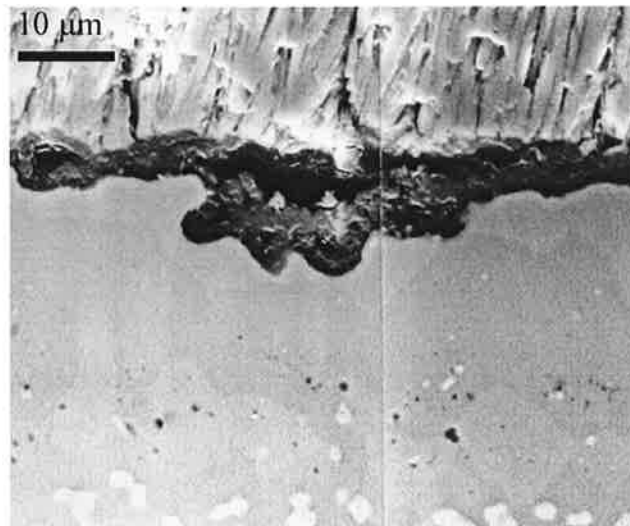


Figure IV.31 : éprouvette avec un substrat standard testée en fatigue anisotherme (cycle 1, 628 cycles) [Bickard1998], vue de pores dans la couche d'alumine.

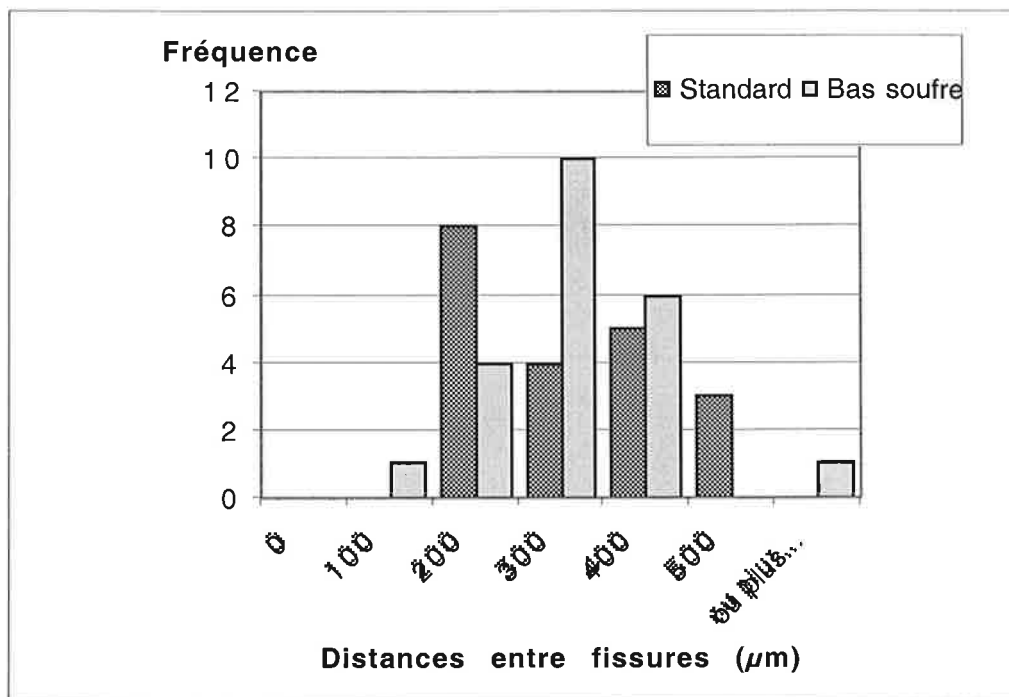


Figure IV.32: histogramme des distances inter-fissures, comparaison des éprouvettes standard et bas soufre testées selon le cycle, 628 cycles.

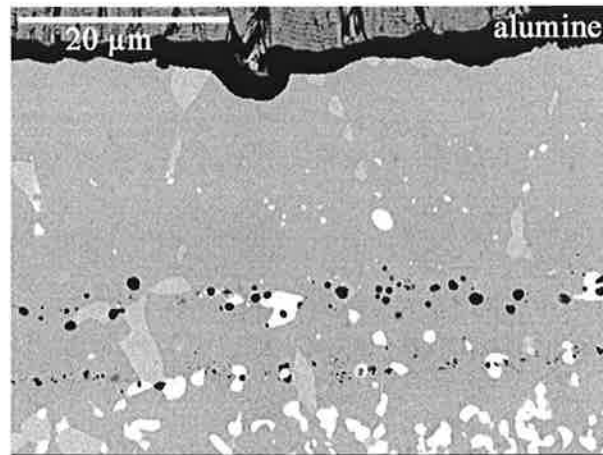


Figure IV.33 : observation en coupe de la sous-couche externe et d'une partie de la sous-couche interne, observation en microscopie à balayage, électrons rétrodiffusés, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta \varepsilon_{méc} = 0,56 \%$, cycle BTBA, $t_{1100^{\circ}C} = 32$ h.

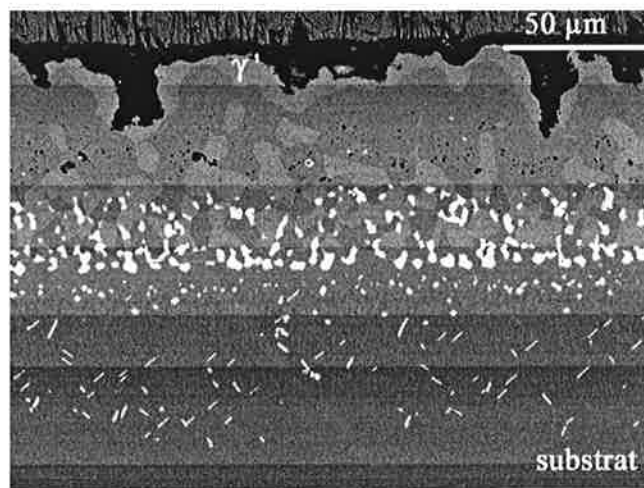
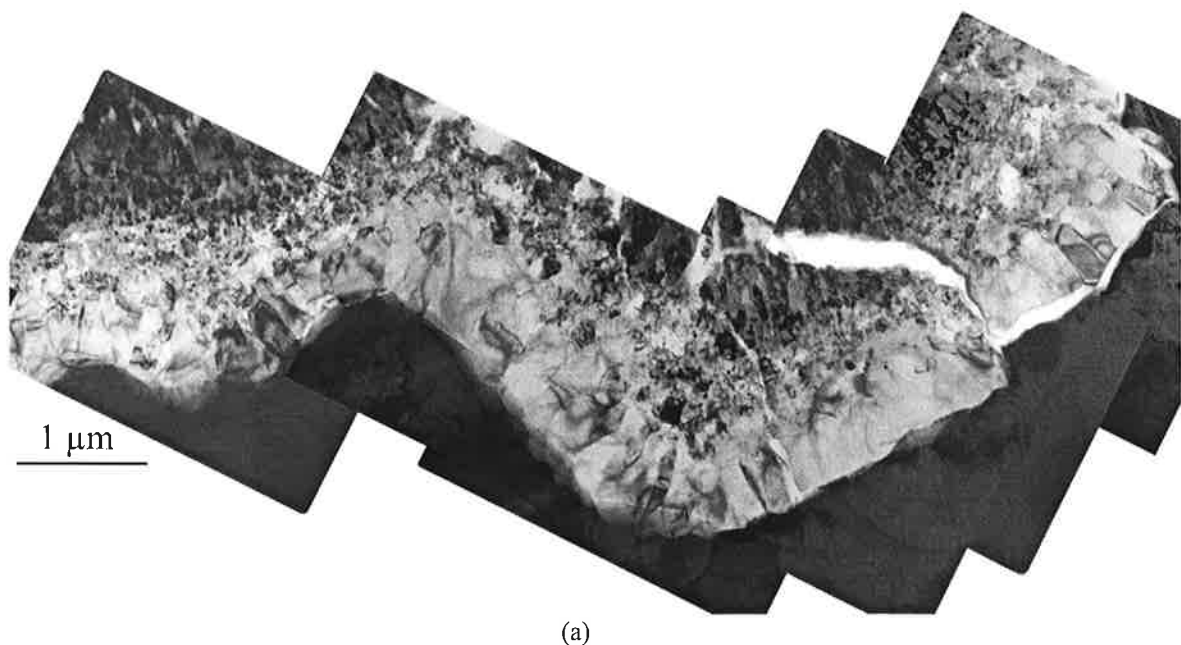
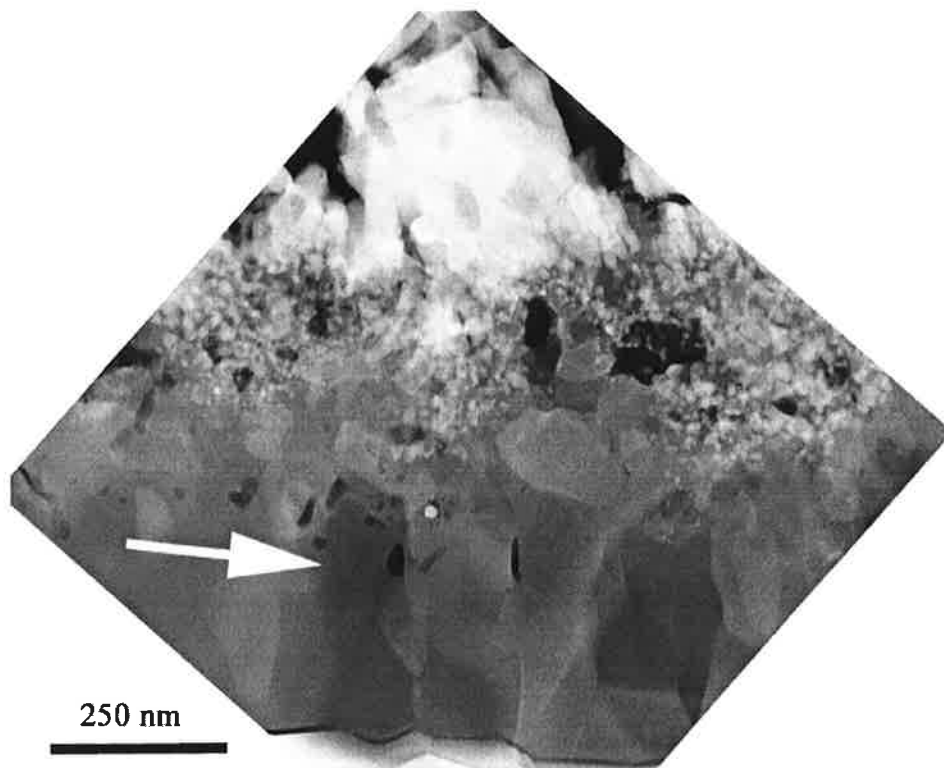
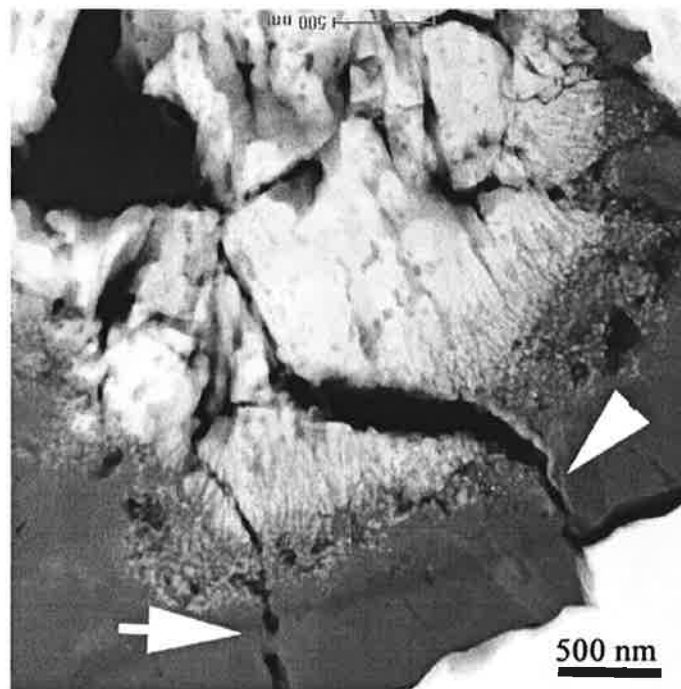


Figure IV.34: observation en coupe de la sous-couche et de la zone externe du substrat, observation en microscopie à balayage, électrons rétrodiffusés éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta \varepsilon_{méc} = 0,56 \%$, cycle BTBA, $t_{1100^{\circ}C} = 48$ h.





(b)



(c)

Figure IV.35 : observation en microscopie en transmission (a. champ clair, b. et c. HAADF, High Angled Annular Dark Field), lame mince préparée par FIB, éprouvette bas soufre testée en fatigue anisotherme, $\Delta \epsilon_{mec} = 0,56 \%$, cycle BTBA, $t_{1100^{\circ}C} = 8$ h.

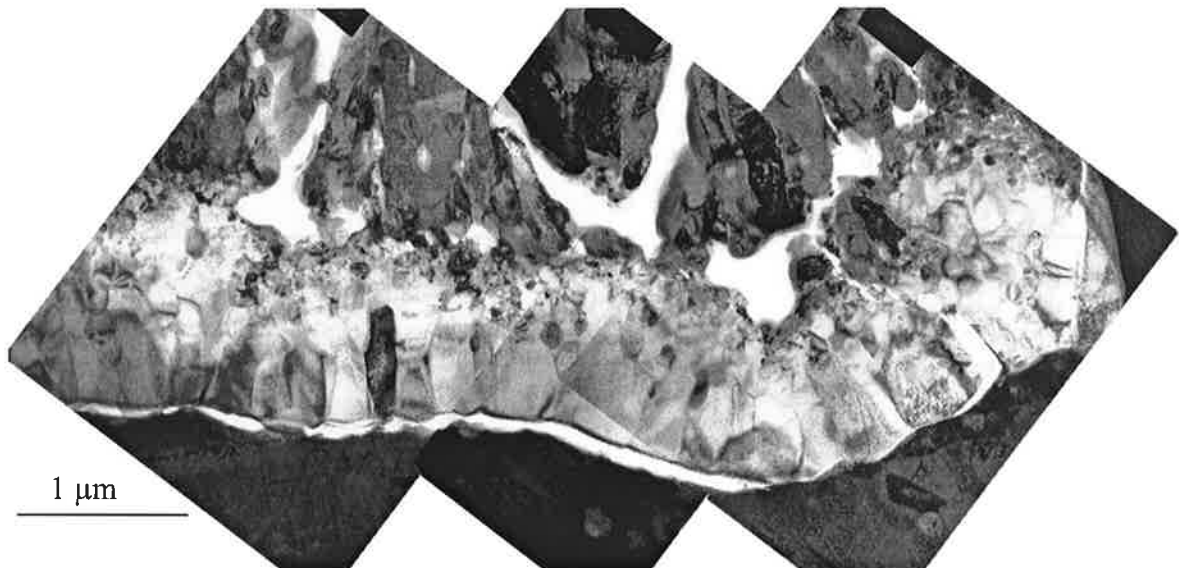


Figure IV.36 : observation en microscopie en transmission (champ clair), lame mince préparée par FIB, échantillon plan bas soufre oxydée en isotherme 8h à 1100°C.

CHAPITRE V

RESISTANCE A L'ECAILLAGE

La perte de la barrière thermique limite la durée de vie des pièces en service, puisque son rôle d'isolation thermique n'est alors plus assuré. C'est pourquoi, il est nécessaire d'étudier la résistance à l'écaillage du système barrière thermique et de mieux en comprendre les mécanismes.

Alors que les chapitres précédents décrivent les évolutions du matériau sous des sollicitations thermiques et / ou mécaniques, ce chapitre vise à déterminer leur conséquence sur la résistance à l'écaillage de la barrière thermique.

I. Protocole expérimental	135
1. Contexte	135
2. Campagne d'essais réalisée	137
II. Caractérisation de l'écaillage	140
1. Observation des faciès d'écaillage	140
2. Caractérisation fine de l'écaillage	141
III. Discussion	143
1. Effet du temps de pré-oxydation	143
2. Influence du taux de soufre	146
3. Influence de la géométrie de l'échantillon	148
4. Influence de la nature de la pré-oxydation	151
IV. Conclusion	153

I. Protocole expérimental

Le principe des essais a été donné dans le chapitre I. Nous rappellerons brièvement qu'il s'agit d'un essai en deux étapes consistant en une pré-oxydation à haute température suivie d'un essai de compression à température ambiante (CLP).

1. Contexte

Dans la littérature, de nombreux auteurs proposent des méthodes visant à déterminer la résistance interfaciale et plus particulièrement dans le cas de couches d'oxydes. Hou [Hou1994] et Schütze [Schütze2001] passent en revue ces différentes méthodes. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

- les techniques de mise en œuvre aisée mais ne permettant pas une mesure de la résistance de l'interface, utilisées pour la comparaison entre différents systèmes ,
- et les techniques permettant de mesurer l'énergie de rupture de l'interface.

Parmi les premières se trouvent les essais d'arrachement, les essais de rayure (scratch tests) et la micro-indentation.

Parmi les secondes, nous citerons :

- l'écaillage spontané au cours du refroidissement. L'énergie de rupture est estimée avec une prise en compte du flambage qui précède l'écaillage. Cependant, les hypothèses simplificatrices utilisées ne permettent de définir qu'une valeur approchée.
- les techniques d'écaillage par choc laser ou plus généralement par choc d'ondes, qui donnent de bons résultats mais sont délicates à mettre en œuvre.
- l'essai de flexion et l'essai de double-cantilever beam, qui sont limités par la nécessité de fixer l'éprouvette à tester avec une colle.

L'essai d'écaillage, qui fait l'objet de ce chapitre, a le même objectif que les essais cités ci-dessus puisqu'il permet de tester la résistance interfaciale de la barrière thermique. Dans la littérature, seul Wright [Wright1998] réalise des essais comparables.

Par comparaison avec les autres méthodes, nous remarquerons que l'essai de compression est un essai mécanique sur structure. Les avantages et les inconvénients de cette technique seront évoqués en fin de ce chapitre.

L'étude présentée dans ce chapitre s'inscrit dans la suite de travaux réalisés au Centre des Matériaux [Bickard 1998]. Les essais réalisés dans cette étude sont reportés dans le tableau V.1.

Durée de la pré-oxydation à 1100°C (h)	Température au cours de l'essai de traction (°C)	Déformation maximale du capteur (%)
0	25	1,5
0	650	1,5
4	25	0,57
8	25	0,57
15	25	0,57

Tableau V.1 : essais d'écaillage en traction réalisés par Bickard [Bickard1998] (éprouvettes standard, pré-oxydation isotherme, géométrie AG2C).

Il est à noter que les essais ont été réalisés uniquement sur des éprouvettes de géométrie AG2C. Les traitements de préoxydation sont des oxydations isothermes et les éprouvettes sont sollicitées en traction. Cette étude prospective visait à établir la faisabilité des essais d'écaillage, à savoir :

- obtenir un écaillage localisé dans la section utile de l'éprouvette,
- distinguer les phases successives de délaminage et d'écaillage,
- valider la nouvelle géométrie développée (AG2C),
- prouver la faisabilité d'essais en température (réalisation d'un essai à la température de 650 °C).

Une déformation en traction identique a été appliquée à des éprouvettes pré-oxydées respectivement 4h, 8h et 15h. Suite aux essais, des coupes polies ont permis de caractériser et de quantifier l'endommagement du matériau. Les paramètres considérés sont :

- l'aire de la surface écaillée,
- les décohésions à l'interface entre l'alumine et la sous-couche.

Ces mesures ont permis de proposer un modèle de croissance de l'écaillage et de calculer l'énergie de rupture interfaciale en fonction du temps de pré-oxydation.

Les éprouvettes AG2C ont montré aussi leur intérêt dans l'analyse des effets de géométrie sur la cinétique d'oxydation et, notamment, l'effet des rayons de courbure concaves et convexes.

Les résultats obtenus ont permis de valider la procédure expérimentale en tant qu'outil d'analyse de la résistance au délaminage et à l'écaillage. Cependant, des fissures transverses ont été observées dans la sous-couche suite aux essais de traction. Elles sont dues au comportement fragile de la sous-couche aux basses températures. Plusieurs modes d'endommagement sont alors déclenchés et la formation de fissures interfère avec les phénomènes de délaminage ou d'écaillage. Pour y parer, il a été décidé de procéder pour les essais d'écaillage de cette étude à des essais de compression plutôt qu'à des essais de traction.

2. Campagne d'essais réalisée

Les différentes conditions de pré-oxydation et de géométries d'échantillons utilisées sont présentées dans le chapitre I. Rappelons que la pré-oxydation consiste en:

- un traitement d'oxydation isotherme (à 1100°C),
- un essai d'oxydation cyclique (cycles d'1 h à 1100°C),
- un essai de fatigue anisotherme (amplitude de déformation mécanique 0,56 % et 0,75 %).

Les différentes éprouvettes testées sont de géométrie:

- AG2C ou "diabolo",
- cylindrique Ø6,
- cylindrique Ø8,
- tubulaire (Ø ext = 11 et Ø int = 9).

Deux substrats ont été étudiés: l'AM1 standard et l'AM1 bas soufre.

L'expérience montre que le stade du délaminage ne peut pas être distingué du stade de l'écaillage avec les moyens utilisés. L'essai est donc arrêté quand un écaillage est visible à l'œil nu. Pour chaque essai, nous relevons la déformation pour laquelle l'écaillage s'est produit. Nous la noterons déformation à l'écaillage.

La déformation étant mesurée par un extensomètre situé sur la section centrale, elle correspond à la déformation intégrée sur la portion d'éprouvette située entre les points de contact de l'extensomètre.

Dans le cas d'une éprouvette cylindrique, la déformation étant homogène sur toute la longueur utile, elle est égale à la déformation lue par le capteur. Dans le cas des éprouvettes AG2C, la déformation maximale (en section centrale) est supérieure à la déformation lue. Un calcul de la déformation maximale réelle a été réalisé par Flouriot [Flouriot2001]. La méthode de calcul et les résultats obtenus sont reportés en annexe III.

Les essais réalisés et les valeurs de déformation à l'écaillage sont reportés dans le tableau V.2. Les essais réalisés par Snecma Moteurs sont listés dans le tableau V.3. Les échantillons utilisés pour ces derniers sont uniquement des éprouvettes cylindriques Ø 8 avec un substrat d'AM1 bas soufre. Lors de cette campagne d'essais, 4 ou 5 essais ont été réalisés pour chaque temps de pré-oxydation, ce qui nous permet de discuter de la dispersion des résultats.

Dans les tableaux V.2 et V.3, un des paramètres reportés est le temps équivalent à 1100°C, qui permet de comparer les différentes pré-oxydations.

Pour les oxydations isothermes, le temps à 1100°C est l'intervalle compris entre le moment où l'échantillon est introduit dans le four et celui où le four est coupé. Cela revient à dire que la période de chauffage est incluse dans le temps à 1100°C, par contre, le refroidissement est totalement exclu du temps considéré. Ce dernier choix est justifié aisément par la vitesse de refroidissement relativement importante lors de l'arrêt du four au regard des temps d'oxydation considérés. En ce qui concerne la première hypothèse, ce choix se justifie aussi par la rapidité de la mise en température de l'échantillon au regard du temps d'oxydation.

Pour les oxydations cycliques (tableau V.3) réalisées à Snecma Moteurs, le temps équivalent à 1100°C a été calculé selon la méthode décrite dans le chapitre IV.

Concernant les essais de fatigue anisotherme, le calcul a été présenté dans le chapitre IV et montre que le temps équivalent est déduit d'une moyenne entre un temps minimum et un temps maximum. Le temps minimum comprend uniquement les temps de maintien de chaque cycle de fatigue anisotherme. Le temps maximum tient compte des cycles de stabilisation et considère une partie du temps où l'échantillon est à une température inférieure à 1100°C, mais suffisamment élevée pour produire des phénomènes d'oxydation.

Matériau	Nom échantillon	Type de préoxydation	Géométrie de l'éprouvette	Temps équivalent à 1100°C (h)	Déformation du capteur (%)	Déformation maximale calculée
STANDARD	X5821H	isotherme	AG2C	4	- 1 %	-1,21 %
	X5821D	isotherme	AG2C	4	- 1 %	-1,21 %
	X5760D	isotherme	AG2C	8	- 0,6 %	-0,74 %
	X5760E	isotherme	AG2C	8	- 0,61 %	-0,69 %
	X5821J	isotherme	AG2C	8	- 0,7 %	-0,82 %
	X5760A	isotherme	AG2C	15	- 0,65 %	-0,75 %
	X5820D	isotherme	cyl. Ø 6	4	- 0,92 %	/
	X5820E	isotherme	cyl. Ø 6	4	- 0,98 %	/
	X5820F	isotherme	cyl. Ø 6	8	- 0,9 %	/
	X5820H	isotherme	cyl. Ø 6	8	- 0,85 %	/
BAS SOUFRE	X5950H	isotherme	AG2C	8	- 0,7 %	-0,8 %
	X5950B	isotherme	AG2C	8	- 1,2 %	-1,58 %
	X5947D	isotherme	AG2C	32	- 0,69 %	-0,84 %
	X5946F	isotherme	AG2C	64	- 0,55 %	-0,62 %
	X5948D	isotherme	AG2C	100	écaillage pendant TT	/
	X5945H	isotherme	cyl. Ø 6	8	- 0,92 %	/
	X5945B	isotherme	cyl. Ø 6	32	- 0,4 %	/
	X5950J	FMT 0,75 %	tubulaire	7	- 0,6 %	/
	X5950A	FMT 0,56 %	tubulaire	16	- 0,5 %	/
	X5948E	FMT 0,56 %	tubulaire	27	- 0,45 %	/

Tableau V.2 : résultats des essais d'écaillage.

<i>Matériau</i>	<i>Nom échantillon</i>	<i>Type de préoxydation</i>	<i>Temps équivalent à 1100°C (h)</i>	<i>Déformation du capteur (%)</i>	<i>Remarque</i>
BAS SOUFRE	84E1	Non pré-oxydée	0	-0.901 %	
	84E2	Non pré-oxydée	0	-0.771 %	
	84F1	Non pré-oxydée	0	-0.901 %	
	84F2	Non pré-oxydée	0	-0.771 %	
	83B1	isotherme	32	/	Éprouvettes écaillées après le vieillissement
	83B2	isotherme	32	/	
	83C1	isotherme	32	/	
	83C2	isotherme	32	/	
	83D1	isotherme	32	/	
	83D2	isotherme	64	/	Écaillée après pré-oxydation
	83E1	isotherme	64	-0.291 %	
	83E2	isotherme	64	-0.304 %	
	83F1	isotherme	64	-0.290 %	
	83F2	isotherme	64	-0.547 %	
	83A2	cyclique	8.4	-1.005 %	
	84C1	cyclique	8.4	-0.641 %	
	84C2	cyclique	8.4	-0.701 %	
	84D1	cyclique	8.4	-0.900 %	
	84D2	cyclique	8.4	-0.900 %	
	83A1	cyclique	31.5	-0.695 %	
	83H1	cyclique	31.5	-0.702 %	
	83H2	cyclique	31.5	-0.791 %	
	84A1	cyclique	31.5	-1.005 %	
	84A2	cyclique	31.5	-0.800 %	

Tableau V.3 : résultats des essais d'écaillage réalisés par Snecma Moteurs.

Le schéma de la figure V.1 récapitule les conditions d'essais testées. Il permet de dégager les éléments de comparaison dont nous disposons pour analyser les résultats.

Nous remarquons que l'échelle de temps explorée n'est pas identique suivant le matériau étudié. Dans le cas du matériau standard, l'étude est limitée à des durées de 15h. Pour le matériau bas soufre, l'échelle des temps est portée jusqu'à une centaine d'heure.

La variété des géométries et des conditions de pré-oxydations rend parfois difficile une comparaison directe des résultats.

Cependant, ce diagramme montre que les résultats des essais et des observations vont permettre d'analyser l'influence des paramètres suivants :

- la durée de pré-oxydation,
- le taux de soufre (comparaison entre le substrat standard et le substrat bas soufre),
- l'influence de la géométrie de l'échantillon, c'est-à-dire l'influence du rayon de courbure ($\emptyset 6$, $\emptyset 8$ et $\emptyset 11$) et l'influence d'un rayon de courbure inverse (cas des éprouvettes AG2C),
- la nature de la pré-oxydation, c'est-à-dire l'influence d'une sollicitation thermique cyclique (oxydation cyclique) ou l'influence de sollicitations thermomécaniques au cours de la pré-oxydation (FMT).

II. Caractérisation de l'écaillage

Les essais de compression réalisés sont tous menés jusqu'à la détection de l'écaillage du revêtement. Dès l'instant où l'écaillage est détecté, l'essai est interrompu. Lors de la réalisation de ces essais, nous avons constaté que l'écaillage se produit soit pendant l'application d'un incrément de déformation, soit entre deux incréments c'est-à-dire à déformation constante. Il paraît difficile de limiter l'essai au stade du délaminage sans autre moyen de détection (émission acoustique, etc...) qu'une détection visuelle. De la même façon, il n'est pas possible de contrôler l'étendue de l'écaillage. Quelle que soit la déformation pour laquelle il se déclenche, l'écaillage est immédiatement suivi de l'extension de la zone écaillée.

Dans cette partie, nous allons présenter le protocole utilisé pour l'observation des éprouvettes suite à l'écaillage et donner une description aussi précise que possible de la nature de l'écaillage. Nous allons voir que l'endommagement observable à l'œil nu s'accompagne d'autres formes d'endommagement détectables à différentes échelles.

Tout d'abord, il convient de définir les différents stades de l'écaillage et le vocabulaire associé. Ce que nous appellerons écaillage consiste en la perte du revêtement céramique qui conduit à la mise à nu du matériau. Une partie du revêtement céramique est alors détachée de l'éprouvette et est sous forme d'écailles de dimensions variables. Le délaminage est un stade moins avancé dans l'endommagement. Il n'est détectable que sur des coupes polies. Dans ce cas, la rupture de la liaison entre la zircone et la sous-couche entraîne la création d'un espace entre ces dernières. En surface, soit on ne distingue rien si l'espace créé entre la sous-couche et la zircone est micrométrique soit on distingue un soulèvement de la céramique s'il y a eu flambage de la couche. Cependant, dans le cas du délaminage, la perte d'adhérence ne s'accompagne pas du décollement d'écailles de céramiques.

1. Observation des faciès d'écaillage

Les différents faciès observés sont classés en trois catégories :

- Faciès de type 1 : Il y a un délaminage du revêtement suivi d'un flambage de la zone délaminée, le soulèvement du revêtement est détectable à l'œil nu (figure V.2). Toutefois, la sous-couche n'est pas mise à nu. La surface de l'éprouvette est entièrement recouverte du revêtement.

- Faciès de type 2 : Le stade de l'écaillage est atteint, il est localisé. La zone non écaillée présente peu ou pas d'endommagement visible à l'œil nu (figure V.3).

- Faciès de type 3 : Contrairement au cas précédent, la zone écaillée est relativement étendue et une grande proportion de la surface de l'éprouvette présente de l'endommagement. Ce dernier se traduit par la présence de fissuration transverse et de délaminage macroscopique. Suite à l'écaillage, d'autres fragments du revêtement sont susceptibles de se détacher au cours des manipulations révélant sa faible tenue (figure V.4).

Nous ajouterons que :

- Le flambage de la couche céramique précède l'écaillage et est souvent localisé le long d'une section de l'éprouvette. Toutefois, il suit parfois une de ses génératrices (figure V.5).

- La zone flambée est le plus souvent parcourue de fissures, qui sont parallèles à l'axe de sollicitation et réparties de part et d'autre de la zone écaillée (figure V.6.a).

- L'écaillage est, sauf exception, localisé dans la partie utile de l'éprouvette et, plus précisément, au centre dans le cas des éprouvettes AG2C (zone à déformation mécanique maximale) (figure V.6.b).

- Le délaminage sans flambage de la couche céramique n'est observable que sur des coupes polies. La présence de résine dans l'espace formé entre la céramique et la sous-couche permet de confirmer que le délaminage n'est pas un artefact de préparation (figure V.7).

Une analyse morphologique de la zone écaillée sera proposée dans le chapitre VI. Cette analyse montre que les faciès d'écaillage ont des formes variées qui dépendent, notamment, de l'étendue de l'écaillage et de la géométrie de l'éprouvette. De plus, comme l'écaillage fait intervenir un mécanisme de flambage, il traduit des instabilités élastiques dont la nature exacte modifie le comportement.

2. Caractérisation fine de l'écaillage

Après l'écaillage, la surface de l'éprouvette est examinée à plusieurs échelles d'observation, chacune fournissant des informations complémentaires.

Ainsi, à l'œil nu, nous observons la zone écaillée. La taille de la zone écaillée a été mesurée, le détail de ces mesures est donné en annexe I. Cette mesure comprend la partie de l'éprouvette mise à nu mais aussi la zone du revêtement macroscopiquement flambée pour laquelle le revêtement n'est plus solidaire de l'éprouvette. Selon les conditions d'essai, elle peut couvrir une zone très localisée en section centrale ou alors elle occupe pratiquement la totalité de la surface de l'éprouvette.

A une échelle plus fine (MEB, x 500), nous constatons sur la surface de la zone écaillée deux contrastes différents en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés (figure V.8) :

- des zones de contraste foncé correspondant à la présence d'alumine à la surface de l'éprouvette,

- des zones de contraste clair révélant la surface de la sous-couche.

Les schémas de la figure V.9 représentent les différentes localisations possibles du délaminage et permettent de les relier aux observations en surface (image 3). Le trajet, de la gauche vers la droite, suivi par le délaminage sur l'image 2 commence dans la couche d'alumine puis à l'interface alumine / sous-couche et enfin dans la zircone. Le

délaminage peut aussi se localiser à l'interface alumine / zircone. Nous pouvons en déduire que :

- Quand il reste de l'alumine à la surface de l'éprouvette, la décohésion était localisée dans la zircone ou à l'interface entre la zircone et l'alumine ou dans la couche d'alumine.
- Dans les autres cas, la décohésion est située à l'interface entre la sous-couche et l'alumine.

Pour toutes les éprouvettes testées, nous pouvons quantifier la fraction de décohésion qui se produit à l'interface entre l'oxyde et le métal. Cette mesure permet de définir quelle interface ou quelle zone est la plus sujette aux décohésions.

A cette même échelle, la distance délaminée a été mesurée dans plusieurs directions (parallèle et normale à l'axe de sollicitation). Le détail de la méthode et les résultats sont donnés en annexe I.

Des exemples de ces mesures sont données sur les figures V.7 et V.10.

A une échelle d'observation encore plus fine (MEB, environ $\times 3000$), l'examen des zones où la décohésion a lieu à l'interface oxyde / métal révèle deux sortes de faciès (figure 11):

- Certaines zones révèlent l'empreinte des grains d'alumine, ce qui signifie qu'à cet endroit, avant l'écaillage, il y avait bien contact entre l'alumine et la sous-couche.
- Certaines zones ne révèlent pas l'empreinte des grains d'alumine. Dans ce cas, la surface de la sous-couche est lisse ou présente des "marches". A ces endroits, il n'y avait plus contact entre l'alumine et la sous-couche. L'ancienne interface oxyde / métal est devenue une surface métallique libre, qui s'est réarrangée à haute température, les empreintes des grains d'alumine ayant disparu. D'une interface initialement adhérente à l'état brut de dépôt, le traitement à haute température provoque la formation de zones non adhérentes (pores) adjacentes à des zones restées adhérentes (empreintes des grains d'alumine).

L'examen de la surface de la sous-couche mise à nu par l'écaillage permet de mesurer plusieurs paramètres concernant la porosité à l'interface oxyde / métal. La méthode utilisée est décrite en annexe I. Une analyse fine de cette échelle d'observation et de ses liens avec les autres échelles sera présentée dans le chapitre VI.

Nous noterons simplement que la notion de pore est définie par la résolution liée à la technique d'observation (observation en surface en microscopie à balayage). Un pore est formé dès que deux surfaces libres sont créées à une interface. Cependant, la méthode d'observation utilisée ne permet pas de détecter tous les pores. Dans notre cas, si le pore a une taille inférieure à la taille de l'empreinte d'un grain, il ne sera pas détecté. Cette limite correspond à une dimension comprise entre un dixième de micron à quelques dixièmes de microns suivant les dimensions de l'empreinte et, donc, suivant les conditions d'essais.

Les résultats des paramètres décrits dans ce paragraphe sont reportés en annexe I.

III. Discussion

L'influence des conditions d'essais sur la résistance à l'écaillage des barrières thermiques sera discutée sur la base des résultats et des observations exposés ci-dessus. Nous allons, notamment, discuter l'influence des paramètres suivants :

- la durée de pré-oxydation,
- la teneur en soufre,
- la géométrie de l'échantillon,
- la nature de la pré-oxydation.

Pour chacun de ces paramètres, nous analyserons son effet sur :

- l'aire de la zone écaillée,
- la déformation à l'écaillage ($\epsilon_{éc.}$),
- la localisation du délaminage ($F_{dél.}$),
- le taux de porosité à l'interface oxyde / métal (F_s).

Des remarques seront aussi apportées sur d'autres paramètres morphologiques comme les faciès d'écaillage et les formes d'endommagements observées.

1. Effet du temps de pré-oxydation

Afin d'analyser l'effet de la durée de pré-oxydation, nous nous baserons sur les éprouvettes AG2C bas soufre pré-oxydées en oxydation isotherme (c'est-à-dire éprouvettes de géométrie AG2C avec un substrat d'AM1 à bas taux de soufre). C'est une campagne pour laquelle nous disposons de quatre durées de pré-oxydation : 8h, 32h, 64h et une centaine d'heures. Nous comparerons les résultats avec deux autres séries d'essais:

- éprouvettes AG2C matériau standard et pré-oxydées en isotherme,
- éprouvettes tubulaires matériau bas soufre et pré-oxydées en fatigue anisotherme.

La courbe d'écaillage présentée sur la figure V.12 concerne les essais avec une pré-oxydation isotherme pour le matériau bas soufre. Cette courbe montre que l'augmentation de la durée de pré-oxydation diminue notablement la déformation à l'écaillage (en valeur absolue) et, donc, la résistance à l'écaillage du matériau. Plus le temps de pré-oxydation est long, plus l'écaillage par compression se produit rapidement. La figure V.13 montre une tendance identique pour le matériau standard.

La figure V.14 présente la courbe d'écaillage pour les essais incluant une pré-oxydation cyclique. Quatre ou cinq éprouvettes ont été testées par temps de pré-oxydation, seuls les points correspondant aux valeurs maximales et minimales de déformations à l'écaillage sont représentés. Les résultats montrent que, contrairement à l'oxydation isotherme, l'oxydation cyclique ne modifie pas la résistance à l'écaillage de la barrière thermique.

Une pré-oxydation en fatigue anisotherme indique une légère diminution de la résistance à l'écaillage de la barrière thermique avec le temps (figure V.15). Toutefois,

seul un essai a été réalisé par temps de pré-oxydation et seuls deux temps de pré-oxydation ont été examinés. De plus, l'analyse doit tenir compte de l'existence probable d'une dispersion dont l'amplitude est indéterminée.

En effet, les essais réalisés par Snecma sur des éprouvettes cylindriques montrent une dispersion non négligeable. Dans ce cas, l'hypothèse de l'existence d'une dispersion pour les essais sur les éprouvettes tubulaires pré-oxydées en fatigue anisotherme est la plus probable. Ce point sera repris dans la partie discutant de l'influence de la géométrie de l'éprouvette.

La figure V.10 montre les images des éprouvettes bas soufre pré-oxydées respectivement 8h, 32h et 64h. Les micrographies du haut montrent une vue générale de la zone écaillée, les suivantes des images utilisées pour quantifier le pourcentage de délaminage à l'interface oxyde / métal, enfin, les dernières mettent en évidence la quantité et la taille des pores. Les valeurs respectives de chacun des paramètres sont indiquées à côté de la photo correspondante.

L'observation des faciès d'écaillage montre que l'aire de la zone écaillée augmente avec la durée de pré-oxydation. Pour l'éprouvette pré-oxydée 8h, la zone écaillée est une petite surface de la zone centrale (à déformation maximale). Autour de la zone écaillée, il n'y a pas de flambage ni de fissuration de la céramique. La zone écaillée de l'éprouvette pré-oxydée 32h occupe toute la section centrale et une zone visiblement délaminée et fissurée l'entoure. L'éprouvette pré-oxydée 64h est presque entièrement dépourvue de revêtement céramique. Dès l'instant où l'écaillage s'est produit, il s'est étendu à toute la surface de l'éprouvette.

Les observations réalisées sur des géométries d'éprouvettes différentes ou pour d'autres types de pré-oxydation confirment l'augmentation de la taille de la zone endommagée avec le temps de pré-oxydation.

La figure V.10 montre les images permettant de déterminer le pourcentage de délaminage à l'interface oxyde / métal. Les zones à contraste clair (en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés) représentent la surface de la sous-couche et montrent les endroits où la décohésion s'est produite à l'interface alumine / sous-couche (oxyde / métal). La proportion de décohésion à cette interface augmente avec le temps de pré-oxydation indiquant que cette interface devient la zone de décohésion préférentielle au détriment d'autres zones (dans la couche d'alumine, interface alumine / zircone, dans la zircone). Les fractions sont de :

- 0,35 pour l'éprouvette pré-oxydée 8h,
- 0,74 après 32 h,
- 0,96 après 64h.

Pour une fraction supérieure à 0,9, seuls des îlots d'alumine correspondants aux ondulations fortement tournées vers la sous-couche (concaves) sont restés adhérents à la sous-couche. Nous pouvons, alors, considérer qu'à l'exception des îlots, le délaminage se produit exclusivement à l'interface oxyde / métal.

Ces constatations indiquent que les différentes zones possibles de décohésion sont susceptibles de modifications au cours du traitement de pré-oxydation. Ces modifications ont pour conséquence de rendre une zone plus favorable au délaminage par rapport aux autres. C'est pourquoi le recours à des échelles d'observations

complémentaires est nécessaire pour comprendre les mécanismes à l'origine de l'écaillage.

La figure V.7 illustre les observations faites sur les éprouvettes AG2C du matériau standard pré-oxydées en conditions isothermes respectivement 4h et 8h. Les images du haut montrent une vue générale de la zone écaillée, elles sont suivies par des clichés illustrant le pourcentage de délaminage à l'interface oxyde / métal. Enfin, des coupes polies fournissent des informations complémentaires sur l'endommagement.

L'observation de la surface des éprouvettes montre, comme pour le matériau bas soufre, que l'aire de la zone écaillée est plus importante pour l'éprouvette pré-oxydée 8h que pour celle pré-oxydée 4h.

En effet, le faciès de l'éprouvette pré-oxydée 4h présente une zone écaillée localisée à une portion de la section centrale entourée d'une petite zone fissurée.

L'écaillage de l'éprouvette pré-oxydée 8h occupe presque la totalité de la section centrale. La zone fissurée et flambée est localisée de part et d'autre de la zone écaillée et est étendue à une portion non négligeable de la zone utile de l'éprouvette. La zone endommagée est répartie de façon symétrique autour de la section centrale. Les observations en coupe sur l'éprouvette pré-oxydée 8h révèlent que les génératrices partiellement écaillées sont entièrement délaminées contrairement à celles de l'éprouvette pré-oxydée 4h. Cette observation est à relier aux aires respectives des zones fissurées observées en surface.

Ainsi, nous constatons que lorsque la taille de la zone endommagée est importante, la décohésion se produit préférentiellement à l'interface oxyde / métal et les génératrices écaillées sont entièrement délaminées.

Le graphe de la figure V.16 montre l'évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal pour toutes les conditions d'essais. Nous constatons que quels que soient le type de pré-oxydation, le matériau et la géométrie, la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal augmente avec le temps de pré-oxydation.

Nous avons aussi suivi l'évolution de la *fraction surfacique de pores* en fonction du temps de pré-oxydation. Rappelons que ce paramètre permet de déterminer la part d'interface oxyde / métal rendue non adhérente suite au traitement à haute température.

Dans le cas des éprouvettes AG2C du matériau bas soufre et pré-oxydées en condition isotherme, la fraction linéique de pores passe de 0,1 pour l'éprouvette pré-oxydée 8h à 0,52 pour celle pré-oxydée 64h. Une fraction linéique de pores de 0,52 signifie que plus de la moitié de l'interface alumine / sous-couche n'est pas adhérente. La proportion d'interface non adhérente entre l'alumine et la sous-couche augmente avec le temps de pré-oxydation. La quantification réalisée sur l'éprouvette pré-oxydée une centaine d'heure et écaillée lors du traitement d'oxydation indique une fraction linéique de pores de 0,6 soit une valeur peu différente de celle de l'éprouvette pré-oxydée 64h. Malgré une durée de traitement de presque 50h, la proportion d'interface occupée par des pores a peu augmenté.

Dans le cas des éprouvettes pré-oxydées en oxydation cyclique, nous avons constaté auparavant que l'oxydation cyclique ne diminuait pas la résistance à l'écaillage. Par contre, le pourcentage de délaminage à l'interface oxyde / métal suit la même tendance que celle des éprouvettes pré-oxydées en isotherme, signifiant que l'interface oxyde / métal est altérée par le traitement à haute température par rapport aux autres localisations possibles. Pourtant, la résistance à l'écaillage, exprimée par la déformation

à l'écaillage, n'est pas dégradée. L'influence de la nature de la pré-oxydation sur la tenue à l'écaillage sera discutée ultérieurement (chapitre VI).

Le temps de pré-oxydation a une influence manifeste sur l'endommagement. Des observations reportées précédemment, nous pouvons conclure que l'augmentation du temps de pré-oxydation entraîne pour toutes les conditions d'essai :

- Une augmentation de la surface de l'éprouvette affectée par l'écaillage (fissuration, délaminage).*
- Une augmentation de l'aire de la zone écaillée.*
- Une augmentation de la proportion de délaminage à l'interface oxyde / métal.*
- Une augmentation du taux de pores à l'interface oxyde / métal.*

De plus, pour les pré-oxydations isothermes et de type fatigue anisotherme, l'augmentation de la durée de pré-oxydation a pour conséquence une diminution de la résistance à l'écaillage.

Ce dernier point n'est pas vérifié pour les pré-oxydations en oxydation cyclique pour lesquelles il est constaté une résistance à l'écaillage constante quelle que soit la durée de pré-oxydation.

Les différentes échelles d'observations sont nécessaires pour caractériser l'écaillage. Nous avons montré l'intérêt d'associer les observations de la surface de l'éprouvette et des observations en coupe pour la compréhension. Cependant, pour plus de cohérence dans la quantification, toutes les mesures ont été réalisées à partir des observations en surface.

La validité des tendances est restreinte par le nombre d'échantillons testés par conditions d'essai. C'est pourquoi, dans certains cas, il est difficile de dégager une tendance nette.

Enfin, nous pouvons remarquer que l'échelle des temps considérée n'est pas la même entre le matériau standard (de 4h à 15h) et le matériau bas soufre (de 8h à une centaine d'heures). Les tendances sont donc qualitativement identiques mais les cinétiques des phénomènes considérés vont dépendre d'autres variables comme le taux de soufre, la nature de la géométrie et du traitement de pré-oxydation. Ce sont ces paramètres que nous allons maintenant discuter.

2. Influence du taux de soufre

Pour analyser l'effet du taux de soufre, nous allons comparer les résultats obtenus pour une pré-oxydation isotherme sur les géométries AG2C et cylindriques Ø 6 à substrat standard et à substrat bas soufre.

Si l'on reporte sur une courbe d'écaillage les points concernant les matériaux standard et bas soufre pour des géométries et des conditions de pré-oxydation équivalentes, nous constatons un effet manifeste du taux de soufre sur la résistance à l'écaillage. Il se traduit par une meilleure résistance à l'écaillage des éprouvettes bas soufre par rapport aux éprouvettes standard (figure V.17 et figure V.18).

L'influence du taux de soufre sur la résistance à l'écaillage est plus évident pour les éprouvettes AG2C que pour les éprouvettes cylindriques, pour lesquelles l'effet d'échelle lié à la géométrie prédomine.

Bien que les faciès d'écaillage aient les mêmes caractéristiques pour les deux matériaux, à temps équivalent l'aire de la zone écaillée est plus importante pour le matériau standard que pour le matériau bas soufre (images sur les figures V.7 et V10 et graphe sur la figure V.20).

Les courbes respectives d'évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal des deux matériaux sont reportées sur la figure V.19. Pour une même durée de pré-oxydation, le pourcentage de décohésion à l'interface oxyde / métal est plus important pour le matériau standard que pour le matériau bas soufre. Dès 8 h de pré-oxydation, le délaminage est situé en totalité à l'interface alumine / sous-couche pour le matériau standard alors que ce n'est le cas que pour 64 h de pré-oxydation pour le matériau bas soufre.

Pour l'analyse de l'évolution de la porosité à l'interface oxyde / métal, les mesures effectuées par Bickard [Bickard1998] ont été ajoutées à celles qui sont réalisées dans cette étude (Annexe I). Ces dernières sont des fractions surfaciques et ont été réalisées sur des surfaces, celles de Bickard [Bickard1998] ont été réalisées sur des coupes et concernent une fraction linéique. L'ensemble des points est reporté sur le graphe de la figure V.21.

Pour le matériau standard, la fraction linéique de pores augmente linéairement en fonction du temps de pré-oxydation. Dans le cas du matériau bas soufre, la fraction surfacique de pores augmente elle aussi linéairement mais selon une droite de plus faible pente. Seules deux fractions surfaciques de pores ont été mesurées sur des surfaces d'éprouvettes AG2C pour le matériau standard. La comparaison de ces deux points avec les résultats obtenus par Bickard est mitigée, puisque le point correspondant à 4h s'aligne sur la droite tandis que l'autre point est assez éloigné de la tendance. D'après les règles d'analyse d'image, lorsque les objets mesurés sont isotropes, la fraction surfacique est strictement équivalente à la fraction linéique. Le passage d'un type de mesure à l'autre ne devrait donc pas modifier les tendances. Toutefois, une différence supplémentaire réside dans le mode d'observation utilisé: sur des coupes [Bickard1998] et sur des surfaces [cette étude].

Les mesures en coupe sont réalisées sur une génératrice de l'éprouvette après l'essai d'écaillage. La fraction linéique de cavités mesurée sur les coupes est définie comme le rapport entre la longueur d'interface non adhérente et la longueur d'interface totale. Les mesures réalisées en surface sont basées sur l'identification des pores. Dans le premier cas, la longueur d'interface non-adhérente comprend les pores mais aussi, éventuellement, les zones délaminées, ce qui n'est pas le cas des mesures réalisées en surface. Cette remarque laisse supposer que les fractions linéiques mesurées sur des coupes pourraient être surestimées. Indépendamment de cette restriction dont l'importance n'est pas connue, la fraction de pores à l'interface oxyde / métal est supérieure pour le matériau standard par rapport au matériau bas soufre.

Une discussion plus approfondie de l'effet du taux de soufre sur la porosité à l'interface oxyde / métal est proposée dans le chapitre VI.

Des essais de résistance à l'écaillage ont été réalisés sur deux matériaux : un AM1 à taux de soufre standard (2 ppm) et un AM1 dit à bas taux de soufre (environ 0,2 ppm). L'écart entre ces deux concentrations peut sembler faible, il a pourtant des conséquences substantielles sur la tenue à l'écaillage et sur la localisation du

délaminage. Une interprétation de cet écart sera proposée dans le chapitre VI et sera reliée, notamment, à l'endommagement et à la résistance de l'interface oxyde / métal.

3. Influence de la géométrie de l'échantillon

Les différents échantillons utilisés pour les essais d'écaillage sont :

- les éprouvettes AG2C,
- les éprouvettes cylindriques Ø 6 et Ø 8,
- les éprouvettes tubulaires (Ø ext =11 et Ø int =9).

Les paramètres qui permettent de caractériser les différentes géométries sont les suivants :

- le rayon de courbure (de 6 mm à 18 mm),
- le rayon de courbure inverse (cas des éprouvettes AG2C par rapport aux éprouvettes cylindriques et tubulaires),
- l'effet d'échelle associé à la taille de la zone à déformation maximale (de quelques mm² à environ 1700 mm²).

Le tableau V.4 récapitule les valeurs de ces paramètres.

Géométrie	Rayon de courbure convexe	Rayon de courbure concave	Aire de la zone à déformation homogène* (mm ²)
AG2C	de 6 mm à 18 mm	OUI (r=22 mm)	quelques mm ²
Cylindre Ø 6	6 mm	NON	450
Cylindre Ø 8	8 mm	NON	600
Tubulaire	11 mm	NON	1730

Tableau V.4 : résultats des essais d'écaillage

Pour les éprouvettes cylindriques et tubulaires, l'aire de la zone à déformation maximale est calculée selon l'expression V.1 :

$$\text{aire} = 2\pi \times r \times l \quad (\text{V.1})$$

avec r = rayon convexe de l'éprouvette,

l = longueur utile.

Dans le cas de l'éprouvette AG2C, le rayon de courbure varie entre 6 mm dans la section centrale et 18 mm à l'extrémité de l'éprouvette. La taille de la zone à déformation maximale dépend de la discrétisation choisie. Par comparaison avec les autres géométries, nous considérerons simplement qu'elle est de l'ordre de quelques mm².

L'effet d'échelle sera considéré comme négligeable entre les éprouvettes cylindriques Ø 6 et Ø 8.

Pour analyser l'influence de la géométrie de l'éprouvette, nous nous intéresserons plus particulièrement aux essais avec une pré-oxydation isotherme car ils ont été réalisés sur des éprouvettes AG2C et sur des éprouvettes cylindriques. Le cas des éprouvettes

tubulaires sera traité indépendamment puisque leur utilisation a été réservée aux essais avec une pré-oxydation en fatigue anisotherme.

Dans un premier temps, nous ferons quelques remarques sur les faciès d'écaillage. L'un des arguments ayant motivé le développement de la géométrie AG2C est la création d'une éprouvette permettant de localiser la déformation maximale sur une zone très limitée. Ainsi, sur une génératrice, la déformation évolue, elle est maximale en son centre (rayon de courbure 6 mm) et diminue jusqu'au filetage. Cette géométrie favorise un écaillage limité à la zone centrale. En effet, les figures V.7 et V.10 montrent bien un écaillage strictement limité à la zone centrale lorsqu'il est peu étendu et partant de la zone centrale puis réparti symétriquement de part et d'autre lorsqu'il est plus étendu.

Lorsque l'essai d'écaillage est réalisé sur une géométrie cylindrique, la déformation imposée est homogène sur toute la zone utile. Cependant, le protocole d'essai a prouvé sa capacité à obtenir, dans ce cas-là aussi, un écaillage localisé (figure V.22).

Les essais effectués sur les éprouvettes tubulaires comprennent tous une pré-oxydation en fatigue anisotherme. Dans ce cas, les sollicitations sont homogènes dans une région centrale définie par la technique de chauffage. Les sollicitations ne sont pas homogènes sur toute la longueur utile mais dans une zone plus limitée. Suite à l'essai de compression, l'écaillage n'est considéré valable que s'il s'est amorcé dans cette zone. D'une manière générale, les images des faciès montrent un écaillage globalement plus étendu pour ces éprouvettes que pour les autres géométries (figure V.22).

L'allure du faciès d'écaillage est similaire pour toutes les géométries. La zone mise à nu est entourée ou non d'une zone fissurée et délaminée macroscopiquement. Les différentes géométries sont donc utilisables pour la réalisation des essais d'écaillage

Sur le graphe de la figure V.23 sont reportées les déformations à l'écaillage en fonction du temps pour le matériau bas soufre après une pré-oxydation isotherme et pour trois géométries : AG2C et cylindres Ø6 et Ø8.

Pour les éprouvettes cylindriques de diamètre Ø8, seuls les points correspondant aux valeurs maximales et minimales de déformation à l'écaillage sont indiqués.

Étant donné la géométrie des échantillons testés (AG2C et cylindriques), un effet d'échelle et l'effet du rayon de courbure inverse interviennent. L'effet d'échelle est lié à la dimension de la zone à déformation maximale, il est très important entre l'éprouvette AG2C et les éprouvettes cylindriques (tableau V.4). La conséquence est que la probabilité de rencontrer un défaut critique qui permet le déclenchement de l'écaillage est supérieure dans le cas des éprouvettes cylindriques. Selon ce critère, l'écaillage des éprouvettes cylindriques doit être plus prématuré que celui des éprouvettes AG2C.

Concernant l'effet du rayon de courbure inverse, Bickard [Bickard 1998] montre que cette géométrie est pénalisante pour plusieurs raisons : elle augmente le taux de porosité à l'interface oxyde / métal et modifie l'état de contrainte en augmentant les contraintes qui favorisent l'écaillage. De plus, la croissance de la couche d'oxyde est accélérée sur la géométrie AG2C, ce qui modifie l'état de contrainte. Pour ces raisons, la géométrie AG2C doit faciliter l'écaillage par rapport à la géométrie cylindrique.

Pour s'affranchir de la différence d'épaisseur de la couche d'oxyde, la déformation à l'écaillage est reportée en fonction de cette épaisseur sur le graphe de la figure V.24.

Ainsi, il y a une compétition entre l'effet d'échelle qui favorise l'écaillage des éprouvettes cylindriques et l'effet du rayon de courbure inverse qui favorise celui des éprouvettes AG2C. De plus, les populations de défauts et l'état de contrainte dépendent aussi du temps de pré-oxydation et de l'état initial.

Les graphes des figures V.23 et V.24 montrent que, dans le cas particulier du matériau bas soufre pour des temps de pré-oxydation compris entre 8 h et 64h, les éprouvettes cylindriques s'écaillent pour des déformations (en valeurs absolues) plus faibles que les éprouvettes AG2C. L'effet d'échelle semble prévaloir sur l'effet du rayon de courbure inverse.

Les graphes des figures V.25 et V.26 présentent les résultats obtenus à partir de deux géométries (AG2C et cylindre Ø 6) sur un substrat standard. Le temps de pré-oxydation est de 4h ou de 8h. Plusieurs essais sont reportés par condition expérimentale. La dispersion observée est moins importante que celle des essais Snecma Moteurs. Pour 4h de pré-oxydation, les éprouvettes cylindriques présentent une moins bonne résistance à l'écaillage que les éprouvettes AG2C. Au contraire, pour 8h de pré-oxydation, l'écaillage des éprouvettes AG2C est plus précoce que celui des éprouvettes cylindriques. Il peut en être conclu que, pour 4h de pré-oxydation, l'effet d'échelle prédomine, alors que, pour 8h de pré-oxydation, l'effet du rayon de courbure devient prépondérant. Des essais complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette tendance et pour éliminer la possibilité d'une dispersion importante pour les temps courts masquant les autres effets.

Les figures V.27 et V.28 présentent la localisation de l'écaillage pour les éprouvettes de matériau bas soufre pré-oxydées en oxydation isotherme. D'après cette courbe, la géométrie de l'échantillon n'a pas d'influence sur la localisation de l'écaillage. Cette constatation est cohérente avec l'effet d'échelle. En effet, si la probabilité d'avoir un défaut critique a des conséquences sur le déclenchement de l'écaillage, elle ne doit pas influencer sur sa localisation. Par contre, concernant l'effet du rayon de courbure inverse, l'absence de différence est plus surprenante. En effet, en modifiant l'état de contrainte et la cinétique d'endommagement du système barrière thermique, il serait fort probable que le rayon de courbure ait des conséquences sur la localisation du délaminage. Il peut en être déduit que ce ne sont pas les facteurs modifiés par le rayon de courbure inverse (état de contrainte et cinétique d'endommagement) qui influent sur la localisation de l'écaillage.

Les résultats concernant la localisation de l'écaillage pour le matériau standard sont reportés sur les graphes des figures V.29 et V.30. Le peu de points disponibles ne permet pas de conclure de façon indiscutable. Cependant, il apparaît, comme pour le matériau bas soufre, que la géométrie ne modifie pas la localisation de l'écaillage.

Nous n'avons pas suffisamment d'essais pour étudier l'influence de la géométrie sur le taux de porosité à l'interface oxyde / métal.

La diversité des géométries utilisées pour les essais d'écaillage permet d'analyser, principalement, deux paramètres : un effet d'échelle et l'influence d'un rayon de courbure inverse. Le protocole expérimental permet de juger de l'effet d'échelle puisque les essais sont réalisés sur des éprouvettes de surfaces très différentes (de quelques mm² à plus de 1500 mm²). Si cet effet est prépondérant, c'est-à-dire si les résultats dépendent uniquement de la surface de l'échantillon, alors l'écaillage et ses caractéristiques sont liés à la présence de défauts. Dans notre cas, l'effet d'échelle n'est pas le seul critère à considérer.

Concernant l'effet de l'ajout d'un rayon de courbure inverse, bien que l'hypothèse de son influence sur l'endommagement du système barrière thermique ait été vérifiée par Bickard [Bickard1998], nous n'avons pas confirmé ici son influence sur la résistance à l'écaillage.

Cette étude démontre que la géométrie de l'échantillon a des conséquences sur la résistance à l'écaillage. Elle n'a, cependant, pas la même importance selon le temps de pré-oxydation et le matériau considéré.

A l'inverse, la géométrie de l'échantillon semble ne pas avoir de conséquence sur la localisation de l'écaillage, confirmant de nouveau l'absence d'effet du rayon de courbure inverse.

Pour conclure, les essais disponibles confirment la validité des géométries d'éprouvettes choisies pour étudier la résistance à l'écaillage. Le choix de trois géométries suppose la comparaison de nombreux paramètres et confirme la complexité des essais d'écaillage.

4. Influence de la nature de la pré-oxydation

Trois types de pré-oxydations ont été testés :

- les pré-oxydations en oxydation isotherme (à 1100°C, refroidissement four coupé)
- les pré-oxydations en oxydation cyclique (cycle d'1 h à 1100°C)
- les pré-oxydations en fatigue anisotherme.

Leur comparaison permet de juger de l'influence de sollicitations thermiques cycliques (cas de l'oxydation cyclique) et de juger de l'effet de la superposition de sollicitations mécaniques imposées (cas de la fatigue anisotherme). Deux amplitudes de déformation sont testées pour les pré-oxydations en fatigue anisotherme et permettent d'en juger l'influence.

Pour des raisons de contraintes expérimentales, les pré-oxydations en fatigue anisotherme sont réalisées uniquement sur les éprouvettes tubulaires. Les pré-oxydations en oxydation cyclique sont quant à elles réalisées uniquement sur des éprouvettes cylindriques. Il n'est donc pas possible de se référer à une seule géométrie pour juger de l'influence du type de pré-oxydation. L'analyse devra donc tenir compte des conclusions données précédemment sur l'influence de la géométrie. Cependant, pour limiter ce problème, la comparaison portera sur les essais réalisés sur des éprouvettes cylindriques et tubulaires. Le substrat de ces éprouvettes est de l'AM1 à bas taux de soufre.

Suite à l'essai de compression et quel que soit le type de pré-oxydation, les faciès d'écaillage présentent les mêmes caractéristiques que les faciès décrits précédemment (figure V.31). Les caractéristiques du faciès ne dépendent pas de la nature de la pré-oxydation mais essentiellement de l'essai utilisé pour provoquer l'écaillage qui est, dans tous les cas, un essai de compression.

Le graphe de la figure V.32 présente les courbes d'écaillage pour les différentes pré-oxydations. Les seuls points qui se différencient clairement de la tendance générale sont ceux qui concernent la pré-oxydation en oxydation cyclique. L'information les concernant est d'autant plus riche que cinq essais ont été réalisés par durée de pré-

oxydation. Alors que pour les autres pré-oxydations, la résistance à l'écaillage diminue avec le temps de pré-oxydation, elle est constante pour les éprouvettes pré-oxydées en oxydation cyclique. Ce point a déjà été noté dans la partie concernant l'influence de la durée de pré-oxydation. L'écart entre les pré-oxydations isothermes et les pré-oxydations cycliques est d'autant plus marqué que la durée de pré-oxydation augmente. Pour des temps courts, la résistance à l'écaillage est du même ordre pour les pré-oxydations isothermes et cycliques.

Au contraire, une pré-oxydation en fatigue anisotherme altère la résistance à l'écaillage. Par comparaison avec une pré-oxydation isotherme, une pré-oxydation en fatigue anisotherme est encore plus préjudiciable. La courbe d'écaillage des pré-oxydations en fatigue anisotherme est, en effet, légèrement au-dessus de la courbe des pré-oxydations isothermes. Ce résultat nécessiterait d'être confirmé par des essais complémentaires et par une étude statistique afin de définir la dispersion des résultats.

La courbe de la figure V.33 permet de comparer la localisation de l'écaillage en fonction du type de pré-oxydation.

Une pré-oxydation cyclique ne modifie pas la localisation de l'écaillage par rapport à une pré-oxydation isotherme. Seul un essai en pré-oxydation cyclique diffère de la tendance générale. Il correspond à une éprouvette dont la résistance à l'écaillage est de -1 % au lieu d'une moyenne de -0,75 % pour les quatre autres essais. Cet écart est supérieur à la dispersion observée dans les autres cas. Les points correspondant à une pré-oxydation en fatigue anisotherme d'amplitude 0,56 % indiquent une localisation de l'écaillage différente. En effet, les résultats indiquent qu'une pré-oxydation en fatigue anisotherme favorise la localisation du délaminage dans d'autres zones que l'interface oxyde / métal. Le point concernant l'essai avec une amplitude de 0,75 % ne sort pas de la tendance des pré-oxydations isothermes et cycliques. Cependant, nous n'avons pas pu confirmer que la géométrie tubulaire se comporte comme la géométrie cylindrique et n'influence pas la localisation de l'écaillage puisque nous ne disposons pas d'essais en pré-oxydation isothermes sur celle-ci. Il est donc difficile de savoir si la différence constatée sur la localisation de l'écaillage est liée à la géométrie de l'éprouvette ou à la pré-oxydation en fatigue anisotherme.

La localisation de l'écaillage dépend des résistances respectives de chacun des emplacements possibles. Ainsi, la constatation d'une plus faible proportion de délaminage à l'interface oxyde / métal indique que soit la résistance initiale de cette interface est conservée soit qu'une pré-oxydation en fatigue anisotherme favorise l'endommagement d'un autre emplacement (dans la zircone, interface zircone / alumine ou dans l'alumine).

L'influence de la nature des sollicitations sur les mécanismes d'endommagement sera discutée dans le chapitre VI.

Les différentes pré-oxydations testées permettent de comparer l'influence sur l'écaillage de sollicitations thermiques cycliques et de l'ajout de sollicitations mécaniques imposées.

Les pré-oxydations ont tendance à ne pas dégrader la résistance à l'écaillage. Toutefois, la localisation de l'écaillage comme le taux de porosité à l'interface oxyde / métal évoluent avec le temps de pré-oxydation. Ainsi, au cours des traitements, l'interface oxyde / métal devient la localisation prépondérante pour le délaminage qui précède l'écaillage.

Concernant les pré-oxydations en fatigue anisotherme, nous constatons qu'il convient de traiter séparément la fatigue anisotherme avec une amplitude de déformation de 0,56 % et celle avec une amplitude de 0,75 %. La résistance à l'écaillage est très diminuée par ces pré-oxydations. Par contre, l'écaillage est localisé pour une grande partie à d'autres emplacements qu'à l'interface alumine / sous-couche. La pré-oxydation en fatigue anisotherme est donc au moins aussi endommageante, si ce n'est plus qu'une oxydation cyclique. Néanmoins, cet endommagement est différent pour l'amplitude de déformation de 0,56 % notamment. Ceci est en accord avec les observations fines de l'endommagement faites dans le chapitre précédent.

IV. Conclusion

Le protocole mis en place pour étudier la résistance à l'écaillage du revêtement céramique présente les avantages suivants :

- L'essai de compression montre son aptitude à caractériser la résistance interfaciale. Il constitue un moyen d'estimer et de comparer la résistance à l'écaillage de la barrière thermique pour différentes pré-oxydations, différentes géométries d'éprouvettes, et différents temps de pré-oxydation. Les courbes d'écaillage montrent aussi l'effet de la teneur en soufre sur la résistance à l'écaillage et l'importance de l'effet d'échelle sur la durée de vie à écaillage (comparaison des éprouvettes AG2C et cylindriques).
- Les observations consécutives aux essais permettent d'obtenir de nombreuses informations pour la compréhension de l'écaillage. Nous avons étudié, entre autres, la taille et l'aspect de la zone écaillée, la localisation du délaminage, la porosité à l'interface alumine / sous-couche, la présence ou non de délaminage à l'interface oxyde / métal.
- Sa simplicité de mise en œuvre permet de réaliser cet essai d'écaillage sur des éprouvettes de géométries diverses et ayant été soumises à différentes conditions de pré-oxydation. Ainsi, nous avons pu étudier les effets de plusieurs types de pré-oxydation faisant intervenir des sollicitations thermiques seules (oxydation isotherme ou cyclique) ou des sollicitations thermiques associées à des sollicitations mécaniques (fatigue anisotherme).

Toutefois, comme tous les essais destructifs, l'essai d'écaillage décrit ici s'avère coûteux car il est très consommateur de matière. De plus, les observations nécessaires pour l'aspect quantitatif requièrent un investissement en temps conséquent.

Il a été prouvé, du moins dans le cas des pré-oxydations cycliques, le caractère dispersif de l'écaillage. Cette dispersion nécessite une étude statistique que nous n'avons pas pu matériellement réaliser. L'interprétation des résultats est, sans cesse, restreinte par le peu d'informations disponibles sur l'aspect statistique.

Cette étude montre la faisabilité d'essais d'écaillage très riches en informations et a permis de soulever la complexité des paramètres à considérer pour établir un modèle de durée de vie à l'écaillage des barrières thermiques.

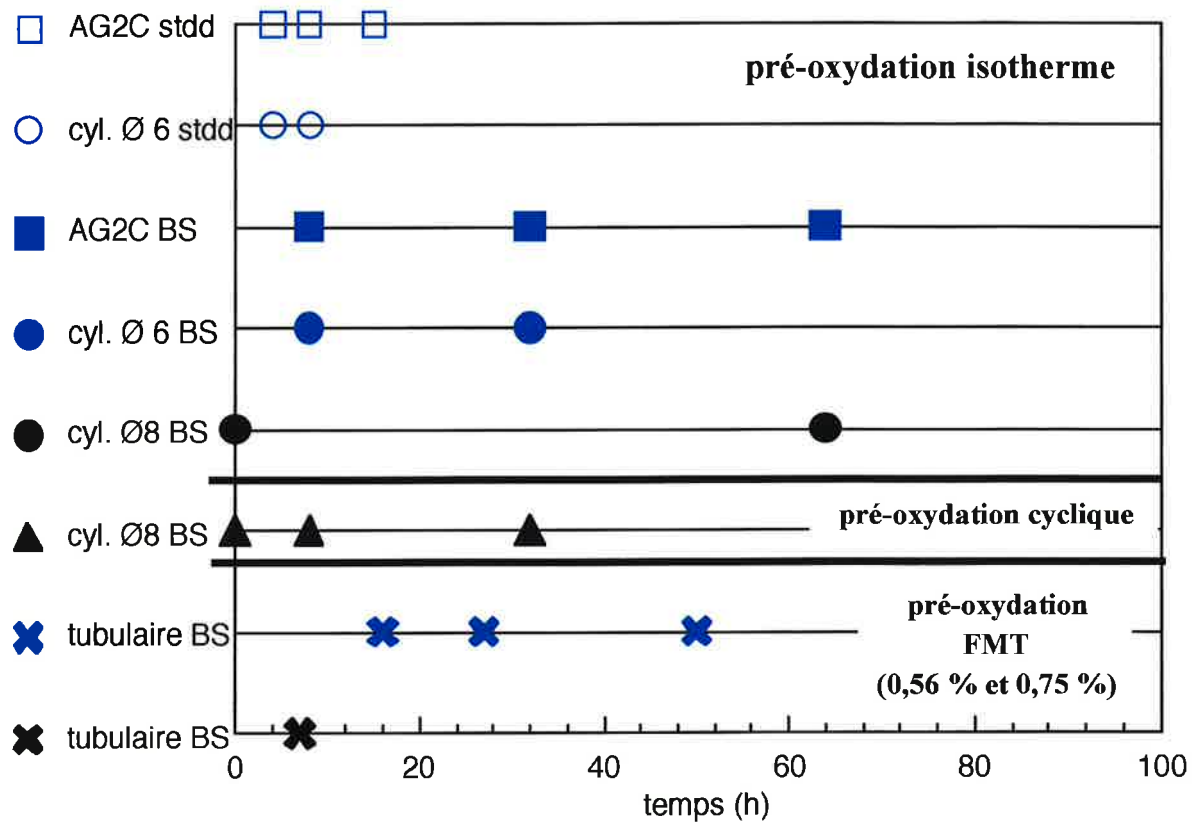


Figure V.1 : schéma comparatif des essais d'écaillage réalisés (pré-oxydation + compression)

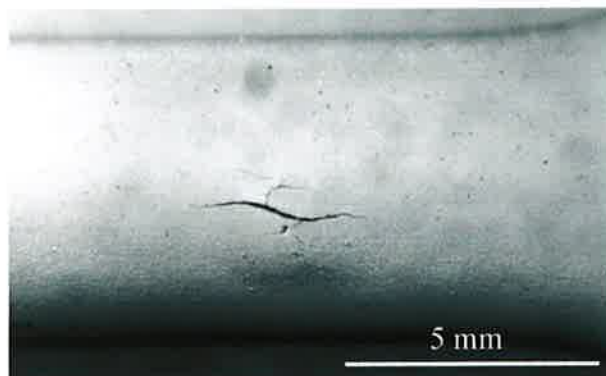


Figure V.2 : éprouvette X5945B (AM1 bas soufre, oxydation isotherme 32h à 1100°C, cylindre Ø 6), flambage localisé du revêtement céramique et fissuration parallèle à la direction de sollicitation, faciès de type 1



Figure V.3 : éprouvette 84E1 (AM1 bas soufre, pas de pré-oxydation, cylindre Ø 6), écaillage localisé dans la zone centrale, faciès de type 2

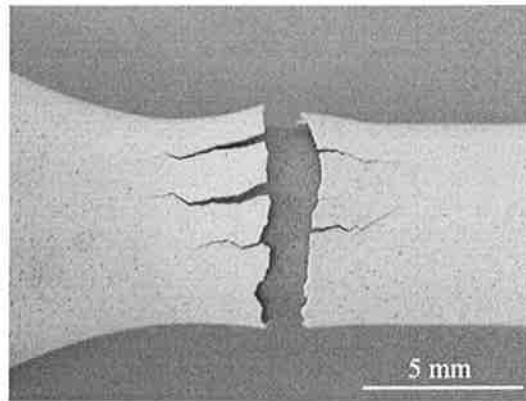


Figure V.4 : éprouvette 83A1 (AM1 bas soufre, pré-oxydation cyclique 45 cycles d'1h à 1100°C, cylindre Ø 6), écaillage localisé dans la zone centrale, faciès de type 3.

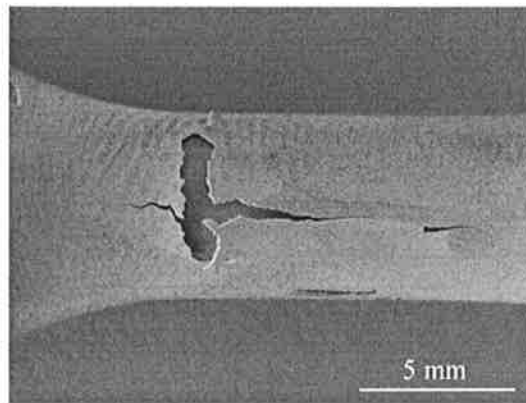


Figure V.5 : éprouvette 83H2 (AM1 bas soufre, pré-oxydation cyclique 45 cycles d'1h à 1100°C, cylindre Ø 6), flambage suivi de fissuration selon une génératrice de l'éprouvette.

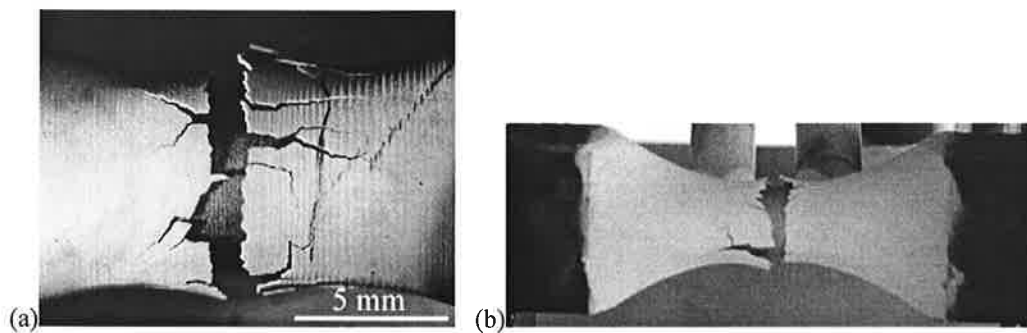


Figure V.6 (a et b): éprouvette X5947D (AM1 bas soufre, oxydation isotherme 32h à 1100°C, AG2C)
(a) importante fissuration transverse orientée parallèlement à la direction de sollicitation,
(b) l'écaillage est localisée dans la section centrale de l'éprouvette de plus faible rayon de courbure.

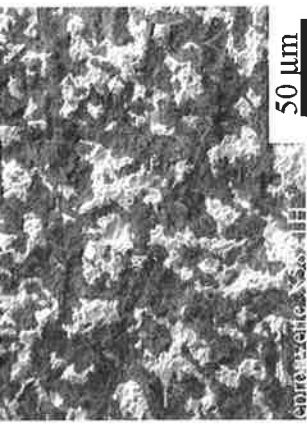
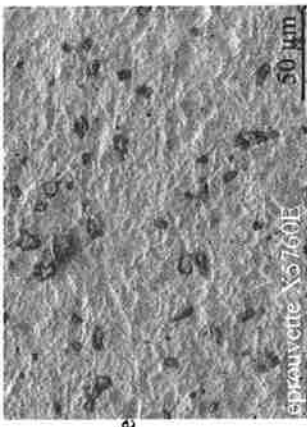
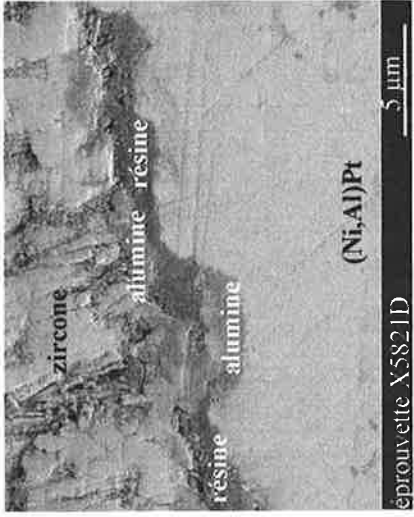
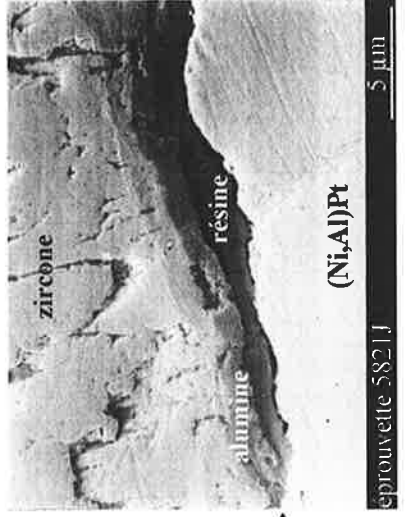
pré-oxydation 4h	pré-oxydation 8h
déf écaillage - 1,2 %  éprouvette X582IH	déf écaillage - 0,7 %  éprouvette X5760E
F délaminage interface oxyde / métal = 0,35  éprouvette X582IH	F délaminage interface oxyde / métal = 0,94  éprouvette X5760E
délaminage  éprouvette X582ID	délaminage  éprouvette 582IJ

Figure V.7 : éprouvettes substrat standard, géométrie AG2C, pré-oxydation isotherme 4h et 8h.

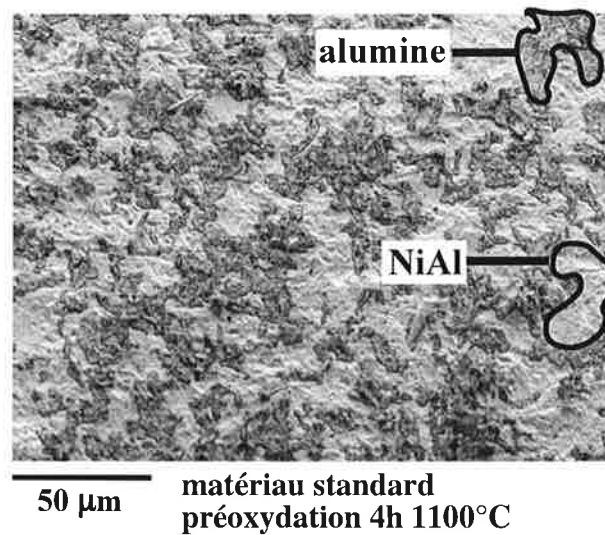


Figure V. 8 : observation de la surface dans la zone écaillée d'une éprouvette AG2C après l'essai de compression (microscopie à balayage).

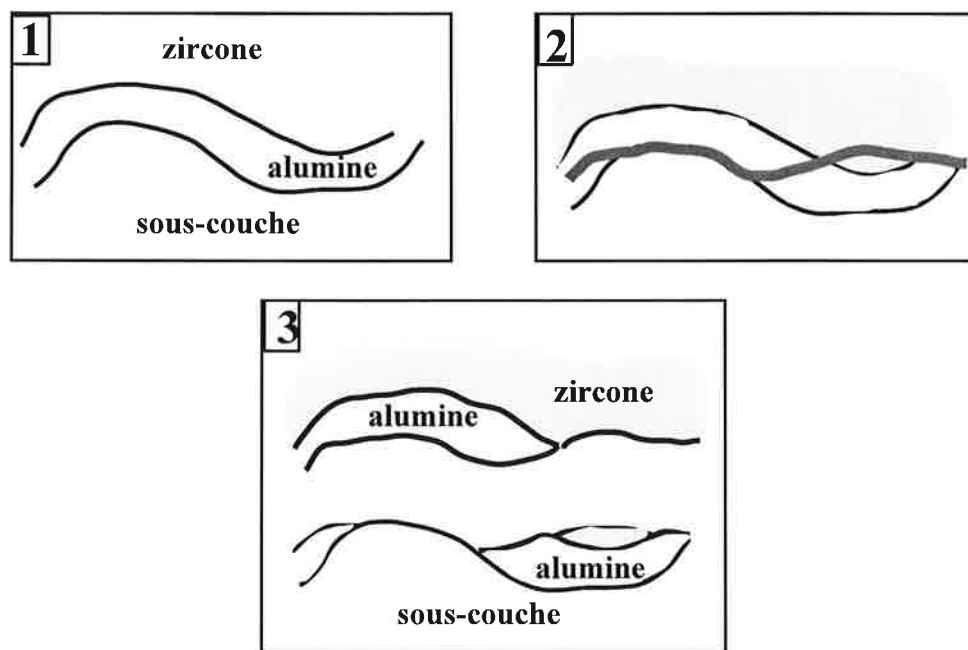


Figure V. 9 : localisations possibles du délaminage et conséquences sur les observations en surface (image 3).

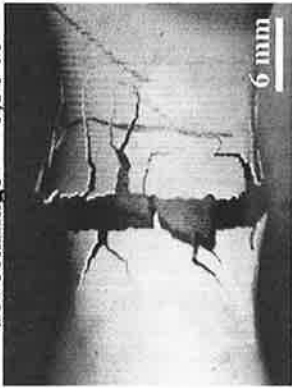
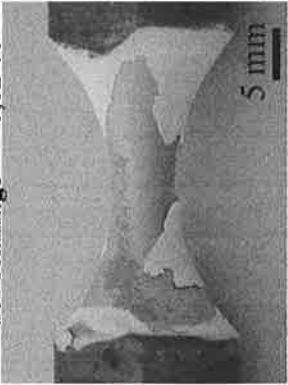
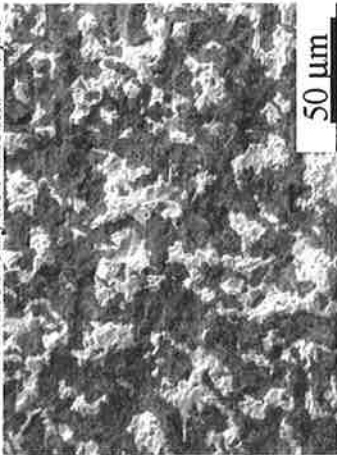
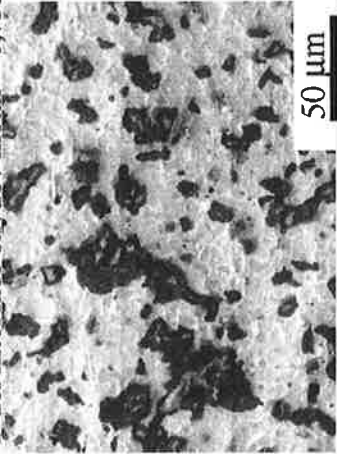
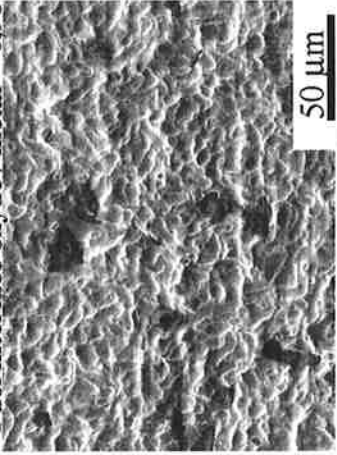
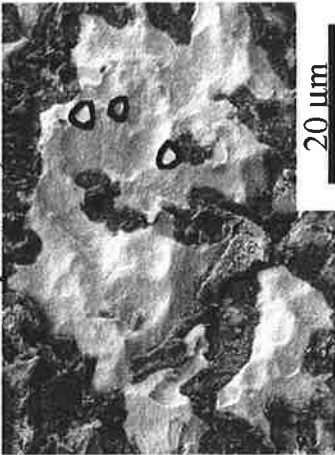
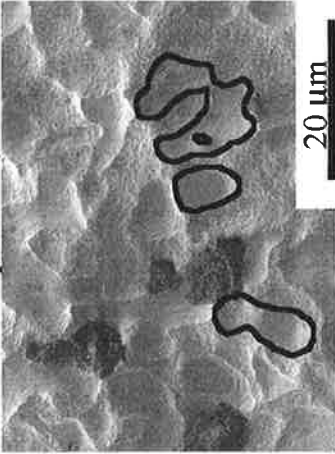
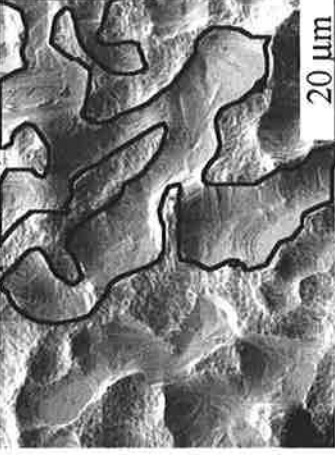
pré-oxydation 8h	pré-oxydation 32h	pré-oxydation 64h
def écaillage = - 1,58 % 	def écaillage = - 0,84 % 	def écaillage = - 0,62 % 
F del interface oxyde / métal = 0,35 	F del interface oxyde / métal = 0,735 	Fdel interface oxyde / métal = 0,96 
F s pores = 0,1 	Fs pores = 0,27 	Fs pores = 0,52 

Figure V.10 : éprouvettes substrat bas soufre, géométrie AG2C, pré-oxydation isotherme 8h, 32h et 64h.

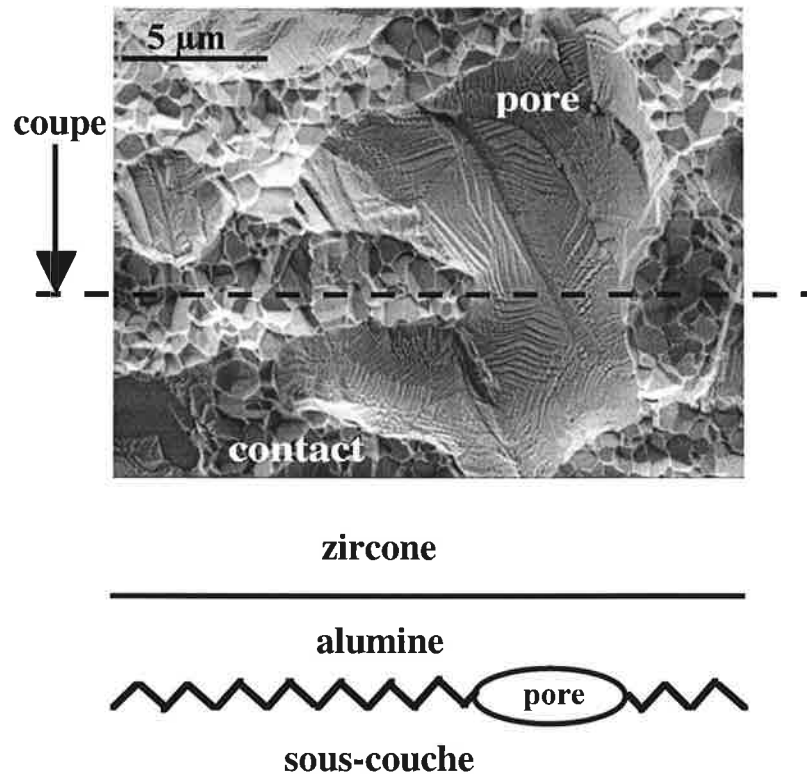


Figure V.11 : observations de la surface de la sous-couche dans la zone écaillée, et schéma en coupe correspondant

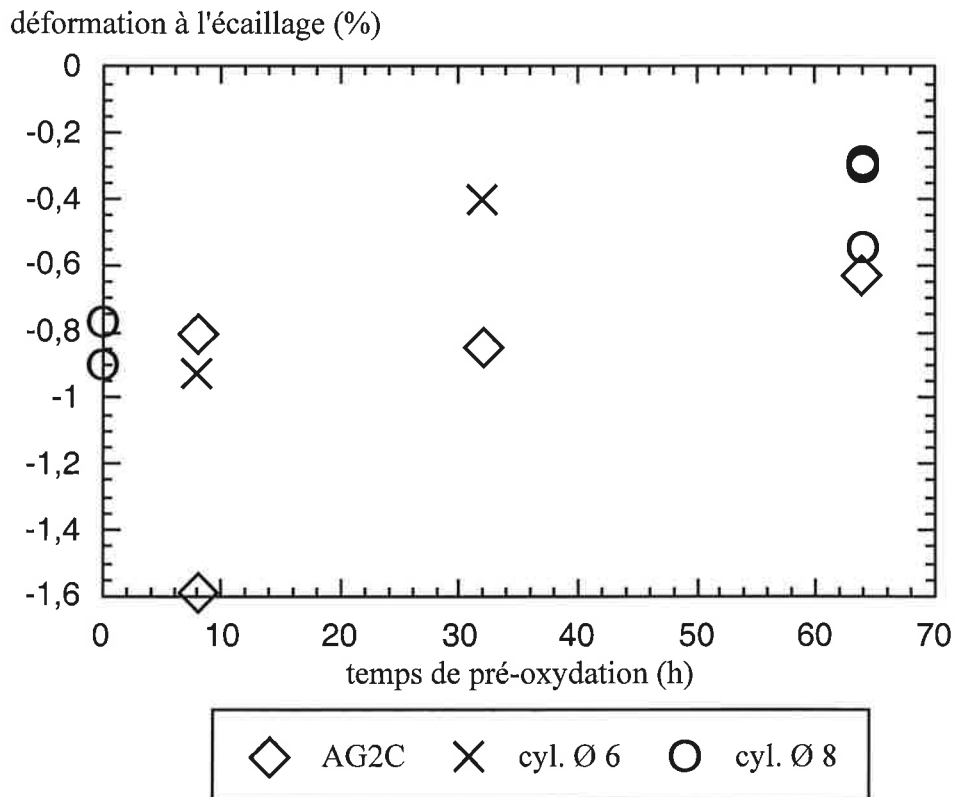


Figure V.12 : courbe d'écaillage des éprouvettes AG2C, cylindriques Ø 6 et cylindriques Ø 8, effet de la durée de pré-oxydation isotherme sur la déformation à l'écaillage, matériau bas soufre.

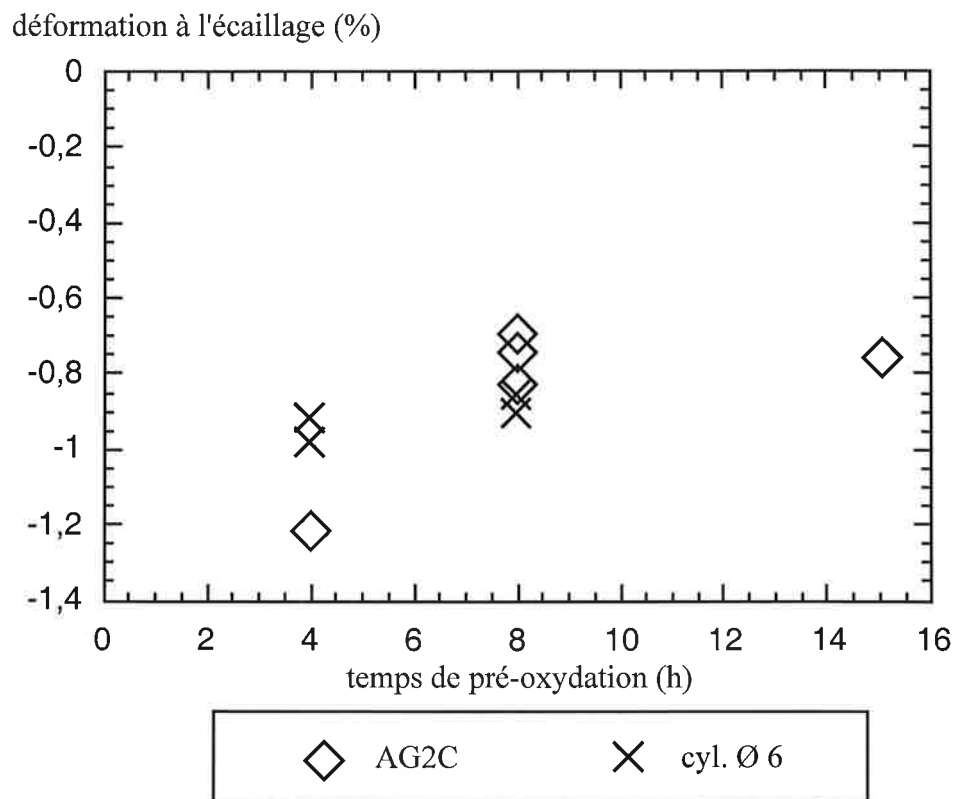


Figure V.13 : courbe d'écaillage des éprouvettes AG2C et cylindriques Ø 6, effet de la durée de pré-oxydation isotherme sur la déformation à l'écaillage, matériau standard.

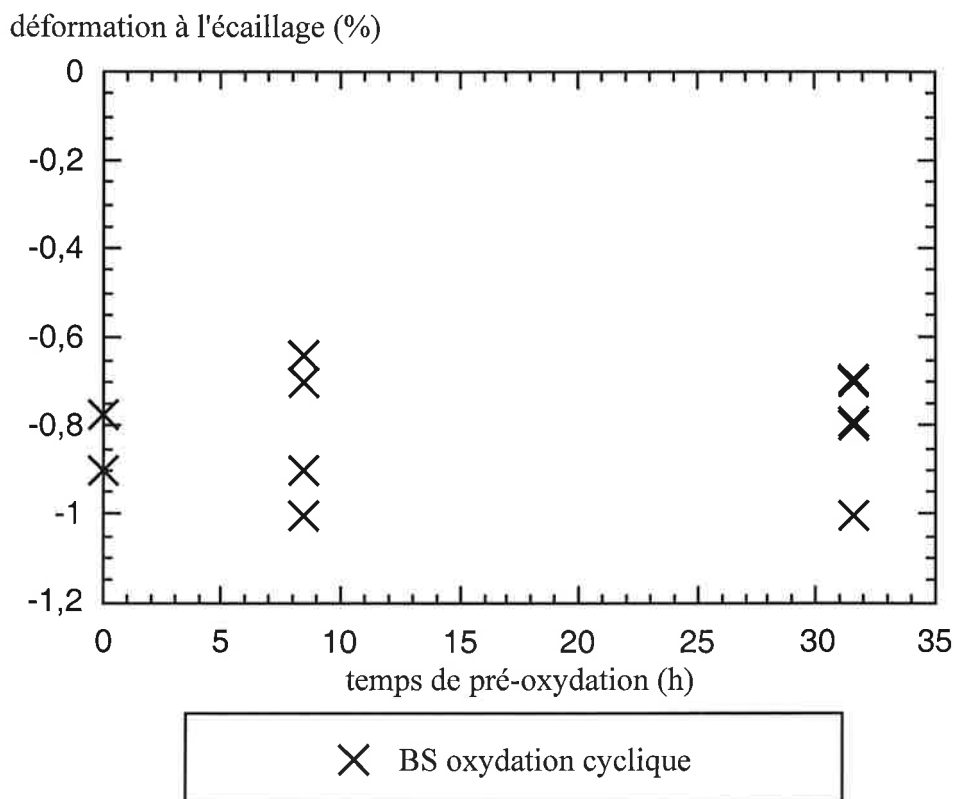


Figure V.14 : courbe d'écaillage des éprouvettes cylindriques Ø 8, effet de la durée de pré-oxydation cyclique sur la déformation à l'écaillage, matériau bas soufre.

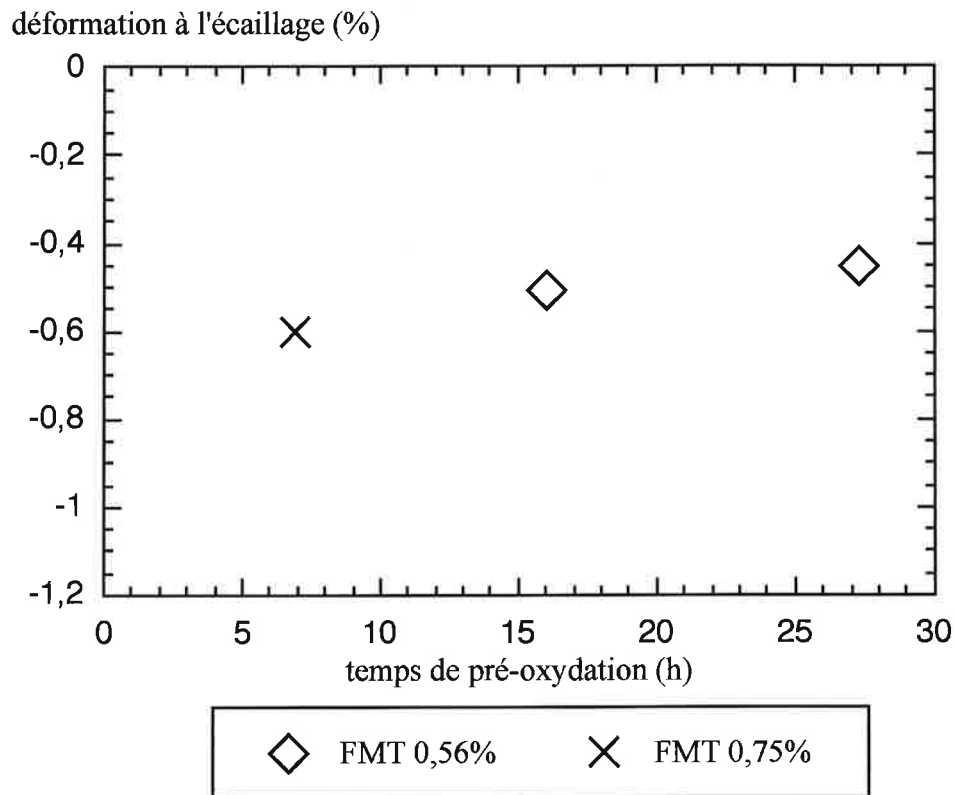


Figure V.15 : courbe d'écaillage des éprouvettes tubulaires, effet de la durée de pré-oxydation cyclique sur la déformation à l'écaillage, matériau bas soufre.

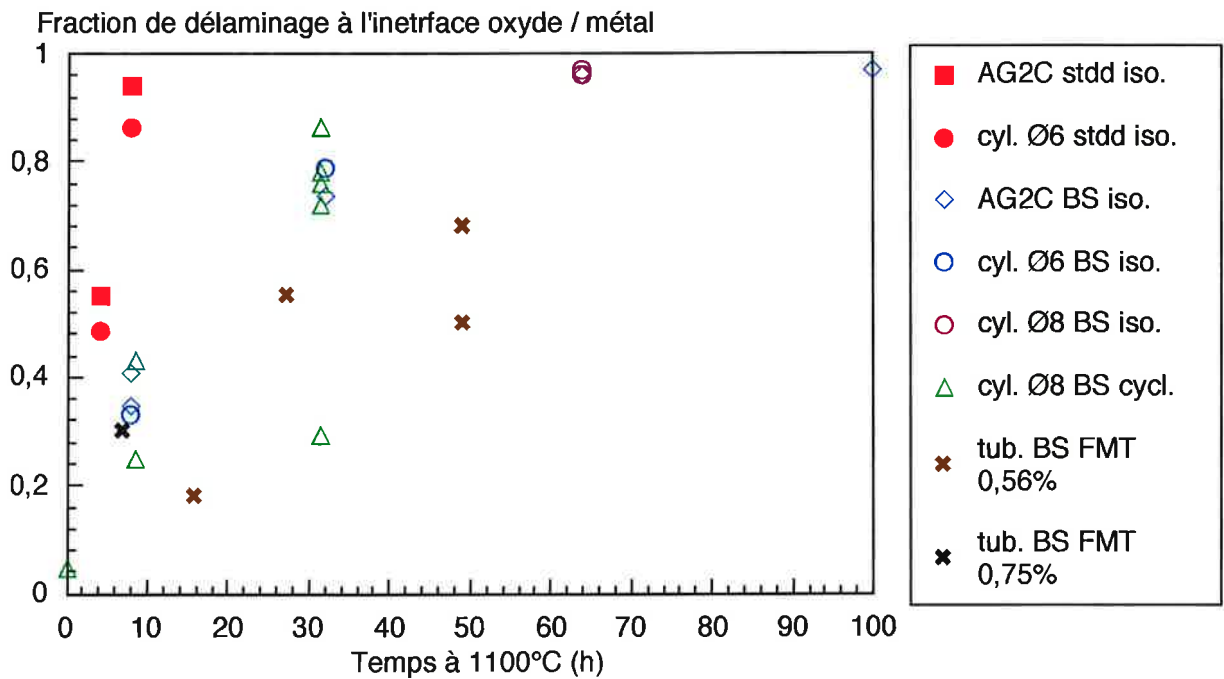


Figure V.16 : fraction de délaminage en fonction du temps de pré-oxydation (toutes les conditions d'essai).

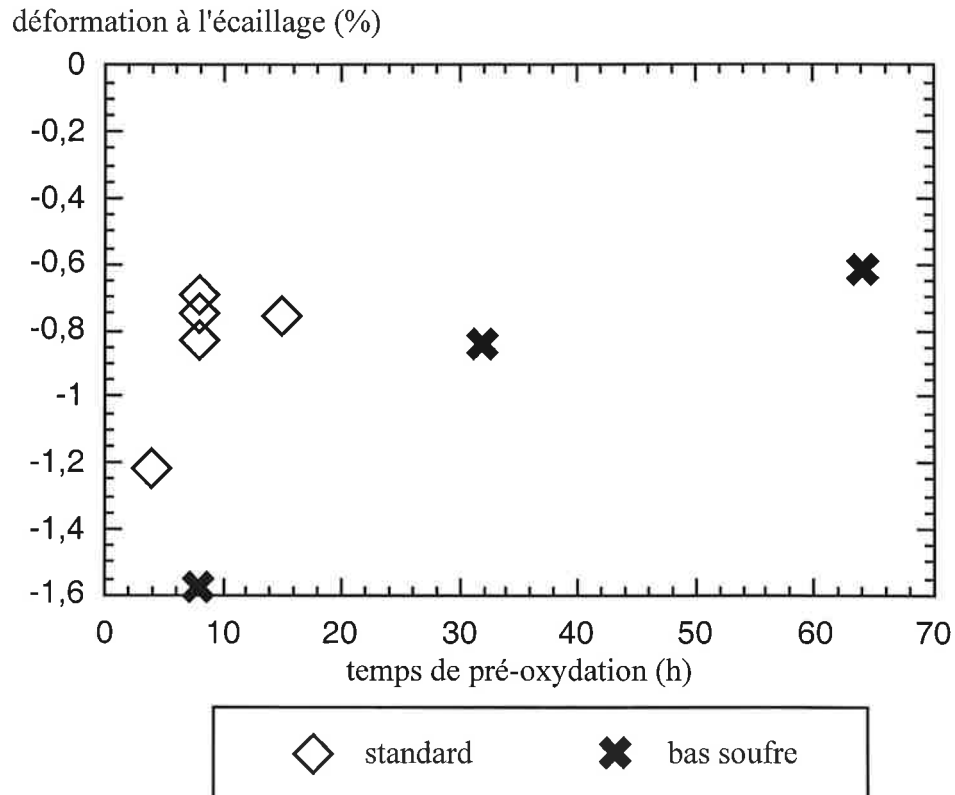


Figure V.17 : courbe d'écaillage des éprouvettes AG2C, comparaison entre le substrat standard et le substrat bas soufre pour une pré-oxydation isotherme

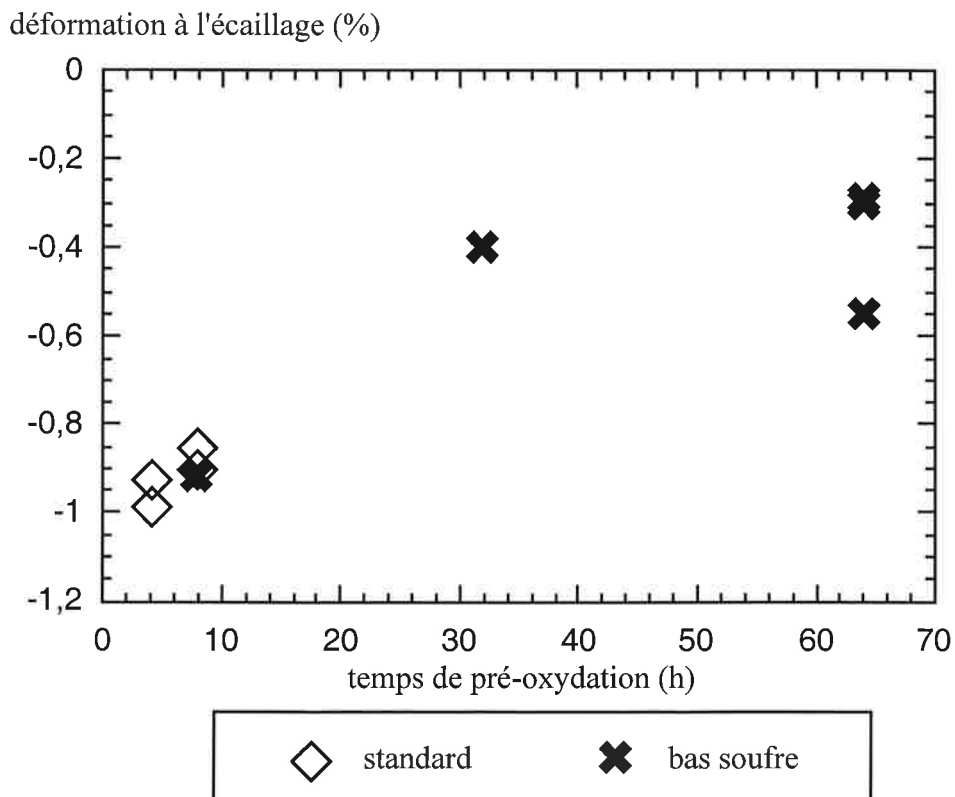


Figure V.18 : : courbe d'écaillage des éprouvettes cylindriques Ø6 et Ø8, comparaison entre le substrat standard et le substrat bas soufre pour une pré-oxydation isotherme.

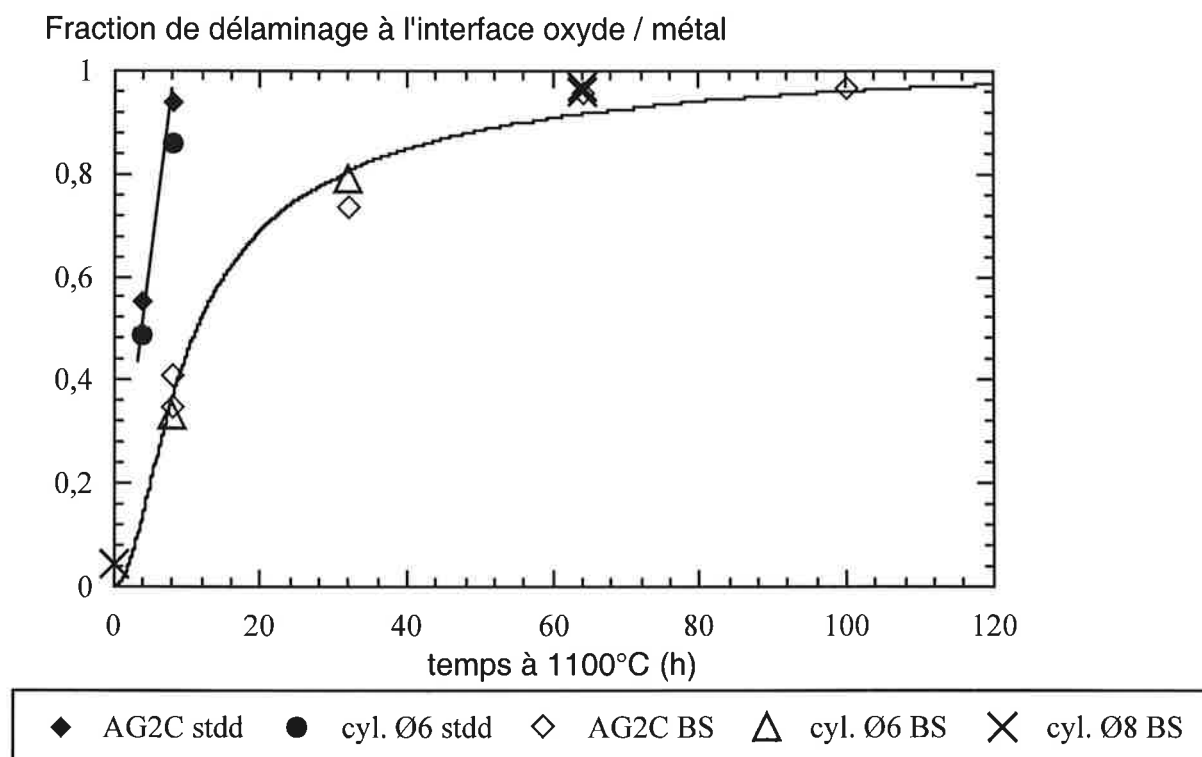


Figure V.19 : courbe de localisation de l'écaillage, pré-oxydation isotherme, géométrie cylindrique et AG2C, influence du taux de soufre

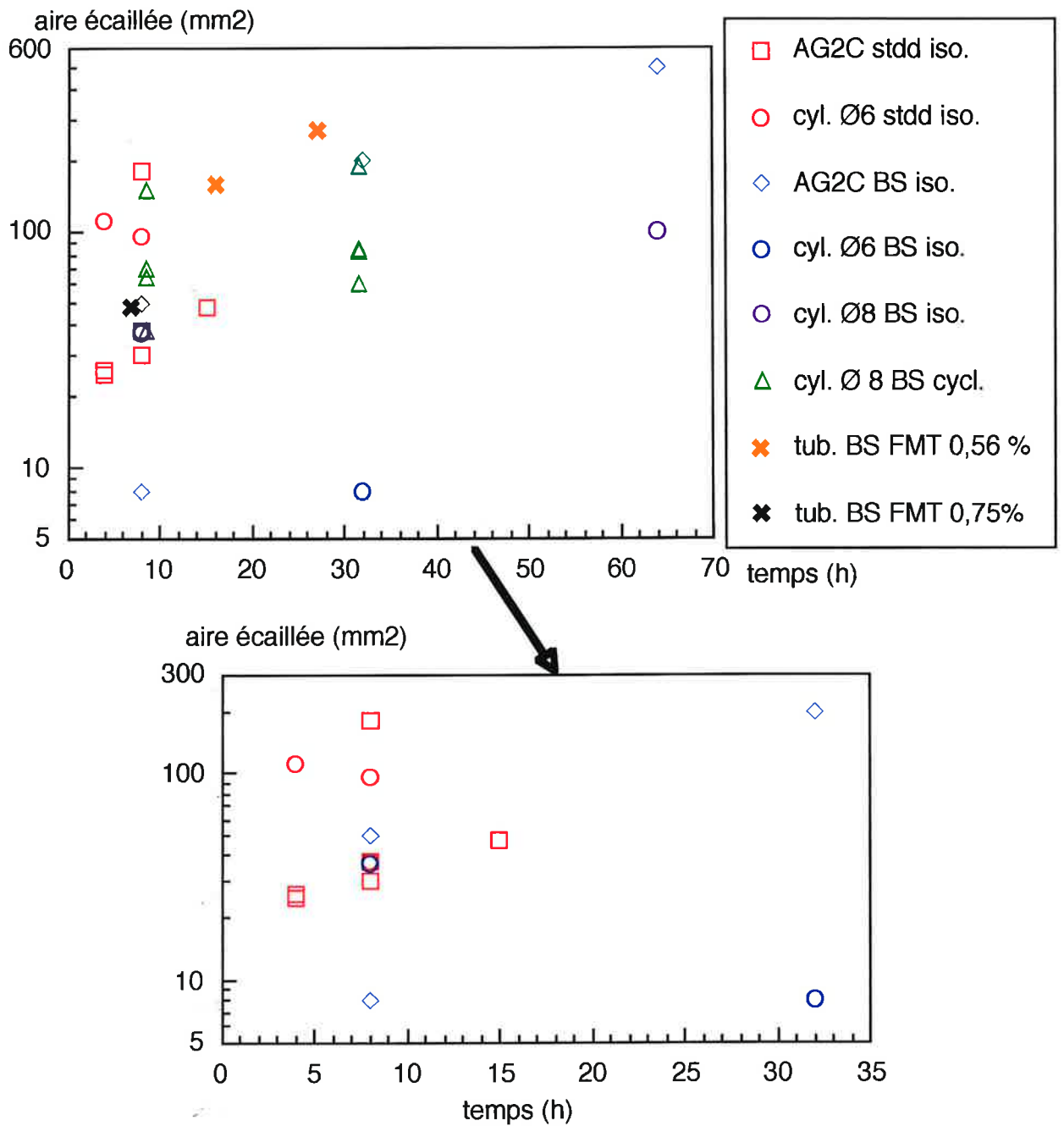


Figure V.20 : aire de la zone écaillée en fonction du temps de pré-oxydation (toutes conditions).

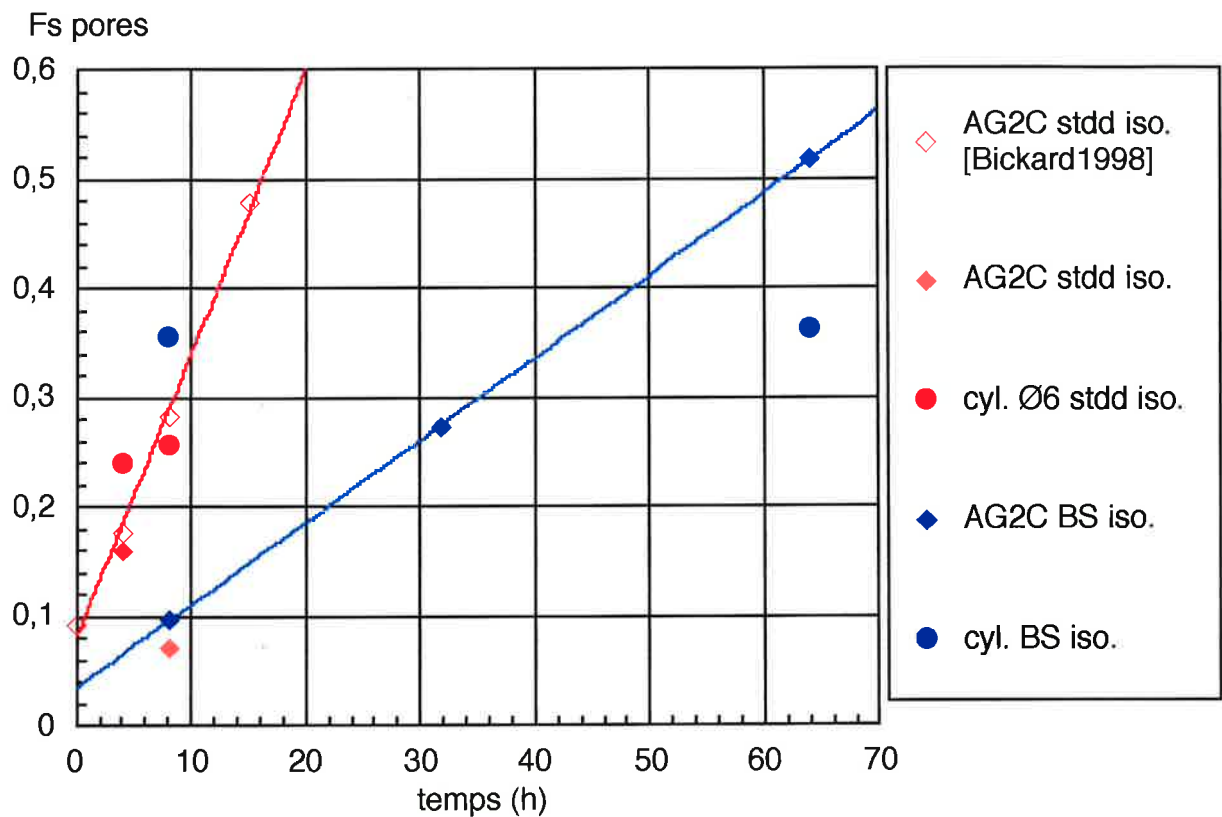
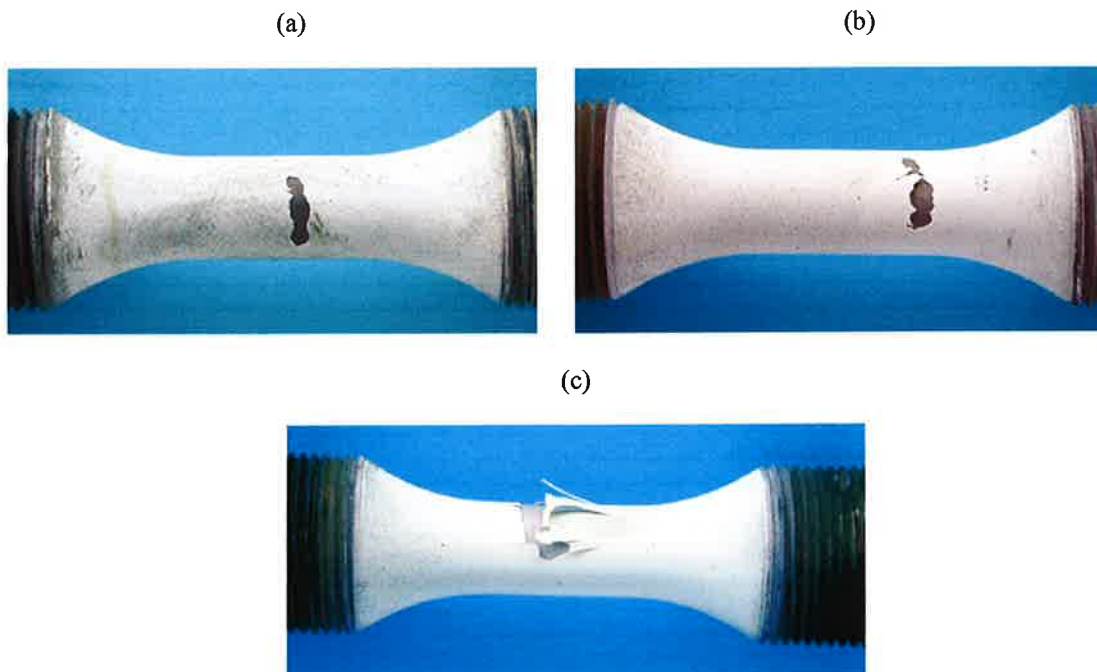


Figure V.21 : fraction surfacique de pores (F_s), pré-oxydation isotherme, géométrie cylindrique et AG2C, influence du taux de soufre. Les mesures réalisées dans cette étude sont comparées à celles de Bickard [Bickard1998].



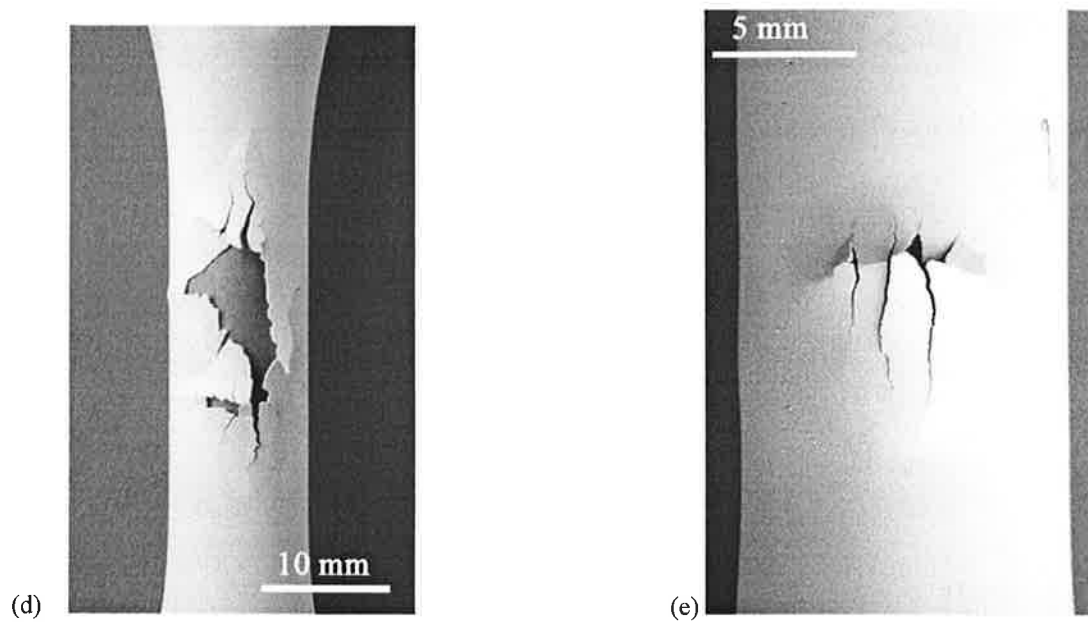


Figure V.22 : éprouvettes cylindriques écaillées suite à l'essai de compression, matériau bas soufre.
a. 84E1, pas de pré-oxydation,
b. 84D1, pré-oxydée 12 cycles à 1100°C,
c. 83F1, pré-oxydée 64h à 1100°C,
éprouvettes tubulaires écaillées suite à l'essai de compression, matériau bas soufre.
d. X5948E, pré-oxydation en fatigue anisotherme (0,56 %), $t_{1100^{\circ}\text{C}} = 27 \text{ h}$
e. X5950J, pré-oxydation en fatigue anisotherme (0,75%), $t_{1100^{\circ}\text{C}} = 7 \text{ h}$.

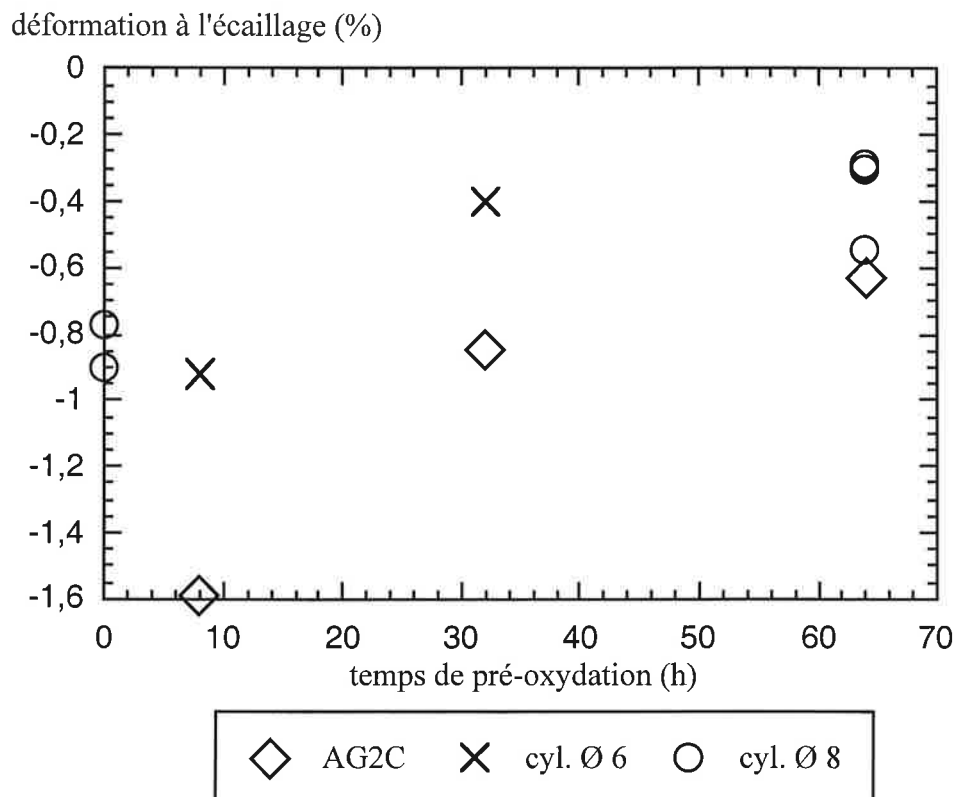


Figure V.23 : courbe d'écaillage avec une pré-oxydation isotherme, substrat bas soufre, comparaison entre les géométries AG2C, cylindres Ø 6 et cylindres Ø 8

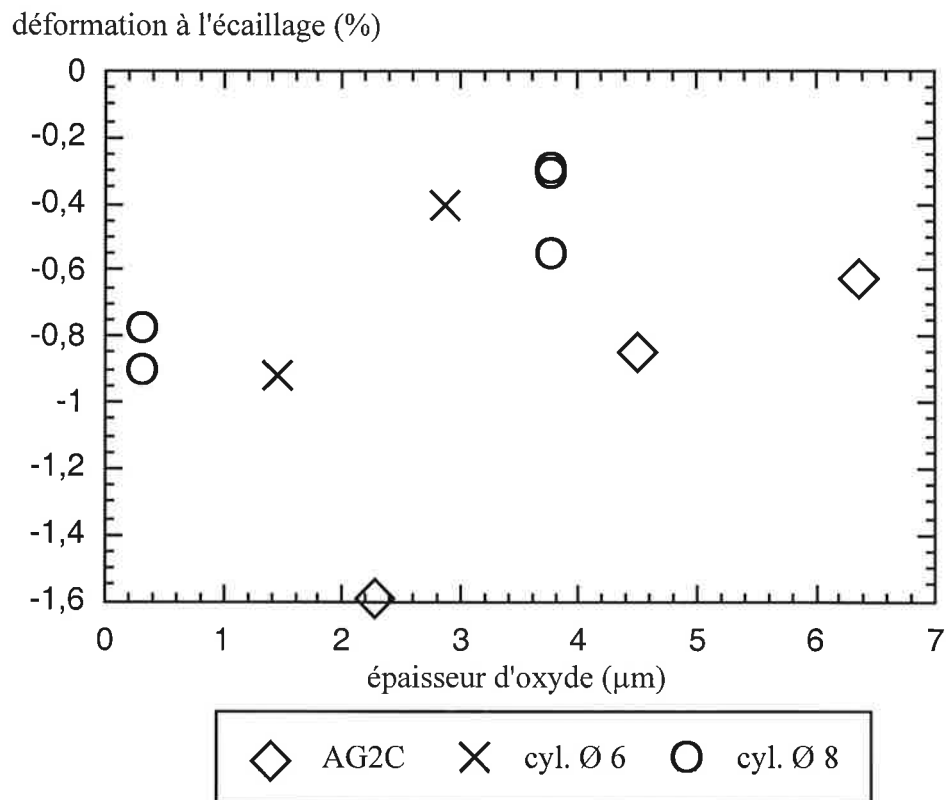


Figure V.24 : courbe d'écaillage avec une pré-oxydation isotherme en fonction de l'épaisseur d'oxyde, substrat bas soufre, comparaison entre les géométries AG2C, cylindres Ø 6 et cylindres Ø 8

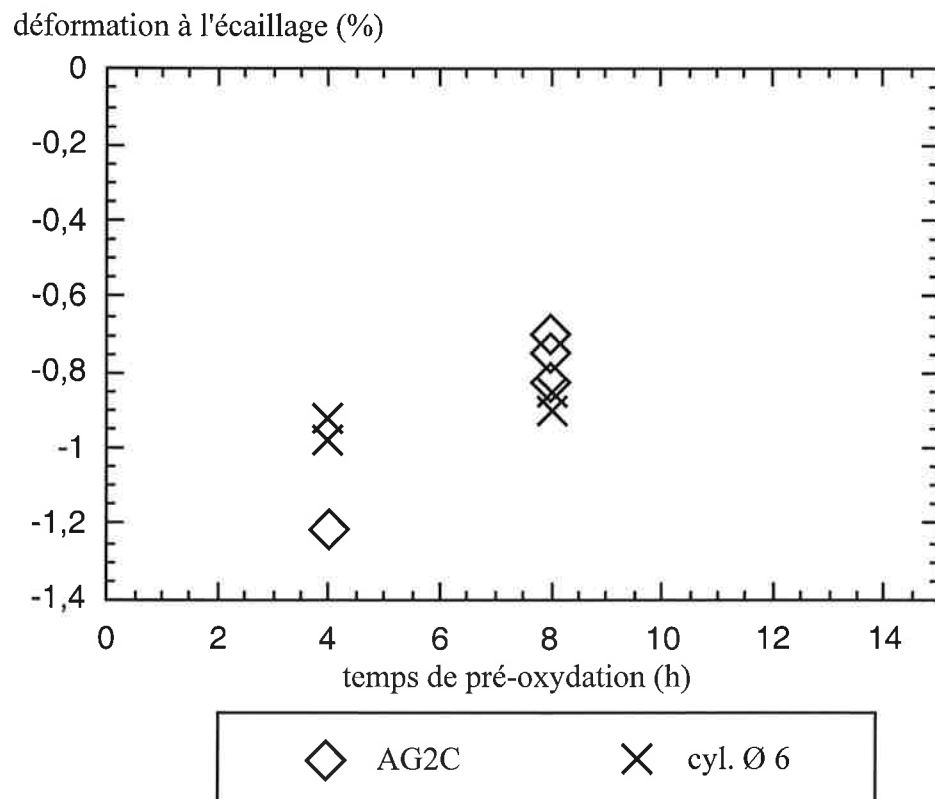


Figure V.25 : courbe d'écaillage avec une pré-oxydation isotherme, substrat standard, comparaison entre les géométries AG2C et cylindres Ø 6

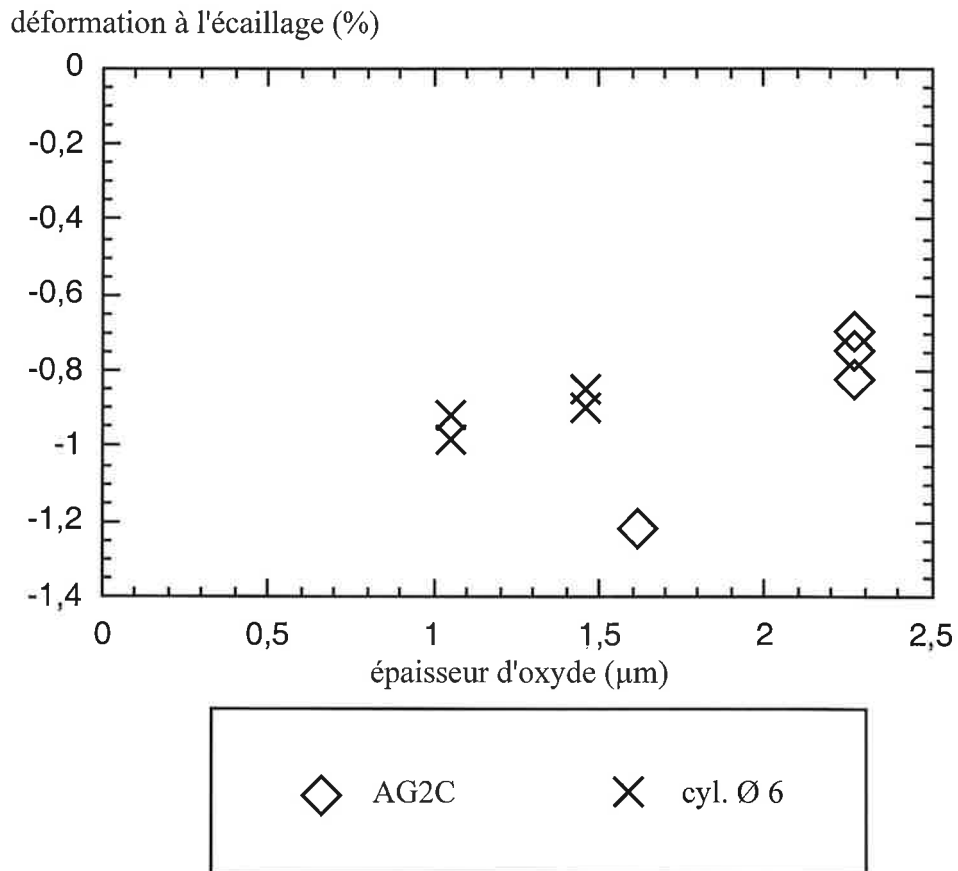


Figure V.26 : courbe d'écaillage en fonction de l'épaisseur d'oxyde avec une pré-oxydation isotherme, substrat standard, comparaison entre les géométries AG2C et cylindres Ø 6

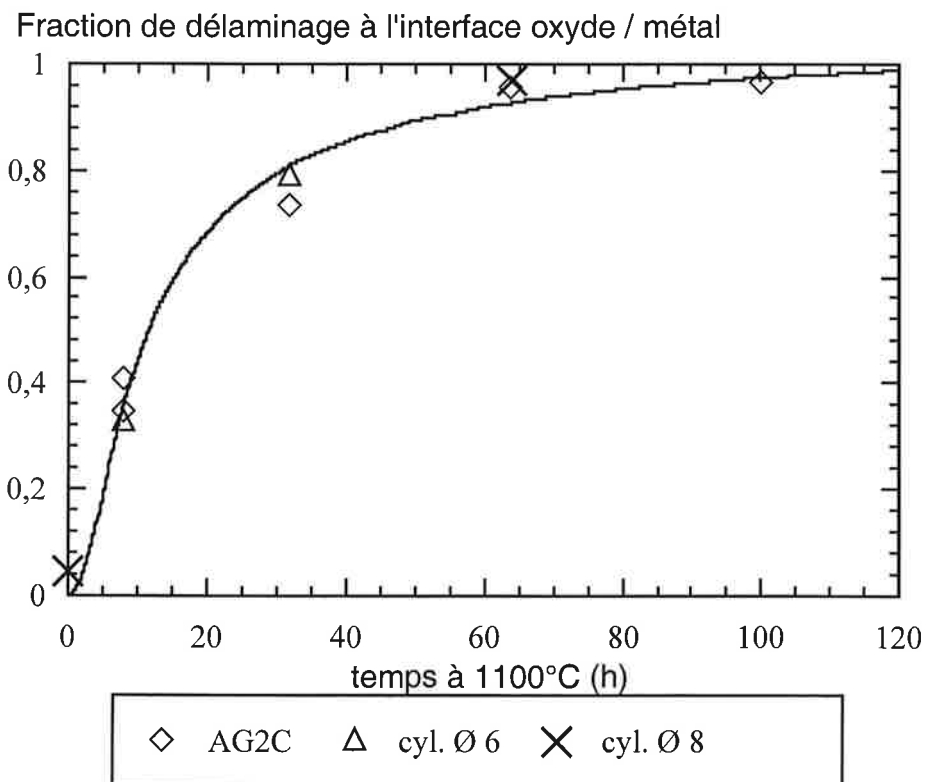


Figure V.27 : courbe de localisation de l'écaillage, pré-oxydation isotherme, matériau bas soufre, comparaison entre les géométries AG2C, cylindres Ø 6 et cylindres Ø 8

Fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal

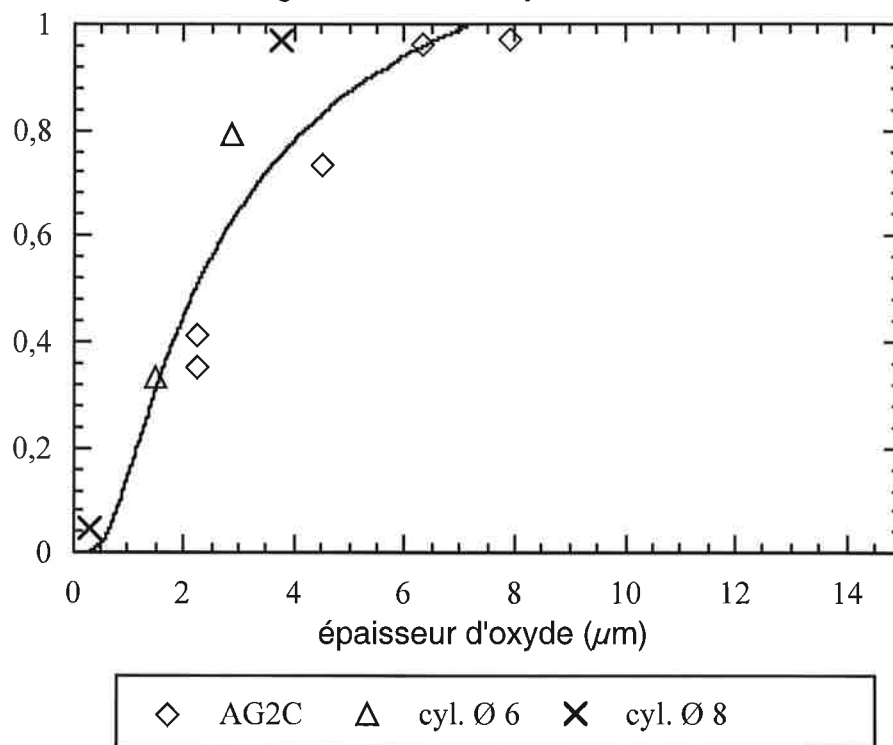


Figure V.28 : courbe de localisation de l'écaillage en fonction de l'épaisseur d'oxyde, pré-oxydation isotherme, matériau bas soufre, comparaison entre les géométries AG2C, cylindres Ø 6 et cylindres Ø 8

Fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal

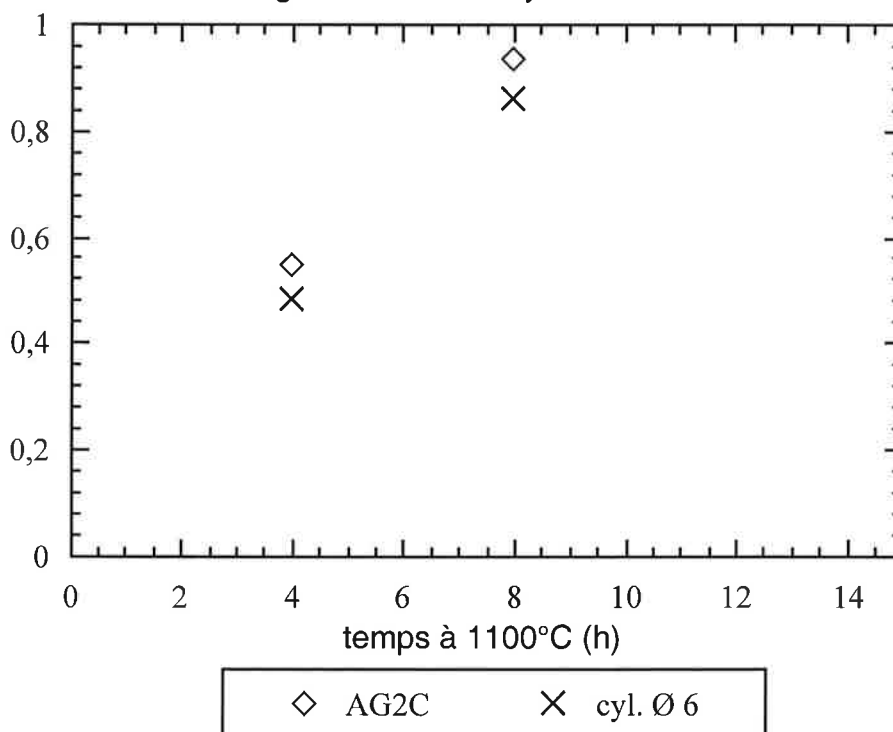


Figure V.29 : courbe de localisation de l'écaillage, pré-oxydation isotherme, matériau standard, comparaison entre les géométries AG2C et cylindres Ø 6

Fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal

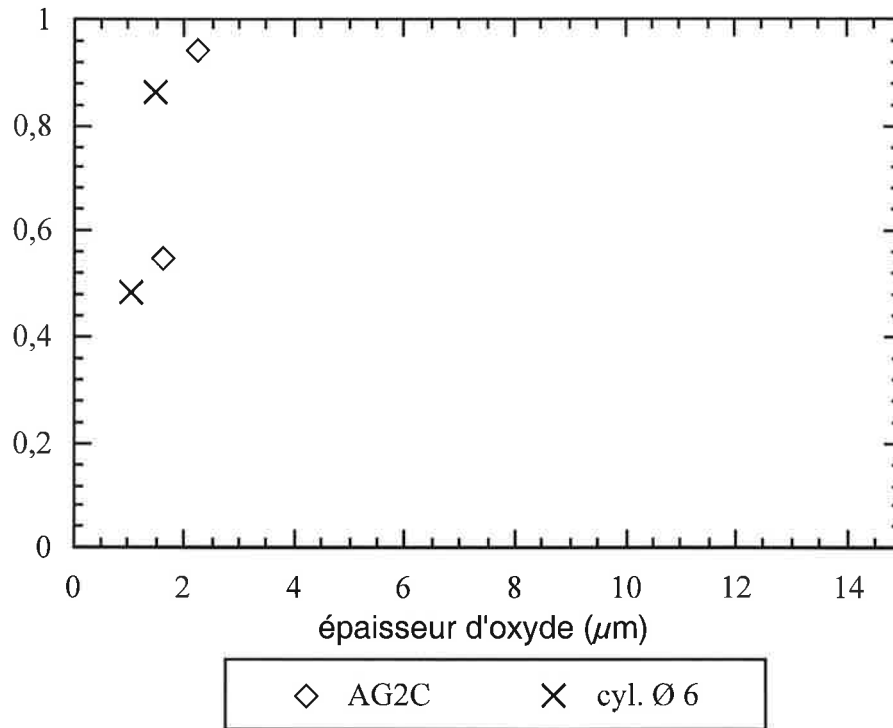
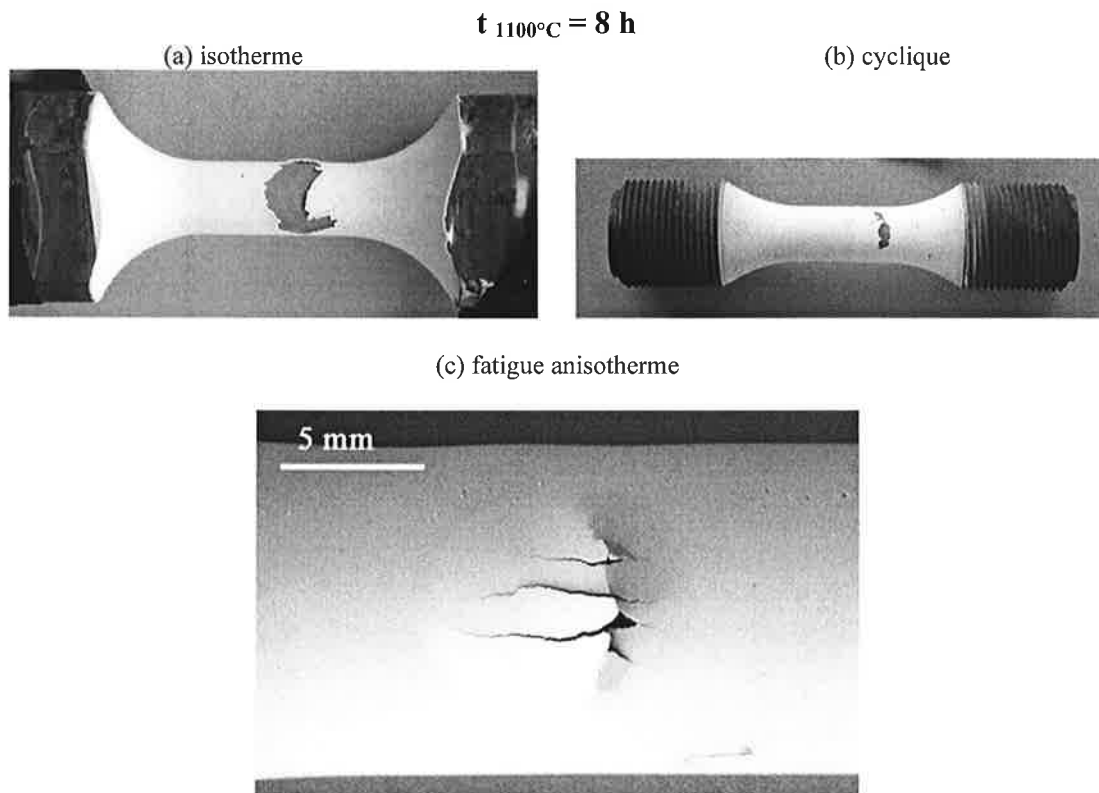


Figure V.30 : courbe de localisation de l'écaillage en fonction de l'épaisseur d'oxyde, pré-oxydation isotherme, matériau standard, comparaison entre les géométries AG2C et cylindres Ø 6



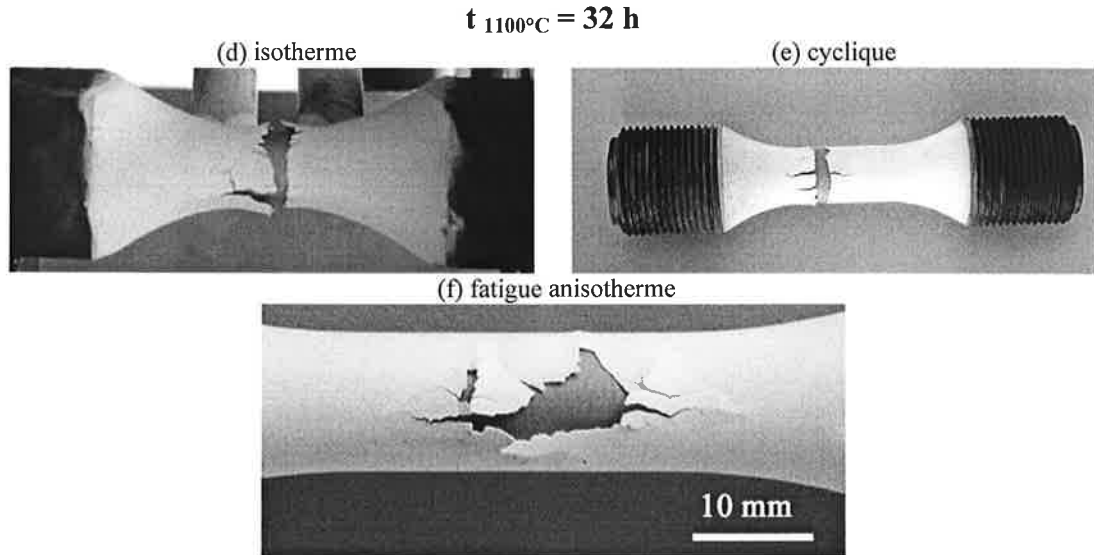


Figure V.31 : faciès d'écaillage des éprouvettes pré-oxydées en isotherme, en cyclique et en fatigue anisotherme pour des temps équivalents d'environ 8h et d'environ 32h, pour le matériau bas soufre.

- (a) X5945H, pré-oxydée en isotherme 8h
- (b) 84D1, pré-oxydée en cyclique 12 cycles (8,4h)
- (c) X5950J, pré-oxydée en fatigue anisotherme (0,75 %), $t_{1100^{\circ}\text{C}} = 7 \text{ h}$
- (d) X5947D, pré-oxydée en isotherme 32h
- (e) 83A1, pré-oxydée en cyclique 45 cycles (31,5 h)
- (f) X5948E, pré-oxydée en fatigue anisotherme (0,56 %), $t_{1100^{\circ}\text{C}} = 27 \text{ h}$

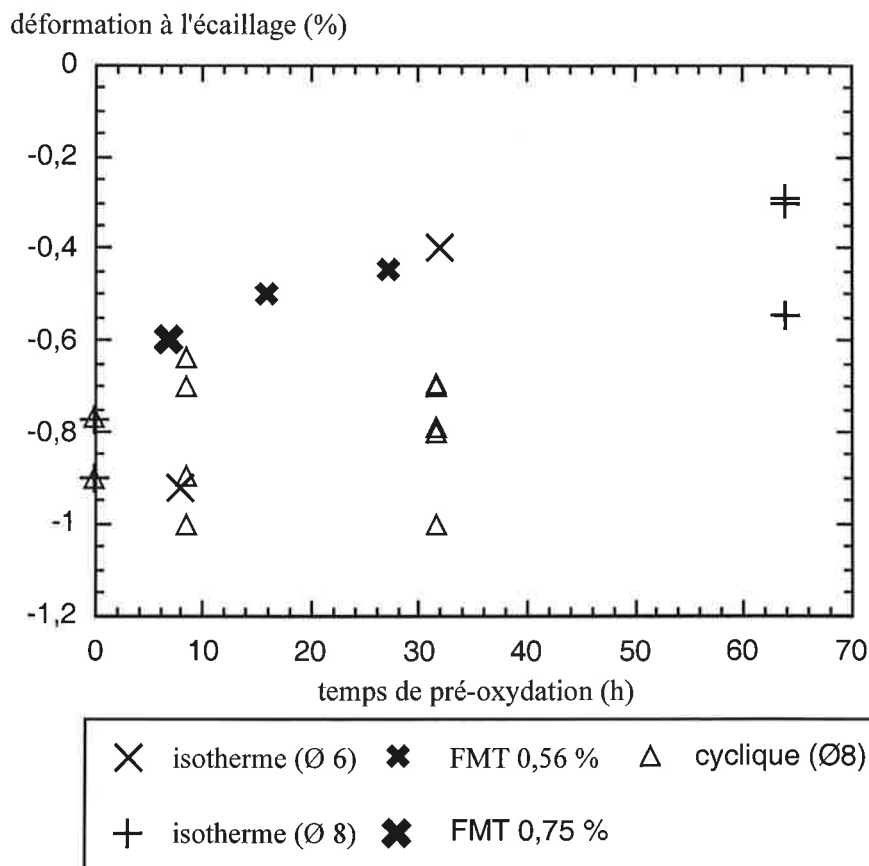


Figure V.32 : courbe d'écaillage, matériau bas soufre, géométries cylindriques Ø 6, Ø 8 et tubulaires, comparaison en fonction du type de pré--oxydation

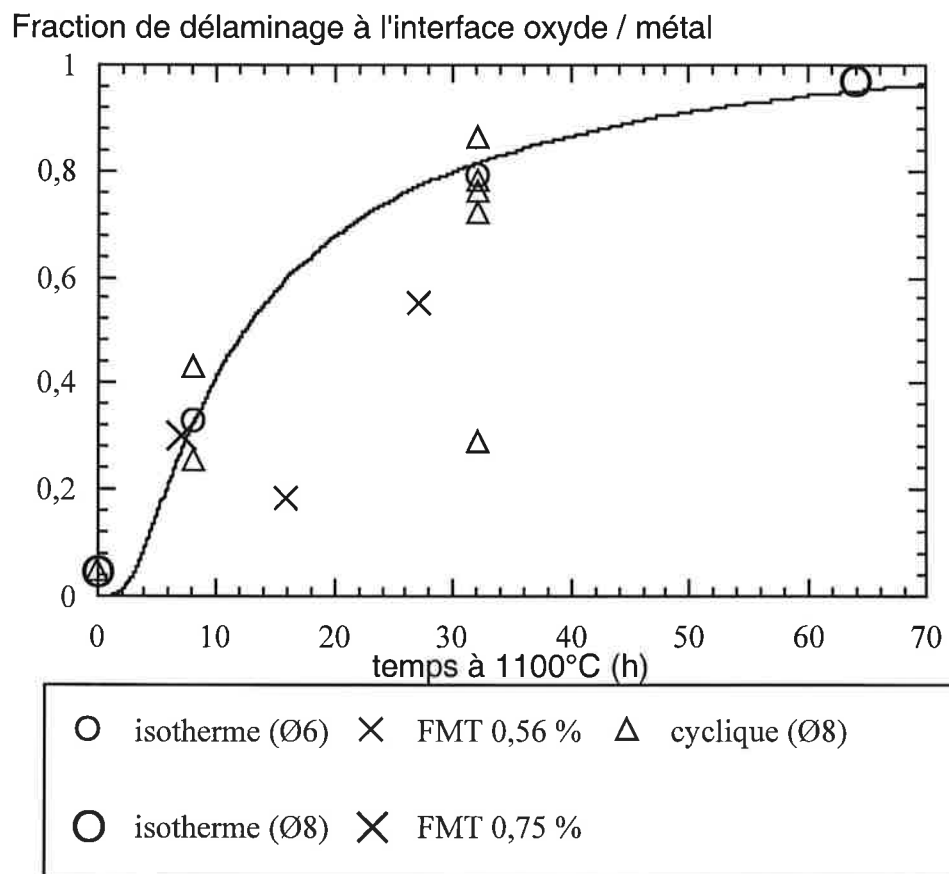


Figure V.33 : courbe de localisation de l'écaillage, matériau bas soufre, géométries cylindriques Ø 6 Ø 8 et tubulaires, comparaison en fonction du type de pré-oxydation.

CHAPITRE VI

MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT DU SYSTEME BARRIERE THERMIQUE

Ce chapitre propose une synthèse des mécanismes d'endommagement des barrières thermiques.

Après quelques éléments bibliographiques, la synthèse des résultats expérimentaux sur l'effet du soufre est suivie d'une discussion sur l'origine de cet effet.

Dans un deuxième temps, les mécanismes d'endommagement sous différentes sollicitations seront décrits en insistant, plus particulièrement, sur l'origine de l'endommagement et sur l'origine des différences suivant les sollicitations. Concernant les mécanismes d'endommagement sous des sollicitations thermiques isothermes, l'accent sera porté sur l'endommagement à l'interface oxyde / métal et, plus particulièrement, sur l'importance de la géométrie, notamment le nombre de sommets et leurs caractéristiques géométriques. Puis les mécanismes d'endommagement sous des sollicitations thermiques cycliques et sous des sollicitations thermomécaniques seront traités.

Pour chaque type de sollicitation, des modèles phénoménologiques permettront de valider les mécanismes proposés. Les cinétiques d'endommagement, la relation entre les différentes échelles d'observation et l'analyse des essais d'écaillage seront plus particulièrement étudiées.

I. Introduction	175
II. Effet du soufre	176
1. Bibliographie	177
2. Détection et localisation du soufre	181
3. Mise en évidence de l'effet du soufre	183
4. Discussion de l'effet du soufre	184
III. Endommagement sous oxydation isotherme	189
1. Origine des contraintes	189
2. Mécanisme d'écaillage sous oxydation isotherme	190
3. Modèle d'endommagement sous oxydation isotherme	192
IV. Endommagement sous oxydation cyclique	201
1. Origine des contraintes	201
2. Mécanisme d'écaillage sous oxydation cyclique	202
V. Endommagement sous des sollicitations thermo-mécaniques	204
1. Origine des contraintes	204
2. Mécanismes	204
3. Analyse de l'épaisseur des multi-couches	206
4. Conclusion : interprétation des observations	207
VI. L'écaillage macroscopique	207
1. Analyse des faciès d'écaillage	208
2. Modélisation de l'écaillage macroscopique	210

I. INTRODUCTION

Ce premier paragraphe résume les mécanismes d'écaillage de couches minces déposées sur des substrats métalliques et, plus particulièrement, de systèmes oxyde/métal décrits dans la littérature.

Evans [Evans1983] traite des propriétés mécaniques de revêtements et de couches fragiles. Il analyse, notamment, l'état de contrainte associé à la présence d'une zone localement flambée (« cloque »). Si la couche mince est détachée mais n'est pas flambée, la présence de la décohésion à l'interface oxyde/métal ne modifie pas l'état de contrainte dans la zone. En présence d'une cloque, des contraintes d'arrachement et de cisaillement apparaissent aux bords de la cloque selon le schéma de la figure VI.1.

L'analyse des conditions de flambage d'un film mince et de croissance de fissures par flambage a été particulièrement étudié par Hutchinson.

Ce dernier [Hutchinson2000] étudie le cas d'un substrat recouvert d'un film mince, qui s'applique bien au cas d'un oxyde sur le métal. Cependant, il ne traite pas le cas de la présence d'un revêtement déposé sur la couche d'oxyde comme c'est le cas pour les barrières thermiques. Il étudie l'étape de flambement de la couche d'oxyde en présence d'une décohésion à l'interface oxyde / métal de forme circulaire. Il compare le cas d'une interface plane à celui d'une interface présentant une imperfection, comme, notamment, une ondulation. Dans le cas d'une interface plane, les conditions de flambement sont atteintes lorsque la longueur de la zone détachée est égale à vingt fois l'épaisseur d'oxyde. En présence d'une ondulation, le rapport longueur de décohésion sur épaisseur d'alumine nécessaire pour provoquer le flambage est fortement diminué et dépend de la géométrie de l'ondulation (amplitude, angle).

Wang ([Wang1998], [Wang1999]) étudie l'écaillage d'une couche d'oxyde formée sur un MCrAl déposé sur un superalliage base nickel. A la différence du matériau de notre étude, les revêtements de type MCrAl sont des revêtements type « overlay » dont la rugosité de surface est de plus grande amplitude et plus irrégulière. Ce type de revêtement contient plus d'hétérogénéités que les revêtements type NiAl formés par diffusion.

L'auteur étudie le mécanisme d'écaillage qui se produit au cours d'un essai de compression monotone [Wang1998] et d'un essai de compression cyclique [Wang1999].

Le mécanisme proposé par l'auteur est constitué des étapes suivantes (figure VI.2):

- flambement local initial d'une portion d'alumine située en vis-à-vis d'un pore à l'interface alumine / sous-couche pour une première contrainte seuil,
- croissance abrupte de cette zone flambée pour une seconde contrainte seuil,
- propagation stable de la zone flambée localement le long de l'interface oxyde / métal lorsque la contrainte augmente progressivement.

L'observation de la surface de l'éprouvette au cours de la compression par une caméra à haute vitesse d'acquisition permet d'étudier l'évolution de chaque « cloque » indépendamment.

L'analyse de leur croissance sous sollicitations de compression monotone ou cyclique montre que :

- l'extension de la zone flambée est plus rapide dans la direction perpendiculaire à la sollicitation que dans la direction parallèle à la sollicitation,
- la croissance d'une cloque est soit continue soit discontinue,
- les cloques de forme elliptique et de plus grande élongation sont les plus susceptibles de présenter des fissurations transverses dans la couche d'oxyde et de s'écailler.

Wang s'intéresse à la croissance de ces zones flambées localement en utilisant une technique permettant de les étudier individuellement.

Evans [Evans1999] étudie un stade plus avancé de l'écaillage. Son étude porte sur les concepts mécaniques pilotant l'écaillage pour une interface constituée d'une alternance de fissures et de ligaments adhérents (figure VI.3). La présence de ces ligaments correspond à des ondulations concaves ponctuelles. Par analogie, on peut les associer aux ondulations concaves de la couche d'alumine dans le cas des barrières thermiques. En raison du sens de l'ondulation, les contraintes qui s'y développent sont peu favorables au décollement de l'interface oxyde / métal, conduisant à la formation de ligaments adhérents séparés par des portions décollées de l'oxyde.

Les conclusions d'Evans indiquent que :

- la présence des ligaments permet d'assurer la tenue du revêtement jusqu'à une contrainte critique,
- l'ajout de sollicitations mécaniques ou une modification de la géométrie locale autour des ligaments peut conduire à la rupture de ces ligaments (à travers la couche d'oxyde, l'interface oxyde / revêtement céramique ou dans la céramique),
- la résistance de l'oxyde à l'écaillage dépend de la répartition et de la taille des ligaments.

Nous verrons de quelles manières les mécanismes décrits ci-dessus s'appliquent aux différentes conditions d'écaillage rencontrées dans cette étude.

II. Effet du soufre

Cette étude porte sur deux substrats qui se distinguent l'un de l'autre par leur taux de soufre (matériau standard et matériau bas soufre).

Les essais et observations réalisés nous ont permis de confirmer l'effet du soufre montré dans la littérature.

Après une synthèse bibliographique, la localisation du soufre sera discutée en s'appuyant, notamment, sur des analyses réalisées à la microsonde ionique.

Puis les résultats expérimentaux, qui montrent l'effet du soufre, seront récapitulés.

Enfin, un modèle de l'effet soufre sera proposé.

1. Bibliographie

a. Mécanismes

Beaucoup d'études s'accordent sur un effet néfaste du soufre sur la tenue à l'écaillage d'un système contenant un film d'alumine sur un substrat, et ce, que le substrat soit un aluminure de nickel, un aluminure de fer ou un superalliage base nickel ([Pint1998], [Smialek1994], [Smialek1997], [Tolpygo1999], [Hou1999], [Hou2000], [Hou2001]). La diminution du taux de soufre est obtenue soit par un traitement de désulfuration soit par le recours à un procédé d'élaboration dit « bas soufre ».

L'effet du taux de soufre sur la résistance à l'écaillage est, toutefois, moins spectaculaire que l'amélioration obtenue dans le cas d'un dopage par des éléments dits actifs comme l'yttrium ([Hou1999]).

Smialek [Smialek1994] compare la résistance à l'écaillage en oxydation cyclique de plusieurs aluminofORMEURS étudiés dans la littérature en fonction du taux de soufre dans le substrat. Il en déduit un taux de soufre critique de 1 ppm, en dessous duquel la résistance à l'écaillage est améliorée.

Les mécanismes à l'origine de ces différences de comportement restent toutefois controversés dans la littérature et dépendent, notamment, des hypothèses émises sur la localisation du soufre ségrégué. Deux mécanismes principaux sont avancés:

- la ségrégation du soufre en surface des pores , ce qui agit sur leur croissance,
- la ségrégation du soufre à l'interface oxyde / métal, ce qui modifie la résistance interfaciale à l'écaillage.

D'après Grabke [Grabke1995], si le soufre ne peut pas ségréger à une interface métal / oxyde cohérente, la présence de toutes formes de surfaces libres telles que des pores nanométriques, des microfissures ou des défauts d'interfaces comme des dislocations d'accommodation suffisent à générer une force motrice suffisante pour provoquer la ségrégation du soufre.

Pour Hou ([Hou2000], [Hou2001]), le soufre peut ségréger autant au fond des pores qu'à une interface oxyde / métal mais simplement la force motrice dépend de la nature et de l'orientation de l'interface. Ainsi, Hou mesure des variations dans la présence de soufre ségrégué au cours du temps qu'elle attribue à la nature de l'interface (alumine de transition / substrat qui devient une interface alumine α / substrat).

D'après Rivoaland [Rivoaland2001], le soufre ne peut ségréger qu'à une surface libre et sa présence à une interface oxyde / métal est expliquée par le fait que le soufre a ségrégué lorsque l'interface était une surface libre.

Tolpygo [Tolpygo1999] étudie la ségrégation du soufre à une interface FeCrAl / alumine et attribue la force motrice de ségrégation aux contraintes de croissance de l'alumine et à la relaxation des contraintes dans la sous-couche par déformation viscoplastique.

Dans le cas des barrières thermiques, le sablage de la surface de la sous-couche a pour conséquence un écrouissage en surface qui peut se superposer aux contraintes de croissance et à la déformation plastique et être à l'origine de défauts augmentant les forces motrices de ségrégation. Toutefois, tous les phénomènes faisant intervenir la diffusion vont être influencés par la quantité de défauts et leurs effets peuvent, selon les

cas, favoriser ou au contraire s'opposer aux forces de ségrégation du soufre (cinétiques d'oxydation, fluage de la sous-couche, etc...).

Contrairement à Tolpygo [Tolpygo1999], Hou [Hou2001] attribue la ségrégation du soufre à une force motrice thermodynamique indépendamment de toutes contraintes dans l'alumine et indépendamment de la déformation plastique de la zone la plus externe de la sous-couche. En effet, Hou montre qu'il n'est pas possible de relier de façon systématique la quantité de soufre à la géométrie de l'interface, dont dépend l'état de contrainte, et que les contraintes n'agissent pas en tant que force motrice.

Quand les auteurs détectent du soufre, ils estiment que la saturation de la surface correspond à une monocouche atomique [Smialek1994], [Smialek1997], [Tolpygo1999].

b. Origine du soufre

Christien [Christien2000] détermine par GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) le profil de concentration du soufre pour un superalliage comparable revêtu d'un aluminure simple et d'un aluminure modifié par du platine.

Les résultats montrent qu'à l'état brut de dépôt, une concentration de l'ordre de 200 à 250 ppm atomique est mesurée localement à l'interface entre la zone interne et la zone externe dans la sous-couche et ce pour les deux sous-couches. La présence de soufre dans la sous-couche pour l'état brut de dépôt est attribuée à l'étape de dépôt pendant laquelle le taux de soufre ne peut pas être contrôlé.

Zhang [Zhang1999-2] a, lui aussi, comparé le profil du soufre mesuré par GDMS pour deux sous-couches : NiAl et (Ni, Pt) Al. Dans les deux cas, le traitement d'aluminisation est réalisé dans des conditions telles qu'elles conduisent à la formation d'un NiAl bas soufre. Les analyses par GDMS montrent que le revêtement NiAl contient très peu de soufre alors que le (Ni,Al)Pt contient un pic en soufre au niveau de l'interface entre la couche externe et la couche interne, c'est-à-dire à l'endroit du dépôt de platine. Ces mesures montrent que le soufre présent dans la sous-couche est dû à une contamination lors du traitement d'électrodéposition de platine.

Ces deux études montrent que le dépôt de la sous-couche réalisé dans des conditions standard introduit du soufre dans la sous-couche, et ce plus particulièrement lors du pré-dépôt de platine. Ceci laisse supposer que la sous-couche de cette étude contient du soufre, à l'état brut de dépôt, à l'interface entre la sous-couche interne et la sous-couche externe, et ce, quel que soit le substrat. Les taux de soufre déterminés par Christien, qui a étudié un système comparable, sont de plusieurs centaines de ppm.

Entre les deux matériaux de notre étude, seul le taux de soufre dans le superalliage varie. C'est donc le soufre contenu dans le superalliage qui est à l'origine des différences de comportement à l'écaillage entre le matériau bas soufre et le matériau standard. Le soufre incorporé dans la sous-couche au moment du dépôt ne participe pas à l'endommagement de l'interface, au moins pour les temps d'oxydation courts, ce qui tend à supposer qu'il est piégé et ne diffuse pas à travers la sous-couche.

Toutefois, les analyses réalisées par Christien [Christien2000] n'ont pas été reconduites pour des états oxydés, ne permettant pas de savoir si le soufre contenu à l'état brut de dépôt dans la sous-couche est piégé ou libre de ségréger. Zhang [Zhang1999-2] ne donne pas non plus d'informations sur la diffusion du soufre présent dans NiAlPt au cours des traitements à haute température.

c. Localisation du soufre

Récemment, la thèse de Rivoaland [Rivoaland2001] propose un modèle de ségrégation du soufre dans le cas d'un alliage d'aluminium de nickel modèle, qui permet de rendre compte des deux mécanismes cités précédemment. Le modèle proposé est le suivant (figure VI.4):

- les premiers stades de l'oxydation consistent en la formation d'alumines de transition par un mécanisme de croissance cationique, résultant en une injection de lacunes qui coalescent et forment des cavités à l'interface alumine de transition / métal (VI.4.a),
- le soufre ségrège à la surface des cavités, appauvrie en nickel,
- puis l'alumine α qui se forme comble peu à peu les cavités de l'interface alumine / NiAl (VI.4.b)
- tant que les cavités ne sont pas entièrement comblées, le soufre continue de ségréger à la surface libre,
- quand toutes les cavités ont été comblées par l'alumine α , le soufre reste piégé à l'interface alumine α / NiAl (VI.4.c),
- La croissance de l'alumine α génère des contraintes qui provoquent soit le flambage de la couche et des décohésions locales (le soufre peut alors continuer à ségréger), soit des écaillages localisés.

Ce modèle est basé sur des essais faits à une température de l'ordre de 900°C, pour laquelle le stade de formation des alumines de transition n'est pas négligeable. La question de la validité de ce modèle pour des températures où la transition $\theta \rightarrow \alpha$ est plus rapide peut se poser. La validité du modèle dépend alors de la comparaison entre la vitesse de ségrégation du soufre et celle de comblement des pores par le développement de l'alumine α , dont dépend la possibilité de trouver du soufre à l'interface alumine de transition / NiAl. En effet, plus la température augmente, plus le stade de formation des alumines de transition est court mais plus leur cinétique de croissance est rapide. L'application du modèle proposé à la température de 1100°C suppose qu'à cette température, les cavités formées lors de la croissance cationique des alumines de transition permettraient la ségrégation du soufre, ce qui expliquerait sa présence ultérieurement à l'interface alumine α / métal.

Ce modèle permet de justifier la présence du soufre au fond des pores de l'interface alumine α / sous-couche puisque Rivoaland a montré que le soufre ségrège à une surface libre. Il permet aussi de justifier la présence du soufre de manière discontinue à l'interface oxyde / métal aux anciens emplacements des pores formés à l'interface alumine de transition / sous-couche.

Dans le cas des barrières thermiques, conformément aux hypothèses avancées dans la littérature, plusieurs mécanismes sont envisageables (figure VI.5)

- le soufre n'est présent qu'au fond des pores à l'interface oxyde / métal (figure VI.5.a),

- le soufre ségrège au fond des pores de l'interface oxyde / métal et est présent de manière discontinue sur la portion de l'interface oxyde / métal restée adhérente (figure VI.5.b),
- le soufre ségrège sur les surfaces libres et à une interface dont les défauts servent de force motrice pour la ségrégation. Le taux de ségrégation peut varier entre la surface libre et l'interface et dépendre de la nature de l'interface (figure VI.5.b).

L'intervention d'un mécanisme dépend de nombreux paramètres déjà évoqués (nature de l'interface oxyde / métal, présence de pores à l'interface oxyde / métal, etc..) et, par conséquent, de la nature exacte du système étudié. D'autres paramètres vont aussi influencer les mécanismes actifs, comme :

- la possibilité du soufre de suivre l'interface au cours de l'oxydation. En effet, la croissance de l'alumine α par un mécanisme anionique implique le déplacement de l'interface oxyde / métal. L'absence de soufre dans la couche d'alumine tend à confirmer le fait que le soufre suit l'interface,
- la présence de défauts ou non à l'interface qui agissent comme des sources de force motrice pour la ségrégation,
- l'origine de la force motrice, etc...

Comme cela a déjà été discuté dans les chapitres II et III, le taux de soufre du superalliage n'a pas d'influence sur la morphologie de la couche d'alumine, ni sur la chimie de l'interface en accord avec Smialek [Smialek1997].

Selon les auteurs, l'effet du soufre se traduit par :

- une réduction de l'énergie de l'interface oxyde / métal [Smeggil1988] [Pint1996-2],
- un effet sur l'évolution de la porosité à l'interface oxyde/ métal [Hou2001], et plus particulièrement, sur la vitesse de croissance des pores qui diminue en l'absence de soufre [Pint1997-2], [Pint1996-2].

Ces deux effets ne sont pas antinomiques puisqu'une réduction de l'énergie de l'interface peut modifier la cinétique de croissance des pores indépendamment de tout autre effet.

Toutefois, dans un article récent, Hou [Hou2001] conclut que :

- le mécanisme par lequel le soufre diminue la résistance à l'écaillage d'un système alumine / alliage aluminoforeur n'est pas connu,
- les mesures de la résistance mécanique de l'interface ne permettent pas de prouver une diminution de cette résistance.
- l'effet du taux de soufre sur la résistance de l'interface peut s'expliquer par une différence sur la quantité de défauts et, notamment, la quantité de pores à l'interface.

Par conséquent, si tous les auteurs s'accordent sur l'effet néfaste du soufre sur la résistance à l'écaillage d'un système alumine / alliage aluminoforeur, les mécanismes à l'origine de cet effet sont toujours mal connus et dépendent de nombreux paramètres dont:

- l'origine de la ségrégation du soufre,
- sa localisation exacte,
- l'évolution de cette ségrégation dans le cas d'une interface dynamique,
- la relation entre les pores à l'interface et le taux de soufre.

2. Détection et localisation du soufre

Afin de mieux comprendre la ségrégation du soufre selon les conditions d'oxydation, des analyses ont été réalisées avec une microsonde ionique (SIMS, Secondary Ions Mass Spectrometry). Ces analyses ont été réalisées dans le cadre d'un contrat ANVAR en collaboration avec le CIG de Fontainebleau [Molins2002]. La microsonde ionique offre de bonnes performances analytiques pour l'analyse des éléments mineurs. En effet, la résolution spatiale en profondeur est particulièrement élevée, puisque la couche de surface perturbée par le bombardement primaire et émettant les ions secondaires est de quelques dizaines de nanomètres seulement. L'analyse de surface est l'une des applications privilégiées de cette méthode avec en corollaire la possibilité de déterminer des profils de concentration jusqu'à quelques microns de profondeur.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- les ions primaires sont des ions $^{133}\text{Cs}^+$, accélérés à 10kV à la source,
- le courant primaire est variable selon les échantillons utilisés,
- les ions secondaires observés sont $^{32}\text{S}^-$ et $^{58}\text{Ni}^-$,
- la haute tension d'accélération secondaire est de -4,5 kV,
- la résolution de masse utilisée permet de séparer les masses respectives de S et O,
- le réglage de la colonne secondaire est optimisé pour avoir une zone analysée de diamètre 8 μm .

Les échantillons analysés sont recouverts uniquement de la sous-couche afin de pouvoir atteindre l'interface alumine/ sous-couche lors de la réalisation du profil par abrasion ionique.

Le dépôt de NiAlPt est le même que celui du système barrière thermique complet. Les résultats reportés ici ne concernent que l'AM1 standard.

Des échantillons à l'état brut de dépôt et oxydés 1h, 10h et 50h à 1100°C ont été analysés. A l'état brut de dépôt, contrairement aux échantillons recouverts d'un système barrière thermique complet, la surface de la sous-couche est exempte d'oxyde. Après 1h, 10h et 50h à 1100°C, les échantillons présentent des épaisseurs d'alumine respectives de 0,3-0,5 μm , 1-1,5 μm et 2,5-3 μm .

Des profils ont été réalisés en divers endroits des échantillons. Seules les variations de nickel et de soufre ont été enregistrées, le profil du nickel permettant de localiser l'interface entre l'alumine et NiAlPt au cours de l'abrasion.

Pour disposer d'une méthode de comparaison, des analyses ont été préalablement réalisées sur un échantillon revêtu d'une sous-couche NiAlPt non oxydée. Les résultats de deux profils nickel et soufre sont représentés sur la figure VI.6.

Le temps d'abrasion est indiqué sur l'axe des abscisses. Le temps d'abrasion ne peut pas être directement relié à la profondeur abrasée puisqu'il n'a pas été réalisé de calibration. De plus, la vitesse d'abrasion varie dans le cas d'un multi-matériau. Les profils de la figure VI.6 montrent toutefois la présence ponctuelle de soufre dans la sous-couche d'accrochage et l'absence de ségrégation de surface.

Des profils ont été réalisés sur les échantillons oxydés, le profil du nickel permettant de situer l'interface entre l'alumine et la sous-couche. La figure VI.7 reprend trois des 17 profils réalisés sur l'échantillon oxydé 1h. L'interface est signalée par un trait vertical. Les profils sont très différents selon la zone analysée. Sur l'ensemble des profils, cinq montrent un enrichissement en soufre dans la sous-couche, sept profils montrent la présence de soufre dans la sous-couche et à proximité de l'interface alumine/ sous-couche et cinq profils sont totalement plats. Ces résultats présentent une importante dispersion et montrent que le soufre peut être présent dans certaines zones de l'interface mais pas tout le long de l'interface. La technique d'analyse ne permet pas de relier un profil à la morphologie exacte de l'interface traversée ni à la présence d'ondulations plus marquées ou à la présence de pores. En raison de la résolution spatiale de la méthode, la zone analysée correspond soit à une portion d'interface intacte soit elle intègre une portion d'interface endommagée (présence de pores interfaciaux).

Les profils réalisés sur les autres échantillons (10h et 50h d'oxydation) montrent des profils comparables. De plus, la ségrégation du soufre à l'interface oxyde / métal, lorsqu'elle est observée, est de plus en plus marquée (figure VI.8).

La dispersion des résultats provient de la complexité géométrique de l'interface ondulée à traverser lors des abrasions ioniques et de la méthode de localisation de cette interface.

Des photos MEB réalisées sur les impacts de la sonde ionique montrent que, en raison de la non planéité de l'échantillon, le cratère obtenu après l'abrasion ionique n'a pas la forme d'une cuvette carrée (figure VI.9). Cette forme de cratère indique bien que la traversée de l'interface oxyde / métal n'est pas franche mais progressive pendant un intervalle d'abrasion, ce qui a pour conséquence un problème de détection localisée du soufre.

Ces analyses montrent la difficulté d'appliquer cette technique sur des interfaces ondulées. Travailler sur des échantillons plans devrait permettre d'améliorer la résolution en profondeur permettant de localiser plus précisément l'interface et de détecter le soufre.

Toutefois, les analyses SIMS montrent que le soufre est présent de façon discontinue à l'interface oxyde / métal et que la quantité de soufre détectée augmente avec le temps de pré-oxydation.

Ces observations, malgré la difficulté expérimentale rencontrée dans le cas de ces interfaces diffuses, nous amènent à penser que le soufre est localisé en surface des pores situés à l'interface alumine α / sous-couche et que la teneur en soufre augmente avec la quantité de pores interfaciaux. En effet, la fraction surfacique de pores augmente avec le temps conformément à la figure V.21, pouvant expliquer l'augmentation de la quantité interfaciale de soufre en fonction du temps.

3. Mise en évidence de l'effet du soufre

Dans ce paragraphe, nous allons voir en quoi les essais réalisés montrent un effet du soufre sur la résistance à l'écaillage.

Des essais présentés dans cette étude ont permis de comparer des éprouvettes avec un substrat standard et des éprouvettes avec un substrat bas soufre.

Il s'agit des essais :

- d'oxydation isotherme qui font l'objet du chapitre III,
- de fatigue anisotherme traités dans le chapitre IV,
- et de ceux d'écaillage traités dans le chapitre V.

Nous ne disposons pas d'essais comparatifs en oxydation cyclique.

Dans ce paragraphe, nous allons comparer les résultats obtenus entre les éprouvettes avec un substrat standard et ceux obtenus avec un substrat bas soufre sous ces différentes sollicitations.

a. Oxydation isotherme

Les observations présentées dans le chapitre II montrent que le taux de soufre du superalliage n'a pas d'influence sur la morphologie et la nature des couches d'alumine formées à 1100°C.

Peu d'essais en oxydation isotherme sont menés jusqu'à l'écaillage spontané du revêtement. La plupart des essais sont des essais interrompus, certains étant suivis d'un essai de compression permettant de tester la résistance à l'écaillage. Ces derniers permettent de juger de l'effet du soufre sur l'endommagement en oxydation isotherme.

D'après le chapitre V, la comparaison des essais réalisés sur les deux substrats montrent que :

- tous paramètres égaux par ailleurs, les éprouvettes bas soufre ont une meilleure résistance à l'écaillage que les éprouvettes de substrat standard, ce qui se traduit par un décalage de la courbe de déformation à l'écaillage en fonction du temps de pré-oxydation vers les durées plus longues (figure VI.10),
- de plus, très rapidement le délaminage est localisé presque entièrement à l'interface oxyde / métal pour le matériau standard alors que l'effet est de nouveau décalé dans le temps pour le matériau bas soufre (figure VI.11).

Ces conclusions et les observations réalisées montrent que l'endommagement sous des sollicitations thermiques isothermes est retardé pour le matériau bas soufre par rapport au matériau standard.

Bien que l'effet du soufre sur la durée de vie à écaillage n'ait pas été étudié directement, ces résultats laissent supposer une augmentation de la durée de vie à l'écaillage pour le matériau bas soufre par rapport au matériau standard pour des sollicitations thermiques isothermes. Cet effet sur la durée de vie est confirmé par Ibégazène [Ibégazène2000] sur des systèmes barrières thermiques comparables à ceux de l'étude.

b. Fatigue anisotherme

Concernant les essais de fatigue anisotherme, deux essais nous permettent de juger de l'influence du soufre sur la durée de vie à l'écaillage. Ces essais et les observations associées sont présentés dans le chapitre IV (§II.6). Nous rappellerons simplement qu'ils montrent que :

- la durée de vie à l'écaillage sous des sollicitations thermomécaniques augmente quand le taux de soufre du superalliage diminue,
- l'endommagement développé de façon prépondérante diffère entre le matériau standard et le matériau bas soufre. Ainsi, l'éprouvette standard présente un endommagement de la couche d'alumine et de ses interfaces plus important que l'éprouvette bas soufre. La fissuration transverse dans la sous-couche, dans l'oxyde et dans la céramique est un mode d'endommagement plus développé sur l'éprouvette bas soufre.

Le cycle appliqué pour ces essais contient une composante en traction à la température ambiante. Cette partie du cycle favorise la fissuration transverse, et ce d'autant plus que la sous-couche a un comportement fragile en dessous de sa température de transition ductile / fragile (vers 700°C). Toutefois, la formation de multicouches est une forme d'endommagement caractéristique en fatigue anisotherme selon le mécanisme décrit dans le paragraphe V de ce chapitre. Les deux mécanismes d'endommagement sont donc susceptibles de se produire. D'après le mécanisme proposé dans le paragraphe V de ce chapitre, la formation des multicouches est facilitée par une faible résistance de l'interface oxyde / métal.

La prépondérance de la formation des multicouches observée dans le cas du matériau standard par rapport au matériau bas soufre est par conséquent une preuve supplémentaire de l'effet du soufre sur l'adhérence du revêtement et, notamment, sur la résistance de l'interface oxyde / métal.

En raison de la résistance de l'interface, l'endommagement ne va pas être le même pour les deux matériaux pour un même cycle thermo-mécanique et la durée de vie du matériau standard est diminuée.

4. Discussion de l'effet du soufre

Entre un superalliage contenant 2 ppm et un alliage en contenant environ 0,2 ppm, l'effet du soufre se traduit par :

- une amélioration de la tenue à l'écaillage du revêtement de barrière thermique sous sollicitations isothermes et sous sollicitations thermiques et mécaniques couplées.

La comparaison des essais réalisés sur le substrat standard et sur un substrat bas soufre montre que les différences observées peuvent être reliées à la résistance de l'interface oxyde / métal, qui est meilleure pour le substrat bas soufre.

La résistance de l'interface à l'écaillage peut dépendre :

- du taux de porosité, plus l'interface contient de décohésions, moins elle offre de résistance à la propagation d'une fissure interfaciale,
- de l'énergie de rupture de l'interface oxyde / métal adhérente,

- de l'évolution de l'énergie de rupture des autres milieux de délaminage (alumine/ interface alumine / zircone, zircone).

Dans ce paragraphe, nous allons voir dans quelles mesures nous pouvons confirmer ces différentes hypothèses.

Pour expliquer l'effet du soufre, nous nous baserons uniquement sur les essais réalisés sous des sollicitations thermiques isothermes, essais pour lesquels nous disposons de deux types d'éprouvettes (AG2C et cylindriques).

a. Porosité interfaciale et effet du soufre

Le graphe de la figure VI.12 montre l'évolution de l'aire moyenne des pores en fonction du temps sous des sollicitations thermiques isothermes. Les valeurs correspondantes sont données en annexe I.

Nous constatons que :

- la tendance globale tend à montrer une évolution plus rapide de l'aire des pores en fonction du temps de pré-oxydation pour le matériau standard par rapport au matériau bas soufre.

Toutefois, en l'absence d'indications sur la dispersion de ces mesures, nous ne pouvons affirmer dans quelle proportion ces courbes sont différentes.

De plus, la comparaison des aires moyennes des deux matériaux pour le seul temps équivalent disponible (8h) ne permet pas de confirmer cet effet.

En effet, la comparaison des aires moyennes de pores pour deux éprouvettes AG2C pré-oxydées pendant 8h à 1100°C montre que l'aire moyenne pour le matériau standard est légèrement inférieure à celle du matériau bas soufre ($3 \mu\text{m}^2$ au lieu de $5,6 \mu\text{m}^2$), ce qui contredit l'hypothèse selon laquelle le soufre favorise la croissance des pores. Aux incertitudes de mesures près, nous pouvons considérer que ces valeurs sont égales.

En l'absence de barres d'erreurs, ces résultats contredisent l'effet du soufre sur la croissance des pores.

Toutefois, plusieurs paramètres permettent de répondre à cette contradiction.

D'après les mécanismes proposés dans le paragraphe III.3 de ce chapitre, le nombre de germes de pores dépend de la rugosité. Les rugosités initiales de nos échantillons ne sont pas connues et nous ne disposons pas d'éléments permettant de les quantifier. Etant donné que la rugosité initiale dépend du procédé de fabrication et notamment du procédé de sablage, une forte dispersion n'est pas à exclure. Le nombre de germes de pores peut donc différer d'un échantillon à l'autre. Si le nombre de germes est très différent entre deux échantillons, il peut masquer l'effet de la vitesse de croissance des pores. Cette dispersion sur le nombre de germes peut aussi affecter d'autres mesures comme, par exemple, la fraction surfacique de pores et, bien évidemment, la densité de pores. C'est d'ailleurs ce que montre la courbe de fraction surfacique de pores en fonction du temps de pré-oxydation, pour laquelle les tendances sont imprécises pour les temps courts d'oxydation.

La seconde hypothèse provient de la méthode de mesure. Les mesures sont faites à partir de l'observation de la surface des éprouvettes suite à l'écaillage, et les pores sont observables dans les zones où la sous-couche est mise à nue. La fraction de sous-couche visible dépend de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal. Pour les

deux éprouvettes en question, les fractions de délaminage sont de 0,94 et de 0,35 pour, respectivement, le matériau standard et le matériau bas soufre. Ainsi, dans le cas de l'éprouvette bas soufre, seule 35 % de la surface de la sous-couche est visible. Il s'agit des zones pour lesquelles le délaminage s'est produit à l'interface oxyde/ métal, donc des zones ayant une faible résistance par rapport au reste de l'interface restée adhérente. La population de pores observée correspond donc aux pores de plus grandes tailles. Dans le cas de l'éprouvette standard, pratiquement la totalité de la surface de la sous-couche est visible. Par conséquent, pratiquement la totalité de la population des pores est mesurée et pas uniquement les pores de plus grande taille. Les schémas de la figure VI.13 illustre ce problème de fenêtre d'observation et donne un aperçu de la part de la population observée dans les deux cas ((a) tous les pores sont observés, (b) seuls les pores de plus grande taille sont observés). La moyenne de l'aire des pores dans le cas où seules les zones les plus endommagées de l'interface sont observées est supérieure à celle de l'aire de la population totale de pores. Ce raisonnement nous montre que les aires mesurées sur des échantillons présentant une faible fraction surfacique de délaminage à l'interface oxyde / métal sont surestimées.

Ainsi, pour le matériau bas soufre, la courbe de localisation du délaminage est décalée dans le temps par rapport au matériau standard, la comparaison des deux matériaux pour un temps donné est donc biaisée par la fenêtre d'observation puisque les fractions de sous-couche visible sont différentes.

Cette dernière hypothèse laisse supposer que les valeurs de l'aire des pores sur le substrat bas soufre pour 8h de pré-oxydation sont surestimées. Il en sera de même pour toutes les aires estimées pour les échantillons présentant une faible fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal. Le graphe de la figure VI.14 reprend les valeurs du graphe de la figure VI.12 et montre le décalage des points engendré par la fenêtre d'observation.

Ainsi, la tendance générale qui se dégage de la courbe de la figure VI.14 et les arguments développés précédemment tendent à conforter l'hypothèse selon laquelle la croissance des pores à haute température est ralentie en l'absence de soufre.

Toutefois, en l'absence de données sur la dispersion des résultats disponibles, la comparaison des mesures ne permet pas de conclure de manière catégorique sur l'effet du soufre sur la cinétique de croissance des pores.

Pour répondre à cette interrogation, plusieurs solutions sont envisageables :

- la première consisterait à pouvoir travailler sur une plage de temps plus étendue dans le cas du matériau standard, ce qui permettrait de mieux suivre la cinétique de croissance. Pour cela, des conditions d'essais moins endommageantes doivent être envisagées, afin de pouvoir réaliser des pré-oxydations plus longues. Dans ce cas, la géométrie AG2C, qui associe deux rayons de courbures, est particulièrement sévère vis-à-vis de l'écaillage.
- la deuxième solution proposée consiste à pallier la contrainte de la fenêtre d'observation imposée par la surface de sous-souche visible. Une méthode d'observation des décohésions « in-situ » permettrait de s'affranchir de cette limite, la présence de la barrière est, à cet égard, un obstacle. En l'absence du revêtement céramique, Wang [Wang1999] a pu suivre l'évolution des décohésions d'alumine sur un superalliage base nickel au cours d'un essai de fatigue. L'absence de céramique permet l'observation directe par

microscopie optique des « cloques » d'oxyde formées par les décohésions de l'interface ondulée.

Enfin, il apparaît, ici, indispensable de mieux connaître l'état initial et, notamment, la rugosité de l'interface oxyde / métal, afin d'assurer la reproductibilité des essais mécaniques et une comparaison plus pertinente avec les pièces industrielles.

b. Résistance d'une interface adhérente et taux de soufre

Alors que le paragraphe précédent tente de montrer la relation entre le taux de soufre du superalliage et la cinétique de croissance des pores à l'interface oxyde / métal, ce paragraphe s'intéresse à la relation entre le taux de soufre et la résistance de l'interface oxyde / métal restée adhérente.

La démonstration sera basée sur le raisonnement suivant. Soit l'évolution de la résistance de l'interface oxyde / métal peut être reliée directement au taux de porosité, soit l'évolution de la porosité ne permet pas d'expliquer totalement l'évolution de la résistance interfaciale. Dans le second cas, cela revient à considérer qu'indépendamment de l'évolution de la porosité, la présence de soufre ségrégué à l'interface oxyde / métal restée adhérente modifie sa résistance, et se traduit notamment par une diminution de l'énergie de rupture de l'interface.

Afin de répondre à ces questions, nous nous reporterons aux courbes des figures VI.15, IV.16 et VI.17, qui représentent l'évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction de :

- la fraction surfacique de pore (F_s),
- de l'aire moyenne des pores,
- et d'un paramètre d^* défini à partir d'un formalisme de la mécanique de la rupture.

La fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal mesurée suite à l'essai de compression traduit la résistance de cette interface par rapport aux autres localisations possibles de délaminage, dont nous considérons la résistance constante.

La fraction surfacique de pores se rapproche d'un paramètre de dommage de l'interface oxyde / métal, qui tient compte des proportions respectives de zones adhérentes et de zones délaminées indépendamment de leur forme et de leur répartition.

L'aire moyenne des pores est un paramètre type mécanique de la rupture, qui traduit l'importance de la taille des défauts.

Le paramètre d^* est déduit des valeurs de K (en mode I et en mode III) [François1995], facteur d'intensité de contrainte appliqué à des fissures de longueur $2a$ distantes de $2b$ dans une plaque infinie, soumise à une contrainte homogène (figure VI.18), et qui vaut :

$$\begin{aligned} K_I &= \sigma \sqrt{\pi a} \left(\frac{2b}{\pi a} \operatorname{tg} \frac{\pi a}{2b} \right)^{1/2} \\ K_{III} &= \tau \sqrt{\pi a} \left(\frac{2b}{\pi a} \operatorname{tg} \frac{\pi a}{2b} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{Equations VI.1 et IV.2})$$

Nous en avons déduit une valeur d^* , qui à la différence de l'aire moyenne des pores tient compte de la distance interpores.

Par analogie avec les équations VI.1 et VI.2, le paramètre d^* est défini par :

$$d^* = a \left(\frac{2b}{\pi a} \operatorname{tg} \frac{\pi a}{2b} \right) \quad (\text{Equation VI.3})$$

Sachant que, pour des objets isotropes dans un milieu homogène, la relation qui relie la taille d'un pore (d_{pore}) et la distance interpore ($d_{\text{interpore}}$) est :

$$\frac{d_{\text{interpore}}}{d_{\text{pore}}} = \frac{1 - F_s}{F_s} \quad (\text{Equation VI.4})$$

d^* peut être exprimé en fonction de F_s (fraction surfacique de pore) et de d_{pore} :

$$d^* = \frac{d_{\text{pore}}}{2} \times \frac{2F_s}{\pi} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi F_s}{2} \right) \quad (\text{Equation VI.5})$$

Le paramètre d^* est, comme l'aire des pores, un paramètre de type mécanique de la rupture mais par rapport à d_{pore} , il tient compte de deux distances : la longueur de pore et la distance entre deux pores. d^* traduit, à la fois, l'importance de la taille des pores et de leur densité.

La courbe de la figure VI.15 montre une évolution de la fraction de délaminage à l'interface avec la fraction surfacique de pores. Cette tendance traduit un effet de la présence des pores sur la résistance de l'interface oxyde / métal. Toutefois, il est difficile d'affirmer si les points correspondant aux éprouvettes standard et bas soufre suivent une loi unique.

Les courbes des figures VI.16 et VI.17 qui expriment la fraction de délaminage en fonction, respectivement, de l'aire des pores et de d^* , montrent par contre une meilleure corrélation entre ces paramètres, cette corrélation étant fonction de la nature du substrat (standard et bas soufre).

Pour des défauts de mêmes tailles ou pour un paramètre d^* égal, la fraction de délaminage à l'interface oxyde/ métal est plus importante pour le matériau standard que pour le matériau bas soufre.

Cette comparaison indique que la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal dépend, en partie, de la résistance de l'interface restée adhérente et que cette résistance est différente selon la nature du substrat (bas soufre ou standard).

Ainsi, ceci semble conforter l'hypothèse selon laquelle le taux de soufre a une influence sur la résistance de l'interface oxyde / métal restée adhérente.

L'ensemble des observations chimiques et mécaniques réalisées dans cette étude semble montrer que :

- *lorsqu'il ségrège, le soufre est présent en surface des pores et en quantité variable à l'interface oxyde / métal,*
- *l'appauvrissement en soufre du superalliage bas soufre (0,2 ppm au lieu de quelques ppm) limite sa ségrégation,*

- *le soufre initialement présent dans la sous-couche pour les deux matériaux et introduit au cours du dépôt de platine ne modifie pas, pour les temps courts, l'effet du traitement bas soufre du superalliage,*

Concernant les mécanismes à l'origine de l'effet du soufre, nous pouvons conclure que :

- *les essais réalisés n'ont pas permis de conclure de façon formelle sur l'effet du soufre sur la cinétique de croissance des pores,*
- *la ségrégation du soufre à l'interface oxyde / métal dans le cas du substrat standard modifie la résistance à l'écaillage de l'interface,*
- *l'utilisation d'un substrat bas soufre permet de retarder la dégradation de l'interface oxyde / métal dans le temps (figure VI.16).*

La comparaison des essais réalisés sur les deux substrats a bien confirmé l'effet du soufre sur la résistance à l'écaillage du système barrière thermique et, notamment, sur l'endommagement de l'interface oxyde / métal.

III. Endommagement sous oxydation isotherme

1. Origine des contraintes

Tous les traitements d'oxydation isotherme consistent en un chauffage, un temps de maintien à haute température (900°C ou 1100°C) et un refroidissement. La durée du temps de maintien varie entre 4h et 500h.

L'étape du temps de maintien et celle du refroidissement ont toutes deux des conséquences sur l'endommagement du matériau. La première est à l'origine de contraintes de croissance (dus à la croissance de l'oxyde). Pendant la seconde (refroidissement), des contraintes d'origine thermique sont générées à cause des différences de coefficients de dilatation thermique entre les différentes couches du matériau.

Lors du maintien à 1100°C, les évolutions du matériau à prendre en compte pour la modification de la résistance à l'écaillage sont (cf. chapitre III) :

- l'épaisseur de la couche d'alumine dont la croissance est contrôlée par un mécanisme mixte (mécanisme anionique à l'interface avec la sous-couche et mécanisme cationique à l'interface avec la zircone).
- l'ondulation de la couche d'alumine, qui évolue au cours des traitements. Elle dépend de la rugosité initiale et est modifiée par les contraintes de croissance et la présence de défauts et de décohésions locales.
- la présence de défauts : la germination et la croissance de pores à l'interface alumine / sous-couche. Ces pores sont à l'origine de l'alternance des zones adhérentes et non adhérentes à cette interface.
- la morphologie de la couche d'oxyde formée d'une alternance de zones compactes et de zones poreuses formées en vis à vis des pores.

A l'issue du traitement isotherme, l'état de contrainte du système est déterminé par l'ensemble des contraintes de croissance générées lors de la croissance de l'oxyde.

Les contraintes de croissance ont plusieurs origines :

- la croissance de l'oxyde par un mécanisme anionique suppose que la transformation du métal consommé en oxyde implique un changement de volume source de contraintes. Le changement de volume est exprimé par le rapport de Pilling-Bedworth (RPB). Dans le cas de la formation de l'alumine sur le NiAl, le rapport de Pilling-Bedworth calculé par Xu [Xu2000] et Mévrel [Mévrel2001] et cité par Caliez [Caliez2001] est de 1,60.

- des contraintes de compression peuvent aussi être générées par la croissance latérale de l'oxyde.

La croissance de l'oxyde sur un substrat présentant un rayon de courbure concave ou convexe modifie cet état de contrainte. Le cas d'un mécanisme strictement anionique est comparé à celui d'un mécanisme strictement cationique par Christl [Christl1989] cité par Schütze [Schütze1997]. La figure VI.19 représente le cas des deux mécanismes pour les deux courbures possibles du substrat. Dans le cas d'un mécanisme anionique, un rayon de courbure convexe induit un gradient de contrainte de traction, et un rayon de courbure concave est à l'origine d'un gradient de contrainte de compression. Ces contraintes vont se superposer à celles dues au changement de volume et à la croissance latérale qui génèrent, dans notre cas, des contraintes de compression.

La croissance de l'alumine sur le substrat NiAl génère des contraintes en compression de l'ordre de 1 GPa. Ces contraintes sont le plus souvent négligées par rapport aux contraintes thermiques créées lors du refroidissement à la température ambiante.

La courbure locale et macroscopique peut modifier l'état de contrainte du au refroidissement. Une représentation schématique des tendances est proposée par Schutze [Schutze1997] (figure VI.20). Il distingue le cas d'une courbure concave de celui d'une courbure convexe et compare le cas d'un écart positif et celui d'un écart négatif entre les coefficients de dilation thermique de l'oxyde et du substrat. Pour le système de l'étude, le coefficient de dilatation thermique de l'alumine est inférieur à celui du substrat.

Les contraintes d'origine thermique se superposent aux contraintes de croissance traitées précédemment et l'ensemble est modifié par la relaxation des contraintes. Dans le cas de notre matériau, les contraintes thermiques sont à l'origine dans l'oxyde de contraintes de compression 3 à 4 fois supérieures aux contraintes de croissance [Caliez2001].

A l'issue du traitement d'oxydation isotherme, l'état de contrainte dans la couche d'oxyde est complexe. Cette complexité est encore accentuée par la présence de défauts, comme des micro-flambages de la couche d'alumine, qui modifient localement l'état de contrainte (chap.VI.I) et par les ondulations de la couche d'alumine.

2. Mécanisme d'écaillage sous oxydation isotherme

Les essais d'oxydation isotherme sont présentés dans les chapitres III et V. La plupart de ces essais sont des essais interrompus, c'est-à-dire qu'ils ont été interrompus avant l'écaillage de la barrière thermique qui est le critère de durée de vie.

L'observation de ces éprouvettes a permis d'observer les différents stades menant à l'écaillage final. L'essai de compression a alors été utilisé pour évaluer la résistance à l'écaillage des éprouvettes ayant déjà subi un traitement d'oxydation.

Plusieurs cas sont alors possibles (figure VI.21):

- l'écaillage peut se produire au cours du temps de maintien,
- l'écaillage survient au cours du refroidissement,
- l'ajout d'une contrainte macroscopique de compression est nécessaire pour provoquer l'écaillage.

Ces trois cas traduisent des stades plus ou moins avancés de l'endommagement de l'interface oxyde / métal, dont les étapes successives sont présentées dans ce paragraphe.

La présence d'ondulations de la couche d'alumine a pour conséquence la formation de décohésions locales à l'interface alumine / sous-couche aux sommets des ondulations convexes d'après le mécanisme proposé par Hutchinson [Hutchinson2000]. La couche d'alumine détachée flambe alors sans qu'il soit nécessaire d'imposer des contraintes de compression supplémentaires. Ce flambement local conduit à la formation de « cloques » dont l'état de contrainte sur les bords favorise leur croissance ([Evans1983]).

Après un stade de germination, les décohésions et les « microflambages » suivent plusieurs étapes, qui sont :

- leur croissance,
- leur coalescence,
- et, finalement, leur percolation.

L'évolution de la densité des pores (figure VI.22) en fonction du temps de pré-oxydation montre que cette densité décroît dès les temps courts étudiés (4h pour l'AM1 standard et 8h pour l'AM1 bas soufre). Cette décroissance montre que :

- le stade de la germination est dépassé (le nombre de germes n'augmente pas),
- le stade de la coalescence est atteint pour une certaine quantité de pores (le nombre de germes diminue).

Si aucun nouveau germe ne se forme, cela signifie que des pores sont présents sur tous les sites de germination que constituent les sommets convexes de l'alumine. L'augmentation de la fraction surfacique de pores au cours du temps est, par conséquent, due à leur croissance et à leur coalescence.

La croissance des pores à l'interface oxyde / métal qui conduit à leur coalescence progressive est due :

- aux contraintes de croissance de l'alumine, qui ajoutent des contraintes de compression dans l'oxyde et augmentent les contraintes aux bords de la zone flambée favorisant ainsi la croissance des cloques,
- à la déformation plastique de la sous-couche par la relaxation des contraintes à haute température.

Lorsque la coalescence est suffisamment avancée, les pores constituent une phase percolée et l'interface oxyde / métal peut être décrite comme une alternance de zones de non-contact et de ligaments qui garantissent l'adhérence du revêtement jusqu'à une contrainte critique ([Evans1999]).

Les différents cas d'écaillage (figure VI.21) décrits précédemment peuvent être interprétés selon les schémas suivants (figure VI.23):

- pour des durées de traitement longues, la taille et la quantité de ligaments diminuent et les contraintes de croissance de l'alumine suffisent à déclencher l'écaillage. En effet, le revêtement constituant les espaces inter-ligaments est de plus en plus aisément flambé et la résistance offerte par les ligaments ne suffit pas à empêcher le flambage macroscopique qui est à l'origine de l'écaillage.
- l'écaillage se produit au cours du refroidissement. La quantité de ligaments résiduels est supérieure au cas précédent et ce sont les contraintes de refroidissement qui provoquent le flambage du revêtement.
- un essai de compression est nécessaire pour provoquer l'écaillage. C'est le cas de tous les essais pour lesquels l'endommagement de l'interface est intermédiaire entre l'état brut de dépôt et les cas cités précédemment. Suivant le niveau d'endommagement, une sollicitation de compression plus ou moins importante sera nécessaire pour provoquer l'écaillage du revêtement.

Les éprouvettes AG2C de substrat bas soufre et oxydées respectivement 64h et 95h à 1100°C en isotherme correspondent à deux des cas décrits précédemment. L'éprouvette oxydée 64h s'est écaillée au cours de l'essai de compression alors que l'éprouvette oxydée pendant 95h s'est écaillée au cours du refroidissement. Toutefois, les deux éprouvettes présentent la même fraction surfacique de pores (environ 0,6) et pratiquement le même taux de délaminage à l'interface oxyde / métal (96% et 97 %), c'est-à-dire le même taux surfacique de ligaments restant adhérents. Entre ces deux éprouvettes, la répartition et la taille des ligaments restants varient et ce sont ces paramètres qui vont modifier la résistance à l'écaillage. Ces deux essais montrent l'importance des stades de coalescence et de percolation et notamment des valeurs extrêmes prises par ces grandeurs, qui vont conditionner la résistance à l'écaillage. En effet, la figure VI.24 montre l'histogramme des zones délaminées pour l'échantillon oxydé 64h. On constate qu'un facteur 100 existe entre les plus grandes et les plus petites distances délaminées. Les plus grandes distances délaminées sont mesurées pour les zones où les pores ont percolé et sont les plus susceptibles de s'écailler. Entre les deux éprouvettes, la taille de ces zones percolées conditionne la résistance à l'écaillage du revêtement.

Nous avons déjà vu que la géométrie de l'interface détermine le nombre de germes de pores et notamment l'amplitude, la fréquence et les angles des ondulations convexes. La croissance, la coalescence et la percolation des pores vont aussi dépendre de la géométrie de l'interface aux différents niveaux.

3. Modèle d'endommagement sous oxydation isotherme

Sous oxydation isotherme, la principale forme d'endommagement des barrières thermiques consiste en la formation de pores à l'interface oxyde / métal. Les images de

la figure VI.25 montrent que ces pores grossissent et coalescent au cours des traitements à haute température.

Les éprouvettes AG2C se prêtent particulièrement à l'étude de la croissance des pores pour plusieurs raisons :

- la géométrie de cette éprouvette se caractérise par la présence de deux rayons de courbure : un rayon de courbure concave et un rayon de courbure convexe. Bickard [Bickard1998] montre que cette géométrie favorise tout particulièrement la présence de pores à l'interface oxyde /métal,
- ces éprouvettes ont été testées en compression lente par paliers afin d'étudier la résistance interfaciale. Ces essais étant menés jusqu'à l'écaillage de l'éprouvette, la surface de l'éprouvette est observable suite à la perte du revêtement céramique lors de l'écaillage. Des observations de surface nous ont permis de mesurer et de caractériser la population des pores obtenus après oxydation à haute température,
- la plage de temps étudiée est suffisamment étendue pour avoir accès à l'évolution de la porosité interfaciale. Ce n'est pas le cas pour d'autres géométries pour lesquelles nous ne disposons pas de suffisamment d'essais.

L'évolution de l'endommagement sous des sollicitations thermiques isothermes est décrit dans le paragraphe III.2 de ce chapitre. Au stade initial, l'interface oxyde / métal est constituée de pores isolés alors qu'au stade final, la porosité à l'interface est sous une forme percolée. Le nombre et la taille des ligaments d'alumine adhérents, qui conditionnent la résistance de l'interface, dépendent de l'avancement de la percolation.

L'évolution de la porosité fait donc intervenir plusieurs étapes : germination, croissance, coalescence et percolation. Toutefois, comme le montre l'image de la figure VI.26, l'évolution de la porosité est très hétérogène. Pour un temps donné, certains pores sont indépendants alors que d'autres sont coalescés. Les phénomènes de croissance, coalescence et percolation ne peuvent pas être dissociés dans le temps.

Dans ce paragraphe, nous traiterons, dans un premier temps, de la germination des pores puis nous décrirons leur croissance.

Pour y parvenir, nous nous inspirerons de formalismes simples développés dans le cadre de l'endommagement en viscoplasticité. En effet, à 1100°C, le comportement de la sous-couche est visco-plastique et les mécanismes faisant intervenir la diffusion des lacunes sont à l'origine de formes d'endommagement comme la formation de cavités.

a. Germination des pores à l'interface oxyde / métal

- Localisation des germes

D'après le mécanisme proposé dans le paragraphe III.2 de ce chapitre, nous avons supposé que les pores germent aux sommets des ondulations de l'alumine sous l'effet des contraintes de croissance. La valeur de ces contraintes dépend de la rugosité locale et du rayon de courbure macroscopique. La densité maximale théorique de germes est alors égale au nombre de sommets par unité de surface.

La méthode utilisée pour les mesures de densité est reportée en annexe I. Pour chaque échantillon, 5 à 15 champs sont observés, la densité moyenne étant la moyenne

de la densité mesurée pour chaque champ. De cette façon, on s'affranchit de la dispersion existant entre les champs. La comparaison des densités de pores mesurées montre que la densité maximale mesurée (échantillon référencée X5820E) est de $4,28 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-2}$ (moyenne sur 10 champs, écart type = $1,6 \cdot 10^{-2}$).

La densité maximale théorique, qui correspond à la fin du stade de germination et au début de la coalescence, est donc supérieure ou égale à cette valeur aux incertitudes de mesure près. La distance inter-sommets moyenne est égale à :

$$d_{\text{inter-sommets}} = \frac{1}{\sqrt{Na_{\text{max}}}} \quad (\text{Equation VI.6})$$

avec Na_{max} = la densité maximale mesurée

La distance inter-sommets déterminée d'après l'équation VI.6 vaut :

$$d_{\text{inter-sommets}} = 4,8 \mu\text{m}.$$

Cette distance est une estimation inférieure ou égale à la valeur moyenne réelle, puisque la densité maximale réelle n'est pas connue, d'où :

$$d_{\text{moy inter-sommets}} \leq 4,8^{+0,7}_{-1,2} \mu\text{m}$$

Cette valeur est déterminée à partir des mesures réalisées sur un seul échantillon, qui correspond à un substrat standard.

Le graphe de la figure VI.27 montre la densité de tous les pores en fonction de la fraction de pores indépendants. Nous constatons que, dans l'ensemble, les échantillons avec un substrat standard ont des densités de pores supérieures à celles des échantillons avec un substrat bas soufre. Ces deux familles d'éprouvettes proviennent toutefois de deux lots d'éprouvettes différents, pour lesquels la reproductibilité de la rugosité n'est pas connue.

Sur le graphe de la figure VI.27, la densité des pores évolue linéairement avec la fraction de pores indépendants, pour les échantillons bas soufre. Bien que, dans notre cas, la germination, la croissance et la coalescence des pores ne soient pas des stades distincts, on peut considérer que la densité maximale de pores correspond au maximum de la germination avant la coalescence.

L'extrapolation de la droite de la figure VI.27 pour une fraction de pores indépendants de 1 donne une valeur approchée de cette densité maximale de $1,7 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-2}$.

La distance inter-sommets estimée d'après l'équation VI.6 est de $7,7 \mu\text{m}$.

Ainsi, la distance inter-sommets estimée à partir de la densité maximale de pores est comprise entre 4 et $8 \mu\text{m}$.

Cette valeur est cohérente avec les observations de l'interface oxyde / métal présentées dans les chapitres II et III et avec les profils des figures II.12 et III.22 selon lesquels la distance inter-sommets est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$ et confirme l'hypothèse selon laquelle les germes de pores sont localisés aux sommets des ondulations.

Par conséquent, la quantité de germes dépend de la rugosité initiale de l'interface oxyde / métal. Par la suite, la fraction surfacique de pores, qui, indépendamment de la cinétique de croissance des pores, dépend du nombre de germes sera elle aussi pilotée par la rugosité initiale.

- Estimation de la taille critique du germe

Dans le cas des formalismes de cavitation intergranulaire, le cas de la germination activée thermiquement suppose qu'un pore de taille nanométrique peut être considéré comme un germe dont la stabilité et les possibilités de croissance dépendent de la dimension de ce germe [Raj1975].

Nous considérerons que le germe a une forme sphérique et que la stabilité du germe nécessite que son enthalpie libre de formation soit négative. Or, dans un milieu homogène, l'enthalpie libre de formation comporte deux composantes :

- une composante négative correspond à la tension hydrostatique présente à l'interface oxyde / métal,
- une composante positive représentant la variation d'enthalpie libre superficielle, associée à la création de deux surfaces libres (sous-couche et oxyde) auxquelles nous associerons une énergie de surface identique γ_s .

La variation d'enthalpie libre associée à la création d'un pore est égale à :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_s - p \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{Equation VI.7})$$

avec r = le rayon du pore

γ_s = énergie de surface de la sous-couche et de l'alumine

p = pression hydrostatique

La courbe de variation de ΔG présente un extremum pour une valeur r^* de r telle que :

$$\begin{aligned} \frac{\delta(\Delta G)}{\delta r} &= 0 \\ \Rightarrow 8\pi r \gamma_s - p 4\pi r^2 &= 0 \quad (\text{Equation VI.8}) \\ \Rightarrow r^* &= \frac{2\gamma_s}{p} \end{aligned}$$

Pour tout $r < r^*$, une augmentation de rayon entraîne un accroissement de l'enthalpie libre du système. Pour tout $r > r^*$, tout accroissement de la taille du germe entraîne un accroissement de la stabilité. Les pores dont le rayon est inférieur à r^* tendront à disparaître, tandis que ceux dont le rayon est supérieur à r^* se développeront.

La variation d'enthalpie libre associée à la formation d'un pore de rayon r^* est égale à :

$$\begin{aligned}
 \Delta G^* &= 4\pi r^{*2} \left(\gamma_s - \frac{p}{3} r^* \right) \\
 &= 4\pi r^{*2} \left(\gamma_s - \frac{2}{3} \gamma_s \right) \\
 &= \frac{4}{3} \pi r^{*2} \gamma_s \\
 &= \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma_s^3}{p^2}
 \end{aligned}
 \tag{Equation VI.9}$$

Pour une valeur de γ_s constante, le rayon critique varie en fonction de $1/p$ et la barrière d'énergie varie en $1/p^2$.

Ce formalisme s'applique au cas d'une cavité sphérique dans un milieu homogène. La pression hydrostatique est la partie du tenseur des contraintes qui est à l'origine d'une variation de volume. Le cas de l'étude est celui d'un pore situé à une interface, le pore n'est pas sphérique et la contrainte normale à l'interface est à l'origine de sa germination.

Un autre formalisme s'applique au cas d'une cavité à un joint de grains et tient compte de l'angle en bord de la cavité lenticulaire et des tensions superficielles des différentes interfaces.

Toutefois, le formalisme développé pour le cas d'un milieu homogène est une première approche qui nous permet d'estimer les tendances.

Pour estimer les valeurs de r^* et de ΔG^* à partir des équations VI.8 et VI.9, nous devons connaître les valeurs de γ_s et de p , la pression hydrostatique.

Dans notre cas, la contrainte normale agit sur l'interface, la pression hydrostatique p est remplacée dans les équations VI.8 et VI.9 par une contrainte normale σ_{11} . Caliez [Caliiez2001] a calculé la contrainte d'arrachement à un sommet de la couche d'alumine à l'interface alumine / sous-couche, qui résulte des contraintes de croissance. Son évolution en fonction du temps d'oxydation est donnée sur la figure VI.28. Estimée à environ 60MPa pour le temps le plus court, elle décroît avec le temps d'oxydation.

Une valeur approchée de l'énergie de surface γ_s est calculée à partir de l'équation VI.10 appliquée au nickel à 1100°C:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \tag{Equation VI.10}$$

$$\text{avec } \gamma_0 = 2502,8 \text{ J.m}^{-2}$$

$$T_c = 7700 \text{ K}$$

$$n = 1,26$$

$$\text{d'où } \gamma_s = 2 \text{ J.m}^{-2}$$

Nous pouvons en déduire une valeur de r^* de l'ordre de 10^{-8} m soit 10 nm.

D'après la relation VI.8, le rayon critique r^* varie en $1/p$ et la contrainte σ_{11} diminue avec le temps d'oxydation (figure VI.28). Par conséquent, le rayon r^* à partir duquel le germe est stable augmente avec la croissance de l'oxyde. La stabilité des germes est donc plus favorable au début des traitements isothermes. Cette remarque est cohérente avec le graphe de la figure VI.22, qui indique que l'étape de germination est achevée dès les temps courts d'oxydation observés (4h pour le matériau standard et 8h pour le matériau bas soufre). De plus, la durée limitée du stade de germination est cohérente avec la faible valeur déterminée pour le rayon critique.

Ce formalisme a été développé dans le cas d'un milieu homogène, ce qui n'est pas le cas d'un pore situé à une interface oxyde / métal, pour lequel la cavité n'est pas sphérique et dont la forme dépend des énergies de surface des milieux voisins et de l'énergie d'interface. D'autres formalismes, développés dans le cas de la cavitation intergranulaire en fluage, pourraient prendre en compte ces paramètres.

Ce mécanisme ne fait intervenir qu'un mécanisme lacunaire, certes activé par l'application d'une pression hydrostatique, mais il ne tient pas compte des facteurs mécaniques, et notamment des possibilités de microflambage liées aux ondulations et qui peuvent faciliter les décohésions à l'interface métal / oxyde.

La pression hydrostatique est remplacée ici par une contrainte normale estimée au sommet de l'ondulation, cette contrainte normale étant maximale au sommet de l'ondulation convexe. Le rayon r^* à partir duquel le germe est stable est donc maximal au sommet et diminue sur les pentes. Lorsque l'interface présente une ondulation concave, la contrainte normale n'est plus en tension mais en compression et est favorable à l'adhérence de la couche d'alumine sur la sous-couche.

De plus, les calculs de Caliez sont réalisés sur un maillage périodique, qui ne tient pas compte des grandes hétérogénéités des ondulations à l'interface oxyde / métal.

Ce paragraphe a permis de montrer qu'une bonne corrélation existe entre la quantité de germes et le nombre de sommets convexes de l'alumine. De plus, nous avons pu valider l'hypothèse d'une faible durée du stade de germination.

b. Croissance des pores

Toutes les mesures sur la porosité de l'interface oxyde / métal sont reportées dans l'annexe I. Les pores y sont classés selon trois catégories :

- les pores indépendants inclus dans le champ observé,
- les pores coalescés inclus dans le champ observé,
- les pores non inclus dans le champ observé.

Pour définir une loi de croissance, nous distinguerons les pores indépendants des pores coalescés dont la taille dépend de cette coalescence.

Les valeurs concernant les pores indépendants pour les éprouvettes AG2C testées sous des conditions isothermes sont reportées dans le tableau VI.1.

Ces valeurs sont:

- la fraction de pores indépendants sur la totalité de la population,
- la fraction surfacique de pores (Fs),

- la densité surfacique de pores (N_a en μm^{-2}),
- l'aire moyenne en μm^2 (A).

	temps à 1100°C (h)	fraction de pores indpdts	Fs	N_a (μm^{-2})	A (μm^2)
X5950B	8	0,79	0,06	$1,37 \cdot 10^{-2}$	4,6
X5947D	32	0,37	0,04	$1,95 \cdot 10^{-3}$	18

Tableau VI.1 : paramètres mesurés sur les pores indépendants, éprouvettes AG2C testées en oxydation isotherme, substrat bas soufre.

La proportion de pores indépendants par rapport à celles des pores coalescés est de 0,79 pour l'échantillon X5950B et de 0,37 pour l'échantillon X5947D. Les mesures réalisées sur cette partie de la population des pores sont donc représentatives.

Le graphe de la figure VI.29 montre la variation de l'aire moyenne en fonction du temps à 1100°C. La droite définie par ces points coupe l'origine des temps pour une valeur proche de 0. Ceci est cohérent avec un état brut de dépôt contenant des pores de très petites tailles voire pas de pores, donc une aire moyenne nulle. L'aire moyenne des pores augmente linéairement avec le temps de pré-oxydation.

D'après le graphe VI.29, la loi de croissance des pores vaut:

$$a (\mu\text{m}^2) = 0,58 t \text{ (h)} \quad (\text{Equation VI.11})$$

Cette équation est valable pour un substrat bas soufre testé sous des sollicitations isothermes et avec une géométrie donnée (rayon concave de 22 mm et rayon convexe de 6 mm).

Par conséquent, l'aire des pores augmente linéairement avec le temps et la vitesse de croissance des pores vaut $0,58 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$.

D'après l'équation VI.11 et en considérant que les pores sont sphériques, on peut en déduire l'évolution du rayon r d'un pore en fonction du temps :

$$\pi r^2 = \alpha t$$

$$r = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi} t} \quad (\text{Equations VI.12 et VI.13})$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\alpha}{2\pi r} = 2,5 \cdot 10^{-17} \times \frac{1}{r}$$

$$\text{avec } \alpha = 0,58 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La croissance des pores est assurée par :

- le flambement de l'oxyde situé au-dessus du pore, qui est à l'origine de l'extension du pore par la décohésion de l'interface oxyde / métal,
- la déformation viscoplastique à haute température de la sous-couche.

Concernant ce deuxième point, les lois de croissance en viscoplasticité font intervenir plusieurs mécanismes :

- la déformation viscoplastique,

- la diffusion,
- le couplage entre la déformation viscoplastique et la diffusion,
- un mécanisme de freinage par le fluage du matériau.

Comme pour le cas de la germination, nous considérerons que sous oxydation isotherme à 1100°C, les phénomènes de diffusion sont à l'origine de la croissance des pores.

Selon le modèle de Hull [Hull1959] (figure VI.30), le pore croît lorsque la contrainte appliquée est suffisamment importante pour que la coalescence des lacunes qu'elle provoque soit supérieure à la contraction du pore sous l'effet des forces de tension de surface. Cela se produit lorsque :

$$\sigma > \frac{2\gamma_s}{r_0} \quad (\text{Equation VI.14})$$

avec σ = contrainte appliquée

γ_s = tension de surface du pore

et r_0 = rayon du pore

En supposant que les lacunes diffusent à travers le joint de grains et en exprimant le gradient de potentiel chimique et, par conséquent, le flux de lacunes à la surface du pore, Hull estime que la vitesse de croissance du pore vaut :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\pi D_j \delta (\sigma - \frac{2\gamma_s}{r}) \Omega S}{kT a r} \quad (\text{Equation VI.15})$$

avec r = le rayon du pore,

D_j = le coefficient de diffusion aux joints de grains, ici le coefficient de diffusion à l'interface oxyde / métal,

δ = l'épaisseur de joint de grain, ici l'épaisseur de l'interface oxyde / métal,

Ω = le volume atomique,

a = la distance entre les centres des pores

S = dépend du rapport a/r et vaut 1 dans la gamme de a/r observée en pratique.

L'analyse de Hull est limitée au stade de croissance lorsque la germination est achevée, ce qui est compatible avec le cas de notre étude.

Si l'on distingue le terme de croissance associé à la contrainte appliquée et le terme associé à l'énergie de surface, l'équation VI.15 devient :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{r} \times \frac{D_j \delta}{kT} \times \frac{1}{a} \times \left(\sigma \Omega - 2\gamma_s \frac{\Omega}{r} \right) \quad (\text{Equation VI.16})$$

et si l'effet de la contrainte mécanique est très supérieur à celui de l'énergie de surface alors :

$$\sigma \gg \frac{2\gamma_s}{r} \quad (\text{Equation VI.17})$$

L'équation VI.16 devient :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{r} \times \frac{D_j \delta}{kT} \times \frac{1}{a} \times \sigma \Omega \quad (\text{Equation VI.18})$$

Cette équation est cohérente avec l'équation VI.13 déterminée expérimentalement, en raison de sa variation en $1/r$.

L'équation VI.18 repose sur l'hypothèse selon laquelle l'effet de l'énergie de surface est négligeable devant l'effet de la contrainte mécanique.

L'énergie de surface a été estimée précédemment à environ 2 J.m^{-2} . Pour les temps courts étudiés, le rayon des pores vaut environ $3 \mu\text{m}$ (défini à partir de l'aire moyenne des pores donnée en annexe I), et la contrainte vaut 60 MPa (figure VI.28). Le terme $2\gamma_s/r$ est estimé à :

$$\frac{2\gamma_s}{r} \approx 1,3 \text{ MPa}$$

L'hypothèse selon laquelle l'effet de la contrainte mécanique est très supérieur à l'effet de l'énergie de surface est validée.

L'application numérique de l'équation VI.18, à $T = 1373 \text{ K}$, donne :

$$\frac{dr}{dt} = 4,5 \cdot 10^{-14} \times \frac{1}{r} \quad (\text{Equation VI.19})$$

avec $D_j = D_{0j} \exp(-Q/RT)$ avec $D_{0j} = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $Q = 118 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ et R la constante des gaz parfaits, d'après le coefficient d'autodiffusion dans les joints fortement désorientés pour le nickel d'après François [François1995].

$\delta = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, ordre de grandeur de l'épaisseur d'un joint de grains, affectée à l'épaisseur d'interface,

$$kT = 1,52 \cdot 10^{-20} \text{ J},$$

$a = 6 \mu\text{m}$, estimation de la distance inter-pores moyenne définie dans le paragraphe III.3.a de ce chapitre,

$$\sigma = 60 \text{ MPa},$$

Ω = volume atomique, qui vaut $2,4 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ par formule atomique, dans le cas du NiAl de structure primitive et de paramètre de maille $2,9 \text{ \AA}$ et calculé selon l'équation $\Omega = a^3$.

Il existe un facteur 10^3 entre la valeur déterminée expérimentalement dans l'équation VI.13 et celle déterminée d'après le modèle de Hull (équation VI.19). La croissance calculée d'après le modèle de Hull est plus rapide que celle déterminée expérimentalement.

Cet écart peut être attribué, d'une part, à la façon dont a été définie la loi expérimentale et, d'autre part, au choix du modèle.

Les mesures utilisées pour la définition d'une loi de croissance sont celles réalisées sur les pores indépendants, qui sont par définition ceux qui croissent le moins vite (puisque'ils ne sont pas coalescés).

De plus, les aires des pores sont déduites des mesures de densités et de fraction surfaciques et correspondent à des valeurs moyennes dont on ne connaît pas la dispersion. La loi de croissance est basée sur une valeur du rayon déduite de l'aire d'après l'hypothèse selon laquelle les objets sont circulaires. Or les observations montrent que les formes des pores sont très hétérogènes, la valeur du rayon, qui correspond à un objet circulaire de même surface, est donc une valeur approximative.

D'autre part, le modèle de Hull est développé pour le cas de la croissance de pores sphériques à un joint de grains sous des sollicitations de fluage. Le calcul fait donc intervenir le coefficient de diffusion dans un joint de grain et l'épaisseur du joint de grain. Le coefficient de diffusion utilisé est celui défini pour les joints fortement désorientés dans du nickel, il est sans doute différent du coefficient de diffusion à une interface oxyde / métal. De plus, une solution solide de nickel a une structure cristallographique différente de l'intermétallique NiAl, structure qui est l'origine de coefficients de diffusion différents.

De plus, ce modèle est développé pour une cavité sphérique alors que le pore a une forme lenticulaire et que les vitesses de croissance sont, sans doute, anisotropes.

De plus, la contrainte utilisée est celle calculée par Caliez [Caliez2001] en sommet d'ondulation, où elle prend sa valeur maximale.

Le fluage de la sous-couche, qui freine la croissance des pores, n'est pas pris en compte dans le modèle de Hull.

Toutes ces raisons permettent de justifier l'écart entre la vitesse calculée et la vitesse définie expérimentalement.

Les données expérimentales montrent que la croissance des pores suit une loi du type $\text{rd}/\text{dt} = \text{cste}$, qui indique la prédominance de l'effet des contraintes.

c. Coalescence des pores

Le graphe de la figure VI.29 (b) montre l'évolution de l'aire moyenne des pores en fonction du temps d'oxydation à 1100°C. A la différence du graphe VI.29(a), l'aire moyenne calculée concerne tous les pores (indépendants et coalescés).

La courbe montre une accélération de la cinétique de croissance des pores qui traduit leur coalescence.

IV. Endommagement sous oxydation cyclique

1. Origine des contraintes

Les essais d'oxydation cyclique consistent en la succession de cycles comprenant chacun un chauffage, un temps de maintien et un refroidissement. Le détail des cycles est décrit dans le chapitre I.

A la différence de l'oxydation isotherme traitée précédemment, un traitement d'oxydation cyclique fait intervenir des transitoires en températures.

Comme pour le refroidissement final intervenant suite à un traitement isotherme, chaque transitoire est à l'origine de contraintes thermiques générées par la différence de

coefficients de dilatation entre les différentes couches du système (AM1/ sous-couche / alumine / zircone).

L'amplitude de ces contraintes thermiques est importante par rapport aux contraintes de croissance (cf. paragraphe III.1 de ce chapitre).

Dans cette étude, deux types de sollicitations cycliques ont été étudiés. Les durées maximales testées sont de 45 cycles et de 125 cycles, soit des temps équivalents respectifs de 31,5 h et de 11 h.

Seuls des essais interrompus ont été réalisés, ne permettant pas de définir la durée de vie à l'écaillage sous des conditions cycliques.

Sous des conditions isothermes et pour une géométrie plus sévère (AG2C), la durée de vie à l'écaillage est estimée entre 64 h et une centaine d'heures d'après les traitements de pré-oxydation réalisés sur les éprouvettes AG2C pour le matériau bas soufre.

D'après Ibégazène [Ibégazène2000], sur un échantillon plan, le revêtement n'est pas écaillé après 600 cycles d'1 heure à 1100°C pour le matériau bas soufre.

Même en considérant que la durée de vie à l'écaillage est diminuée dans le cas d'une éprouvette cylindrique, les essais menés jusqu'à 45 cycles sont éloignés de la durée de vie à l'écaillage.

Or, selon toute vraisemblance, le développement de l'endommagement propre à l'oxydation cyclique par comparaison à l'endommagement sous des conditions isothermes sera d'autant plus identifiable que l'on est proche de la durée de vie.

Cette remarque sera à prendre en compte pour l'analyse des essais et des observations sous oxydation cyclique et plus particulièrement pour l'identification des modes d'endommagement propres à l'oxydation cyclique.

2. Mécanisme d'écaillage sous oxydation cyclique

Les graphes des figures VI.31 et VI.32 reportent les fractions surfaciques et les densités de pores pour les essais d'oxydation isotherme et cyclique. Le graphe de la figure VI.32 montre que la densité décroît entre les deux temps étudiés indiquant que, comme dans le cas de l'oxydation isotherme, les temps exploités ne permettent pas d'accéder au stade de germination des pores.

Les mesures sont réalisées pour des temps correspondant aux stades de croissance et de coalescence.

La comparaison entre les résultats sous oxydations cycliques et ceux sous oxydations isothermes montre que la croissance des pores est ralentie sous des conditions cycliques (figure VI.31).

Le ralentissement de la croissance des pores peut être attribué à la relaxation des contraintes dans la sous-couche et à la déformation plastique de la sous-couche. Un cas similaire de blocage de la croissance d'une décohésion interfaciale est traité par Turner [Turner1996]. Turner étudie la propagation d'une fissure à une interface alumine / or, dont l'énergie de rupture dépend du milieu (50 J.m⁻² en atmosphère sèche et 10 J.m⁻² en atmosphère humide). Selon la taille de la fissure et le milieu, l'extension de la décohésion est ou non bloquée par un phénomène de plastification en fond de fissure du substrat qui provoque l'émoussement du fond d'entaille. La diminution de la vitesse de propagation de fissure par un mécanisme comparable est un cas connu, notamment pour

un chargement cyclique sous une amplitude variable. Evans [Evans1997] étudie les effets du fluage d'un revêtement de type NiCrAlY sur l'écaillage de l'oxyde. Il cite un mécanisme comparable de relaxation des contraintes en pointe de fissure sous l'effet du fluage du revêtement, ayant pour conséquence un ralentissement de la croissance d'une fissure interfaciale.

L'ajout de contraintes thermiques à chaque cycle conduit à une augmentation de contrainte locale en pointe du pore. A haute température, la sous-couche est ductile et cette contrainte locale conduit à la création d'une zone de déformation qui permet de dissiper l'énergie. Cette zone plastique ralentit alors la vitesse de croissance de la décohésion.

Quelques études récentes rapportent des phénomènes de plastification de sous-couches de type NiAlPt ou MCrAl ([He2000], [Mumm2001], [Karlsson2001], [Karlsson2002]). Ce phénomène de rochet est plus particulièrement observé sous des sollicitations thermiques cycliques et conduit à une augmentation de la rugosité de l'interface sous-couche / alumine (figure VI.33) suite à une accumulation locale de déformation plastique.

Ces mêmes références reportent une localisation préférentielle de l'endommagement à l'interface alumine / céramique, qui se traduit par le développement de fissures à cette interface et, plus particulièrement, dans les zones d'ondulations concaves de l'alumine.

Ces deux particularités (cumul de déformation plastique et fissuration à l'interface alumine / céramique) ne sont pas typiques pour nos observations.

Plusieurs raisons permettent d'expliquer cette différence :

- Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent, les essais menés en oxydation cyclique correspondent à des temps éloignés de la durée de vie à l'écaillage estimée. Ainsi, la plage de temps étudiée permet de prévoir des différences de comportement vis-à-vis de l'écaillage entre les sollicitations cycliques et les sollicitations isothermes visibles sur les courbes de déformation à l'écaillage. Toutefois, les mécanismes exacts à l'origine de ces différences ne sont pas clairement mis en évidence.
- De plus, le cumul de déformation plastique à l'origine de l'effet de rochet et la fissuration de l'interface oxyde / céramique dépendent de nombreux paramètres matériaux. Ainsi, le cumul de déformation plastique est un phénomène d'autant plus activé que la surface de la sous-couche présente des irrégularités géométriques de taille supérieure à l'échelle des petites ondulations de notre matériau. De plus, la présence de la zircone s'oppose à la déformation de la sous-couche d'un point de vue purement géométrique. Concernant la fissuration à l'interface alumine / zircone, il s'agit là encore d'un mode d'endommagement, qui dépend d'autres paramètres matériaux dont le frittage de la zircone en pied du revêtement, la morphologie de l'interface alumine / zircone et sa géométrie.

Sous des sollicitations thermiques cycliques, la croissance des pores à l'interface oxyde/ métal est ralentie par rapport à la croissance observée sous des sollicitations thermiques isothermes à 1100°C.

Toutefois, le graphe de la figure VI.34 montre que la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal augmente avec le temps d'oxydation. La résistance de l'interface oxyde / métal diminue donc avec le temps d'oxydation.

V. Endommagement sous des sollicitations thermo-mécaniques

1. Origine des contraintes

Le cycle de fatigue anisotherme (BTBA) peut être dissocié en trois étapes (figure IV.10):

- la partie chaude du cycle correspondant à un temps de maintien à haute température,
- les transitoires thermiques (chauffage et refroidissement),
- la partie froide du cycle pendant laquelle sont appliquées des sollicitations de compression.

Le temps de maintien à 1100°C représente plus de 40 % du cycle. Les phénomènes mis en jeu au cours de ce temps de maintien correspondent à ceux intervenant au cours des traitements isothermes (§III de ce chapitre).

Initialement en traction, la contrainte à la température maximale évolue vers une contrainte nulle par un mécanisme de relaxation des contraintes à haute température.

Les transitoires thermiques correspondent à une variation de température de 100°C à 1100°C au niveau du substrat et durent chacun 30% du cycle. Le refroidissement imposé est beaucoup plus rapide que pour les essais d'oxydation isotherme, ce qui peut modifier le comportement visco-plastique des composants du système barrière thermique.

Dans la partie froide du cycle à une température proche de 100°C, l'éprouvette est soumise à des sollicitations en compression comparables aux sollicitations appliquées lors de l'essai d'écaillage traité dans le chapitre V.

2. Mécanismes

Bien que le cycle de fatigue anisotherme puisse être décomposé en trois étapes, il serait réducteur de considérer que les phénomènes mis en jeu sont le résultat de la superposition de ces trois sollicitations indépendamment les unes des autres. En effet, l'analyse des mécanismes d'endommagement doit tenir compte des interactions entre ces trois types de sollicitations.

Une des caractéristiques remarquables de l'endommagement en fatigue anisotherme est la formation localement de multicouches constituées de la superposition de plusieurs monocouches (cf. chapitre IV). Chaque monocouche est une couche duplex d'alumine constituée d'une couche de grains équiaxes et d'une couche de grains à tendance colonnaire.

Les mécanismes à l'origine de la formation de multi-couches sont les suivants (figures VI.35 et VI.36):

- étape 1 : considérons une ondulation. Pendant le temps de maintien, le processus d'oxydation se produit (phase A) en générant des contraintes de croissance.
- étape 2 : pendant les phases B et C du cycle FMT, les contraintes thermiques et / ou la sollicitation en compression génèrent une contrainte normale d'arrachement au sommet de l'ondulation à l'interface oxyde / métal.
- étape 3 : la couche d'alumine décollée de la sous-couche relaxe et se déforme avec possibilité de micro-flambage. Le pore ainsi formé est isolé de l'atmosphère extérieure.
- étape 4 : pendant les phases B et C du cycle, le microflambage de la couche d'alumine entraîne un état de contrainte aux extrémités du pore qui conduit à un mécanisme de fissuration transverse. L'oxygène diffuse par les courts-circuits de diffusion que constituent les fissures transverses dans la couche d'alumine. Le pore n'est alors plus isolé de l'atmosphère extérieure et la surface de la sous-couche se ré-oxyde pendant le temps de maintien qui suit.

Par conséquent, la formation d'une multi-couche nécessite obligatoirement l'existence de deux modes d'endommagement, c'est-à-dire :

- le décollement de la couche d'oxyde,
- et sa fissuration transverse.

Ces étapes peuvent soit se produire au cours d'un même cycle soit au cours de plusieurs cycles. Les observations permettent de conclure sur ce point.

Quand le processus se déroule sur plusieurs cycles, le pore est formé au cycle N. La fissuration transverse qui permet l'accès de l'oxygène se produit au cycle $N + x$. Pendant les temps de maintien des x cycles intermédiaires, le pore est isolé de l'extérieur et la pression résiduelle d'oxygène à l'intérieur du pore est insuffisante pour oxyder la surface de la sous-couche. La croissance de la couche d'oxyde se poursuit par la diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains de l'alumine et l'évaporation de l'aluminium de la surface de la sous-couche (cf. chapitre III). L'oxyde ainsi formé sur la face interne de la couche d'oxyde décollée est poreux. Les observations de la couche d'alumine permettent de vérifier la présence de ces zones d'oxyde poreux.

Quand les mécanismes de décollement de la couche d'alumine et de fissuration transverse se produisent au cours du refroidissement du même cycle, la morphologie de la monocouche décollée est différente. En effet, pendant le temps de maintien du cycle $N + 1$, le pore est donc " ouvert ", c'est-à-dire que les conditions thermodynamiques sont identiques à celles d'une surface libre. La surface de la sous-couche peut alors se ré-oxyder. La formation d'une nouvelle couche d'alumine est initialisée. La monocouche qui vient de se décoller est exempte d'oxyde poreux.

Les observations des multicouches (chapitre IV) montrent que les deux possibilités coexistent alors que sous des sollicitations isothermes, la présence d'un pore est toujours reliée à la formation d'oxyde poreux.

3. Analyse de l'épaisseur des multi-couches

Une multicouche est constituée de plusieurs monocouches, chacune ayant une structure duplex (figure VI.37). Des mesures d'épaisseur des monocouches sont reportées dans le chapitre IV.

Dans la littérature, Baufeld [Baufeld2001] note que l'épaisseur des monocouches constituant une multicouche pour un temps donné décroît de la zircone vers la sous-couche, indiquant que la première épaisseur d'oxyde décollée est plus épaisse que la seconde. Baufeld n'explique pas l'origine de cette variation. Le cycle FMT à l'origine de la formation des multicouches comprend aussi une sollicitation de compression aux basses températures mais la gamme de température appliquée est moins sévère que dans notre cas puisqu'elle est située entre 400°C et 1050°C.

Les mesures réalisées sur les multicouches observées pour les essais FMT BTBA montrent que (chapitre IV):

- pour un temps donné (ou un nombre de cycles donné), les épaisseurs des monocouches sont identiques. Chaque multicouche se compose de n monocouches de même épaisseur ($e_{\text{mono.}}$).
- l'épaisseur moyenne d'une monocouche ($e_{\text{moy. mono.}}$) croît avec la durée de l'essai.

Pour trois essais de même amplitude de déformation mécanique, les temps équivalents à 1100°C sont respectivement t_1 , t_2 et t_3 avec $t_1 < t_2 < t_3$. D'après les conclusions données précédemment, les épaisseurs des monocouches e_1 , e_2 et e_3 correspondants aux trois essais sont telles que :

$$e_1 < e_2 < e_3.$$

D'après le mécanisme décrit précédemment, une nouvelle monocouche se forme quand localement la couche d'alumine est dans des conditions telles que se produisent conjointement un décollement de la surface du métal, et un flambage de la couche d'oxyde associée à de la fissuration transverse localisée aux extrémités de la longueur flambée. Le nombre de sites réunissant ces conditions sera nommé N . Ce nombre de sites va dépendre :

- du nombre de sommets de la couche d'alumine, qui peut varier au fur et à mesure de l'endommagement de l'interface alumine / sous-couche,
- du rapport entre l'épaisseur de la couche d'alumine et la taille du pore sous-jacent, dont dépendent les conditions de flambage. L'épaisseur de la couche d'alumine adhérente à la sous-couche suit une croissance parabolique et la croissance d'un pore dépend, en partie, de la géométrie du sommet convexe d'alumine. Un site dit favorablement situé sera dans des conditions adaptées à la formation d'une nouvelle monocouche plus rapidement qu'un autre site.

Plus le temps d'essai est long, plus le nombre de sites favorables est important. Donc pour les temps t_1 , t_2 et t_3 , il existe N_1 , N_2 et N_3 multicouches avec $N_1 < N_2 < N_3$.

Les épaisseurs mesurées correspondent aux épaisseurs des monocouches de ces N_1 , N_2 et N_3 .

Les N_1 sites sont ceux pour lesquels les conditions nécessaires à la formation d'une nouvelle monocouche ont été atteintes le plus tôt. Ils correspondent donc aux pores de plus grandes dimensions situés dans les conditions les plus favorables à leur

croissance (notamment les conditions géométriques). L'épaisseur moyenne de monocouche pour le temps t_1 est la moyenne des épaisseurs formées entre 0 s (soit 0,3-0,5 μm) et un temps t_1 . L'épaisseur maximale mesurée correspond au temps t_1 .

Par analogie, parmi les N3 sites correspondant au temps d'essai t_3 , l'épaisseur moyenne de monocouche calculée est la moyenne de couches d'alumine formées entre 0 s et un temps $t_3 > t_1$. L'épaisseur moyenne correspondant à t_3 est donc supérieure à l'épaisseur moyenne correspondant au temps t_1 .

Les épaisseurs de monocouches mesurées pour les essais interrompus aux temps t_1 , t_2 et t_3 correspondent à des couches d'oxydes formées pendant une durée comprise entre $[0, t_1]$, $[0, t_2]$ et $[0, t_3]$ respectivement. L'épaisseur moyenne croît donc avec la durée de l'essai. De plus, l'étendue des épaisseurs des monocouches augmente avec la durée de l'essai.

4. Conclusion : interprétation des observations

Les observations des figures VI.38 montrent l'existence de fissures transverses dans la couche d'alumine. Ces fissures traversent toute l'épaisseur d'une monocouche et la fissure indiquée sur la figure VI.38(b) correspond à un espace inter-colonnes dans la zircone.

Les observations de la figure VI.39 montrent la formation d'une nouvelle couche d'alumine en vis à vis d'une fissure transverse. L'image (a) montre une vue sur la tranche d'une écaille et l'image (b) correspond à la face interne d'une écaille. La couche 1 indiquée sur la figure VI.39(a) s'est formée la première, son décollement de la surface de la sous-couche et la présence d'une fissure a permis la ré-oxydation de la surface du matériau et la formation de la couche numérotée 2. La figure VI.37 montre une zone de multi-couche observée sur la tranche d'une écaille. La couche numérotée 1 est aussi la première formée et la couche numéro 2 s'est formée par le même processus que celui décrit précédemment. L'espace situé entre les couches 1 et 2 montre la localisation du pore à l'interface oxyde / métal, et montre que ce dernier était bien situé à une ondulation convexe de la couche d'alumine.

Les images des figures VI.37, VI.38 et VI.39 sont cohérentes avec le mécanisme de formation des multi-couches décrit dans ce paragraphe.

VI. L'écaillage macroscopique

Les essais d'oxydation isotherme, d'oxydation cyclique et de fatigue anisotherme ont pour objectif d'étudier l'endommagement des barrières thermiques sous des sollicitations thermiques et / ou mécaniques. L'objectif de l'essai de compression est de caractériser la résistance à l'écaillage du matériau. L'essai est réalisé à température ambiante sur une éprouvette préalablement endommagée, dont les propriétés ont été modifiées (figure VI.40). Cependant, quelques remarques sur l'origine des contraintes seront apportées pour mieux interpréter les mécanismes d'écaillage mis en jeu lors de la réalisation de cet essai.

Au cours de l'essai de compression, la déformation imposée ($\epsilon_{\text{imposée}}$) au système est égale à celle de chacune des couches selon l'équation VI.20 :

$$\epsilon_{\text{imp}} = \epsilon_{\text{substrat}} = \epsilon_{\text{sous-couche}} = \epsilon_{\text{alu min e}} = \epsilon_{\text{zircone}} \quad (\text{Equation VI.20})$$

L'essai de compression génère une sollicitation globale de compression dans chaque couche. Localement, l'état de contrainte est complexe et dépend de l'histoire de l'éprouvette.

Dans la couche d'alumine, du fait des ondulations et de son état de contrainte non nul au début de l'essai, la sollicitation de compression génère localement des contraintes de traction ou de compression ainsi que des contraintes d'arrachement.

Les contraintes d'origine thermique qui surviennent lors des refroidissements ont pour conséquence une sollicitation en compression dans la couche d'oxyde, comme pour l'essai de compression. Toutefois, les contraintes d'origine thermique ont pour conséquence un état de déformation équibiaxié alors que lorsqu'une déformation mécanique est imposée, l'état de déformation est simplement biaxié.

L'essai de compression ne permet donc pas de reproduire strictement une sollicitation comparable à celle provoquée par un refroidissement.

1. Analyse des faciès d'écaillage

a. Géométrie

L'écaillage du revêtement lors de l'essai de compression lente par paliers est le résultat d'un flambage macroscopique d'une partie du revêtement céramique.

Les essais d'écaillage ont été menés sur différentes géométries d'éprouvettes, dont :

- des éprouvettes cylindriques qui présentent un seul rayon de courbure convexe,
- des éprouvettes AG2C qui présentent deux rayons de courbure (cf. chapitre I), un rayon convexe qui varie le long de la génératrice selon un rayon de courbure concave.

Hutchinson [Hutchinson2001] étudie les directions de propagation du délaminage les plus favorables énergétiquement en fonction du rayon de courbure. Il se base sur quatre cas définis par deux directions de propagation (axiale et circonférentielle) et deux sens de courbure convexe ($r > 0$) et concave ($r < 0$). Les quatre cas sont présentés sur la figure VI.41. Pour plus de simplicité, nous les nommerons (a), (b), (c) et (d) selon les règles suivantes :

- (a) propagation axiale sur un rayon de courbure positif (convexe),
- (b) propagation axiale sur un rayon de courbure négatif (concave),
- (c) propagation circonférentielle sur un rayon de courbure positif (convexe),
- (d) propagation circonférentielle sur un rayon de courbure négatif (concave),

Les conclusions de Hutchinson [Hutchinson2001] sont :

- la situation (d) (propagation circonférentielle sur un substrat concave) est peu favorable énergétiquement,
- sur un substrat convexe, la propagation circonférentielle est énergétiquement plus favorable que la propagation axiale mais ne sachant pas dans quelle

proportion, on ne peut pas conclure sur l'importance de l'une des directions par rapport à l'autre,

- la situation (b) est aussi favorable énergétiquement que les situations (a) et (c).

L'éprouvette AG2C se caractérise par la présence de deux rayons de courbure:

- le rayon de courbure négatif ou concave dans le plan tangent à la sollicitation,
- le rayon de courbure concave selon une section orthogonale à la sollicitation.

L'application des conclusions de Hutchinson à la géométrie AG2C montre qu'il est plus favorable que l'écaillage se propage tout autour d'une section de l'éprouvette plutôt que le long de la génératrice (figure VI.42), et ce pour deux raisons:

- la situation (b) est plus favorable que la situation (d) en ce qui concerne le rayon de courbure concave,
- la situation (c) est plus favorable que la situation (a) en ce qui concerne le rayon de courbure convexe.

Cependant, d'après Hutchinson [Hutchinson2001], il est difficile de prévoir si l'écart est ou non significatif qualitativement en ce qui concerne le rayon de courbure convexe. Toutefois, dans notre cas, la direction circonférencielle est privilégiée pour d'autres raisons : la déformation appliquée est maximale dans la section centrale de plus faible rayon de courbure. L'endommagement développé au cours du traitement thermique est lui aussi le plus important dans la section centrale. La propagation du délaminage à une section de rayon convexe supérieure implique le passage à une interface moins sollicitée et moins endommagée.

La comparaison des éprouvettes cylindriques aux cas d'un rayon convexe ne permet pas de conclure sur l'importance d'une direction par rapport à l'autre. L'observation des faciès montre, en effet, que la propagation de l'écaillage est répartie selon les deux directions contrairement aux éprouvettes AG2C pour lesquelles l'écaillage le long de la section centrale est prédominant (figures VI.42 et VI.43).

b. Taille des zones écaillées

La valeur de l'aire écaillée mesurée pour chacun des échantillons testés en compression lente par paliers est donnée en annexe I.

Le graphe de la figure VI.44 représente ces valeurs en fonction du temps de pré-oxydation (temps équivalent à 1100°C).

Pour une même géométrie d'éprouvette et une même pré-oxydation, l'aire écaillée est très différente d'un échantillon à l'autre. Cette dispersion est plus particulièrement visible pour les éprouvettes standard et pour les pré-oxydations cycliques, conditions pour lesquelles plusieurs essais sont réalisés par temps de pré-oxydation. Un facteur 5 est alors mesuré entre l'aire écaillée maximale et l'aire écaillée minimale.

Toutefois, pour les éprouvettes pré-oxydées en isotherme ou en fatigue anisotherme, l'aire écaillée augmente avec le temps d'oxydation. Les aires écaillées des éprouvettes pré-oxydées en fatigue anisotherme sont supérieures à celles des éprouvettes pré-oxydées en isotherme.

Pour les éprouvettes pré-oxydées en oxydation cyclique, l'aire écaillée est constante avec le temps d'oxydation.

La taille de la zone écaillée est le résultat du flambage macroscopique final qui précède la rupture. Ce flambage résulte d'une instabilité qui dépend de la géométrie de l'échantillon et de l'endommagement de l'éprouvette.

2. Modélisation de l'écaillage macroscopique

a. Mécanismes

A l'issue de la pré-oxydation, l'interface oxyde / métal peut être assimilée à une alternance de zones détachées (ou fissures interfaciales) et de ligaments adhérents. Les fissures sont localisées à l'emplacement des pores et à leur extension lors du refroidissement final (figure VI.45(2)),

L'application d'une contrainte mécanique de compression progressive entraîne l'extension des fissures et leur coalescence progressive (figure VI.45 (3-5)).

Lorsque cette croissance atteint un niveau critique, l'écaillage macroscopique est déclenché. Le délaminage s'étend brusquement et conduit à la formation d'une écaille macroscopique (figure VI.45(6)).

Le niveau critique de fissures interfaciales peut être relié :

- à une fraction surfacique de décohésion à l'interface oxyde / métal,
- à l'existence d'une longueur de décohésion critique,
- à une combinaison de ces deux paramètres.

Le schéma présenté sur la figure VI.45 ne prend pas en compte:

- l'influence de la géométrie de l'interface qui conditionne la vitesse de croissance des fissures, le nombre de zones détachées et leur répartition,
- la grande hétérogénéité de répartition des fissures interfaciales,
- la localisation précise de la décohésion. Les pores initiaux formés à haute température (figure VI.45(1)) sont localisés à l'interface oxyde / métal. Leur croissance au refroidissement et au cours de l'essai de compression se produit selon toute vraisemblance à cette même interface. Les stades impliquant la coalescence entre des zones délaminées et l'écaillage final font intervenir les autres localisations (couche d'alumine, interface alumine / zircone, zircone).

Le schéma de la figure VI.45 fait intervenir un mécanisme de flambage local du revêtement dès les premiers stades de coalescence des fissures interfaciales. L'existence d'un tel mécanisme en présence du revêtement céramique n'est pas prouvée.

Les mesures effectuées sur les éprouvettes écaillées nous permettent d'accéder à un certain nombre de grandeurs dont:

- l'écaillage final (taille de l'écaille),
- le trajet de décohésion qui comprend la fissuration au cours du refroidissement, l'extension de l'écaillage au cours de l'essai de compression et le trajet final lors de l'écaillage,

- la porosité à l'issue du traitement de pré-oxydation avant le refroidissement final (au cours duquel la décohésion peut s'étendre au point de déclencher l'écaillage final).

L'état de cohésion de l'interface à l'instant précédent l'écaillage final et qui est à l'origine de son déclenchement n'est toutefois pas connu.

Le détail des mesures effectuées sur les éprouvettes écaillées est donné en annexe I.

La figure VI.46 représente la longueur de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal. Ces grandeurs sont mesurées à l'échelle intermédiaire entre celle de l'écaillage macroscopique et celle de la porosité. Elles sont représentatives de l'étape finale correspondant à l'extension brutale du délaminage. La distance délaminée correspond au libre parcours moyen du délaminage à l'interface oxyde / métal pour une direction quelconque (Annexe I). Cette mesure est différente de la plus courte distance entre deux îlots d'alumine que nous n'avons pas quantifiée.

Le graphe de la figure VI.46 montre que la distance délaminée augmente avec la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal. L'augmentation de la distance délaminée est d'autant plus importante que la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal est importante. Ainsi, pour une fraction de délaminage inférieure à 0,75, la distance délaminée augmente linéairement avec la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal. Pour une fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal supérieure, le pente décrite par l'ensemble des points est deux à trois fois supérieure. La figure VI.46 montre un phénomène d'accélération qui traduit un changement de mécanisme correspondant à la coalescence des zones délaminées.

Cette coalescence est cohérente avec le mécanisme d'écaillage macroscopique proposé sur la figure VI.45, et notamment, avec le passage du stade 4 au stade 5.

b. Expression et calcul d'un G1c moyen

En première approche, la déformation à l'écaillage est une mesure qui permet une comparaison directe de la résistance à l'écaillage des différentes éprouvettes. Tous les paramètres égaux par ailleurs, l'essai de compression tel qu'il est réalisé dans cette étude permet de comparer la tenue à l'écaillage de l'éprouvette selon:

- la nature du substrat (avec du soufre ou appauvri en soufre),
- le temps de pré-oxydation,
- la nature des sollicitations imposées au cours de la pré-oxydation,
- et la géométrie de l'éprouvette.

Ce sont ces effets qui sont discutés dans le chapitre V.

Qui plus est, l'essai de compression défini ici est un essai mécanique sur structure, qui fait intervenir les énergies de propagation de fissures aux interfaces et dans les milieux concernés par l'écaillage.

Pour rappel, le délaminage qui précède l'écaillage est localisé :

- à l'interface oxyde / métal,
- dans la couche d'oxyde,

- à l'interface oxyde / revêtement céramique,
- dans le revêtement céramique, dans la zone des petits grains situés à sa base.

Tenir compte de toutes ces possibilités dans l'analyse de l'essai supposerait :

- d'une part, de connaître les énergies de propagation de fissures dans tous ces milieux,
- d'autre part, de connaître la fraction de délaminage se produisant à chaque localisation probable.

Les énergies de propagation de fissures dans chacun de ces milieux sont rarement connues, et ce pour plusieurs raisons. L'alumine est sous la forme d'une couche composée de grains de formes et de tailles variées et dont la morphologie évolue au cours du temps. Ses propriétés sont différentes de celles de l'alumine massive. La zircone a elle aussi une morphologie caractéristique issue du procédé de dépôt, de plus, elle possède un gradient de propriétés tout au long de son épaisseur, ce qui la rend difficilement comparable à de la zircone massive.

Dans la littérature, des mesures de l'énergie de propagation de fissure sont proposées pour une interface oxyde / métal comparable à celle de l'étude. Les valeurs sont récapitulées dans le tableau VI.2. La plupart des valeurs ont été mesurées ou calculées pour des alliages contenant du soufre. Wang [Wang1998] précise bien que la valeur qu'il propose est caractéristique d'une interface alumine / nickel fragilisée par une ségrégation.

Matériaux	Taux de soufre	Conditions	Valeur en J/m ²	Référence
BT idem / AM1 stdd	standard	ttes conditions	5,6	[Bickard1998]
BT idem / AM1 stdd	standard	5h 1100°C	1,24	/
BT idem / AM1 stdd	standard	15h 1100°C	1,17	/
BT idem / AM1 stdd	standard	30h 1100°C	1,1	/
BT idem / AM1 stdd	standard	64h 1100°C	0,688	/
BT NP	NP	300h 1100°C	2,4	[Min1998]*
BT NP	NP	300h 1100°C	0,6	/
Al ₂ O ₃ /sous-couche ND		NP	5-20	[Hutchinson2000]
Al ₂ O ₃ / superalliage		NP	5	[Wang1998]
Al ₂ O ₃ /FeCrAl	standard	NP	4	[Hou2000]
/	désulfuré	NP	70	/
/	avec yttrium	NP	1000	/

Tableau VI.2: comparaison des valeurs d'énergies de rupture de l'interface alumine/ sous-couche proposées dans la littérature (NP= non précisé, * cité et calculé par [Caliez2001] à partir des valeurs de K_{IC}).

Nous n'avons aucune mesure de référence concernant l'énergie de propagation de fissure pour l'interface alumine / zircone. Plus encore que pour l'interface alumine / sous-couche, définir une énergie est très difficile. Cette interface est assez proche d'une interphase puisque cette zone est constituée du côté de la zircone comme de celui de l'alumine d'une population de petits grains de taille nanométrique. Au cours des traitements, la localisation précise de l'interface est rendue délicate car les pores initialement situés à l'interface sont progressivement comblés par la formation et la croissance des petits grains d'alumine et par les ondulations de la couche d'oxyde.

C'est pourquoi, nous ne distinguerons que deux cas:

- le délaminage se produit à l'interface alumine / sous-couche,
- le délaminage est situé à une des trois autres localisations possibles.

L'ensemble de la zone où est localisé le délaminage sera considéré comme un milieu moyen. Ce milieu moyen correspond au trajet réel de délaminage. Au lieu de considérer que toute la décohésion se produit à l'interface oxyde / métal, l'analyse tient compte des autres trajets possibles.

A cette interface moyenne, nous pouvons affecter une énergie de propagation de fissure moyenne G_{Ic}^{moy} égale à (figure VI.47):

$$G_{Ic}^{moy} = (1 - F_{s_{pores}}) \times F_{dél.} \times G_{Ic}^i + (1 - F_{dél.}) \times G_{Ic}^o \quad (\text{Equation VI.21})$$

avec $F_{s_{pores}}$ = fraction surfacique de pores à l'interface oxyde / métal,

$F_{dél.}$ = fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal,

G_{Ic}^i = énergie de rupture de l'interface oxyde / métal,

G_{Ic}^o = énergie de rupture dans l'oxyde.

D'après les conclusions du paragraphe II de ce chapitre, nous considérerons que le soufre est présent à la surface des pores et de manière discontinue à l'interface oxyde / métal adhérente pour le matériau standard et qu'il n'y a pas de soufre ségrégué pour le matériau bas soufre. La présence ou non de soufre ségrégué modifie alors l'énergie de rupture de l'interface oxyde / métal. Dans le cas du matériau standard, l'énergie de rupture est prise égale à 5 J.m^{-2} , valeur issue de la littérature et considérée comme pertinente pour le cas d'une interface oxyde / métal ségréguée [Hutchinson2000].

Hou [Hou2000] compare les énergies de rupture pour trois matériaux (contenant du soufre, désulfuré et dopé à l'yttrium), mesurées pour les deux premiers matériaux à partir de l'écaillage spontané au cours du refroidissement. Elle estime à 70 J.m^{-2} l'énergie de rupture dans le cas d'un substrat désulfuré. Cette valeur est supérieure à l'énergie de rupture dans l'alumine, qui vaut 20 J.m^{-2} et est particulièrement élevée dans le cas d'une interface. Hutchinson [Hutchinson2000] considère que l'énergie de l'interface alumine / sous-couche est comprise entre 5 J.m^{-2} et 20 J.m^{-2} , la valeur maximale étant limitée par l'énergie de rupture dans l'alumine. Dans le cas du matériau bas soufre, l'énergie de rupture sera prise égale à 20 J.m^{-2} .

Le graphe de la figure VI.48 représente la déformation à l'écaillage en fonction du G_{Ic} moyen calculé selon l'équation VI.21.

Ce graphe montre l'existence d'une corrélation entre le G_{Ic} moyen et la déformation à l'écaillage. L'augmentation du $G_{Ic \text{ moyen}}$ calculé correspond à une

augmentation (en valeur absolue) de la déformation à l'écaillage. Plus le milieu interfacial moyen est résistant, plus la compression nécessaire pour provoquer l'écaillage est importante. La corrélation entre la déformation à l'écaillage et le G_{lc} moyen est différente selon la nature du substrat (standard et bas soufre) et la nature de la pré-oxydation (isotherme versus cyclique et FMT).

Sous des sollicitations anisothermes, l'endommagement est différent de celui sous des sollicitations isothermes. En effet, sous des sollicitations thermo-mécaniques, la formation de multi-couches modifie la résistance à la propagation de fissures de l'alumine.

Or, l'équation VI.21 ne prend en compte qu'un seul paramètre de dommage (la fraction surfacique de pores), qui permet de réajuster la résistance de l'interface oxyde / métal en fonction de la quantité de pores qu'elle contient.

La prise en compte d'un ou de plusieurs paramètres de dommage dans la couche d'alumine ou aux autres localisations du délaminage permettrait d'adapter cette équation aux conditions de sollicitations anisothermes.

L'ajout de ces paramètres aurait pour effet de diminuer la valeur du G_{lc} moyen et de rapprocher les points correspondant aux sollicitations anisothermes de la tendance du matériau bas soufre

Le graphe de la figure VI.48 montre que la corrélation entre la déformation à l'écaillage et le $G_{lc\text{moyen}}$ diffère selon la nature du substrat.

Ceci contredit l'hypothèse selon laquelle la valeur du G_{lc}^i dépend de la teneur en soufre du matériau (via le soufre ségrégué à cette interface).

Cette remarque nous a amené à affecter une même énergie d'interface aux deux substrats et à tester les valeurs correspondant à une interface ségréguée et une non ségréguée (soit 5 J.m^{-2} et 20 J.m^{-2} respectivement).

La modification des valeurs de G_{lc}^i donne les valeurs de G_{lc} moyen présentées sur le graphe des figures VI.49 et VI.50. Dans chaque cas, l'énergie de rupture est la même pour le matériau standard et pour le matériau bas soufre et vaut 20 J.m^{-2} et 5 J.m^{-2} , respectivement, pour les graphes VI.49 et VI.50. Sur ces graphes, les points correspondant aux matériaux bas soufre et standard (pré-oxydation isotherme) suivent une loi unique.

La comparaison des graphes des figures VI.48, VI.49 et VI.50 montre qu'une corrélation entre la déformation à l'écaillage et le G_{lc}^{moy} est réalisée pour les deux matériaux uniquement lorsque l'énergie affectée à l'interface oxyde / métal est identique.

Le graphe VI.50, correspondant à une énergie d'interface de 5 J.m^{-2} , montre une bonne corrélation entre le G_{lc}^{moy} et la déformation à l'écaillage pour les éprouvettes AG2C bas soufre. Les points correspondant à la géométrie cylindrique Ø6 suivent une loi distincte, ce qui montre que l'effet d'échelle n'est pas normalisé par le calcul du G_{lc} .

Nous pouvons en déduire les points suivants.

La présence de soufre modifie la fraction surfacique de pore et la prise en compte de ce paramètre permet de décrire l'évolution de la résistance de l'interface oxyde / métal. Cette hypothèse a été discutée dans le paragraphe II de ce chapitre. Un lien a été déterminé entre la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal et la

fraction surfacique de pore mais il est difficile d'affirmer que les points correspondant aux matériaux bas soufre et standard suivent une loi unique.

Dans le cas des métaux, l'énergie de rupture est égale à la somme de la tension superficielle γ_s et d'un terme γ_p , correspondant à une énergie de déformation plastique. C'est ce dernier terme qui à l'origine de la variation de G_{1c} en fonction de la température. La présence de soufre ségrégué diminue la valeur de γ_s , mais n'a pas d'influence sur γ_p . Si la valeur de γ_s est négligeable par rapport à la valeur de γ_p , alors la valeur de G_{1c}^i sera pratiquement égale pour les deux matériaux. Dans le cas contraire, il est justifié de considérer des valeurs de G_{1c}^i différentes. La tension superficielle a été estimée à 2 J.m^{-2} pour notre système. Une modification de la valeur de la tension superficielle par un terme faisant intervenir la ségrégation conduirait à un écart plus faible sur la valeur du G_{1c}^i , que celui existant entre 6 et 20 J.m^{-2} . Ce dernier point justifie l'utilisation de G_{1c}^i proches pour les deux substrats dans le calcul du G_{1c}^{moy} .

La valeur de G_{1c} n'est pas un paramètre intrinsèque du matériau, elle évolue en fonction de la température et des propriétés mécaniques du matériau à cette température. Or, ce modèle est basé sur le trajet global de délaminage et ne distingue pas les différentes étapes de fissuration de l'interface. Il ne prend pas en compte non plus l'ondulation de la couche d'alumine, paramètre géométrique qui évolue avec le temps d'oxydation. Or, il paraît évident que le trajet de propagation dépend de cette géométrie, indépendamment des résistances respectives des divers milieux. Ces paramètres, nécessaires à la description globale et simplifiée de l'écaillage présentée ici, peuvent expliquer la difficulté rencontrée pour définir une loi unique pour les deux matériaux. En effet, à déformation à l'écaillage égale, les deux matériaux sont soumis à des temps de pré-oxydation très différents, ce qui modifie la géométrie de l'interface, l'état de contrainte des composants du système et l'épaisseur d'oxyde formée.

Toutefois, cette première approche montre qu'il existe un lien entre la déformation à l'écaillage et un G_{1c}^{moy} , défini à partir de l'évolution de la résistance du milieu moyen et du trajet final de délaminage.

Elle prouve la nécessité de mieux connaître les paramètres matériaux du système, toujours délicats à définir dans le cas de couches minces.

c. Lien entre la résistance à l'écaillage et la localisation du délaminage

La fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal est une mesure qui traduit la dégradation de l'interface oxyde / métal par rapport à l'évolution des autres localisations possibles du délaminage.

Dans ce chapitre, les mécanismes d'endommagement sous des sollicitations thermiques isothermes ont été comparés aux mécanismes sous des sollicitations thermiques cycliques et des sollicitations thermomécaniques. Cette comparaison montre que, dans le cas des sollicitations thermiques isothermes, l'endommagement est localisé principalement à l'interface oxyde / métal. Comparativement à l'évolution de cette interface, nous ferons l'hypothèse que la résistance au délaminage des autres localisations n'évolue pas avec le temps.

Cette hypothèse n'est plus appropriée pour les sollicitations thermiques cycliques et les sollicitations mécano-thermiques, pour lesquelles l'endommagement à l'interface oxyde / métal n'est plus prépondérant par rapport aux autres localisations.

Sous des sollicitations thermiques isothermes, la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal permet donc d'évaluer l'endommagement de l'interface oxyde / métal.

Les graphes des figures VI.51 et VI.52 montrent l'évolution de la fraction de délaminage en fonction du temps d'oxydation et en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour les sollicitations thermiques isothermes.

Ces graphes montrent que la fraction de délaminage augmente avec le temps d'oxydation et que la relation liant le temps d'oxydation et la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal est différente selon la nature du substrat.

Une courbe de tendance a été définie pour chaque matériau. Celle du matériau standard n'est valable que dans la plage de temps expérimentale disponible (0h-8h) et n'est définie qu'à partir d'un nombre restreint d'éprouvettes puisque la fraction de délaminage n'a pas pu être mesurée sur toutes les éprouvettes. Pour le matériau bas soufre, la plage de temps expérimentale disponible permet de définir une loi plus précise qui rend compte de l'asymptote horizontale observée pour les temps longs (à partir de 64h).

Les lois sont les suivantes (équations VI.22 et VI.23) :

- substrat standard :

$$F_{\text{dél}} = 0,115 \times t(\text{h}) \text{ pour } t \in [0,8] \quad (\text{Equation VI.22})$$

- substrat bas soufre :

$$F_{\text{dél}} = 1,06 \times \exp\left(\frac{-8,81}{t(\text{h})}\right) \quad (\text{Equation VI.23})$$

Le graphe de la figure VI.53 représente la déformation à l'écaillage en fonction de la fraction de délaminage. Pour les traitements d'oxydation isotherme, il existe une relation linéaire (équation VI.24) entre la déformation à l'écaillage et la fraction de délaminage à l'interface oxyde/ métal.

$$\varepsilon_{\text{écaillage}}(\%) = 1,5 \times F_{\text{dél}} - 1,94 \quad (\text{Equation VI.24})$$

La valeur de la déformation à l'écaillage calculée selon les équations VI.22 ou VI.23 et VI.24 est comparée à la déformation à l'écaillage expérimentale sur le graphe de la figure VI.54.

La déformation à l'écaillage peut être estimée pour un temps d'oxydation donné à $\pm 0,3$ % près pour toutes les éprouvettes pré-oxydées en isotherme de géométrie cylindrique et AG2C pour les substrats standard et bas soufre.

Cette approche basée sur l'endommagement de l'interface oxyde / métal est cependant limitée aux sollicitations thermiques isothermes.

Les relations entre les différents paramètres sont définies à partir de peu d'essais expérimentaux et en l'absence de données sur la dispersion. La validation pour un plus grand nombre d'essais devrait permettre d'affiner cette approche, qui donne toutefois une bonne approximation des résultats.

Il existe une bonne corrélation entre la déformation à l'écaillage mesurée et la déformation à l'écaillage calculée.

Ce chapitre a montré le lien existant entre la rugosité et la formation de pores à l'interface oxyde / métal, qui est la forme d'endommagement prédominante sous oxydation isotherme. Les essais réalisés permettent de mettre en évidence la croissance et la coalescence de ces pores alors que le stade de germination est achevé dès les temps courts de traitement.

Sous oxydation cyclique, la croissance des pores est ralentie, ce qui augmente la résistance à l'écaillage des éprouvettes par rapport à celles sollicitées sous oxydation isotherme.

En fatigue anisotherme, les essais interrompus ont permis de caractériser les mécanismes de formation des multi-couches, qui sont à l'origine d'un changement de localisation du délaminage à l'origine de l'écaillage macroscopique.

La diminution de la teneur en soufre du superalliage améliore la tenue à l'écaillage de l'interface oxyde / métal et ce, quel que soit le type de sollicitation imposée. Cet effet n'a pas pu être relié directement à la croissance des pores.

Les essais d'écaillage ont permis de caractériser la résistance résiduelle à l'écaillage des éprouvettes pré-oxydées en oxydation isotherme, cyclique ou en fatigue anisotherme. Ces essais permettent de mettre en évidence : un effet d'échelle, l'effet de la nature des pré-oxydations, l'effet du taux de soufre et l'effet du temps de pré-oxydation.

La définition d'un G_{1c}^{moy} permet de relier la résistance d'un milieu moyen interfacial à la déformation à l'écaillage en prenant en compte la localisation du délaminage et un paramètre de dommage à l'interface oxyde / métal.

Un modèle de corrélation entre le temps équivalent à 1100°C, la localisation du délaminage et la déformation à l'écaillage permet de calculer des déformations à l'écaillage proches des valeurs expérimentales.

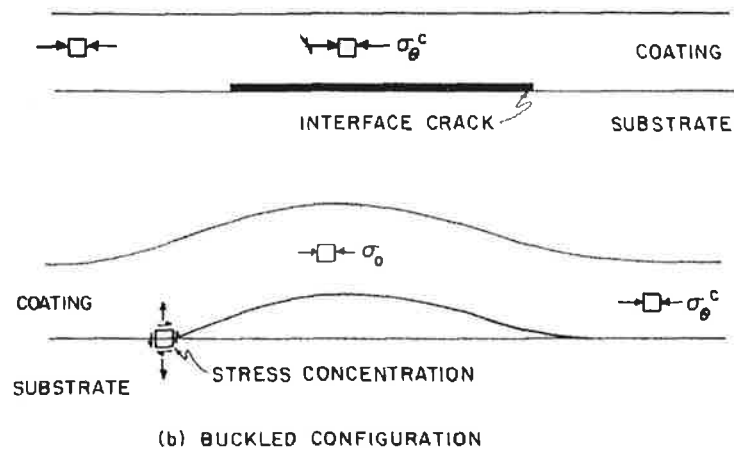


Figure VI.1 : modification de l'état de contrainte en présence d'un flambement du revêtement, d'après [Evans1983].

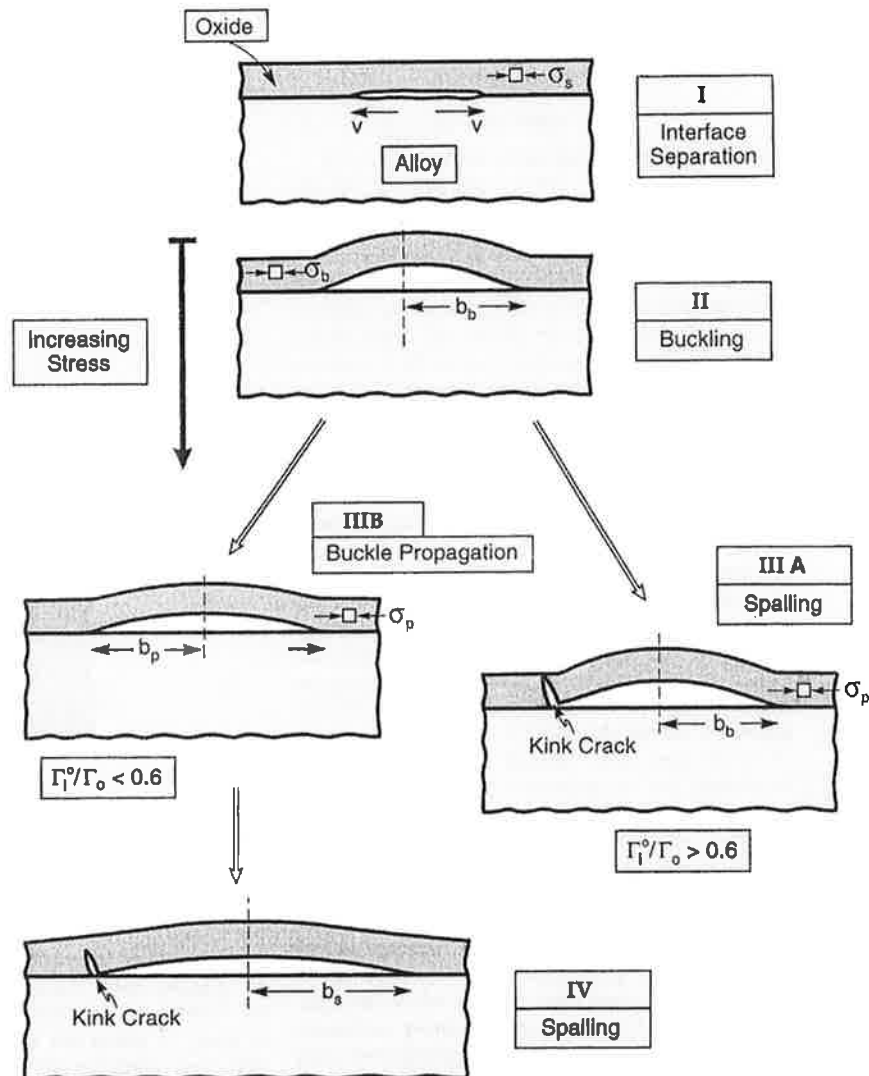


Figure VI.2 : schéma du mécanisme de croissance d'une décohésion à une interface oxyde / métal d'après Wang [Wang1999].

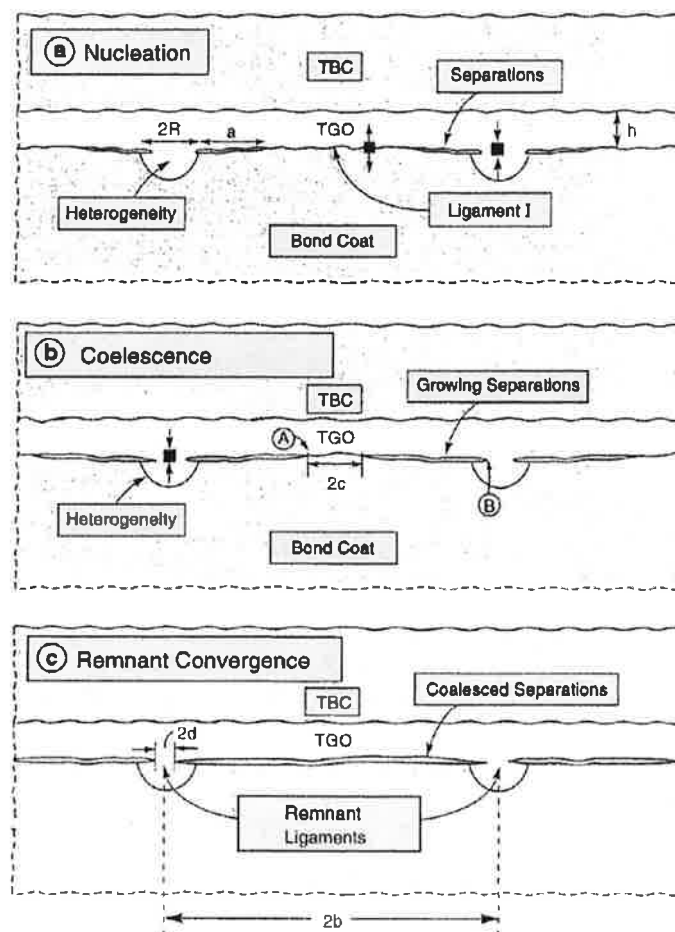


Figure VI.3 : modèle de décohésion d'une interface constituée d'une alternance de fissures et de ligaments restés adhérents, d'après Evans [Evans1999].

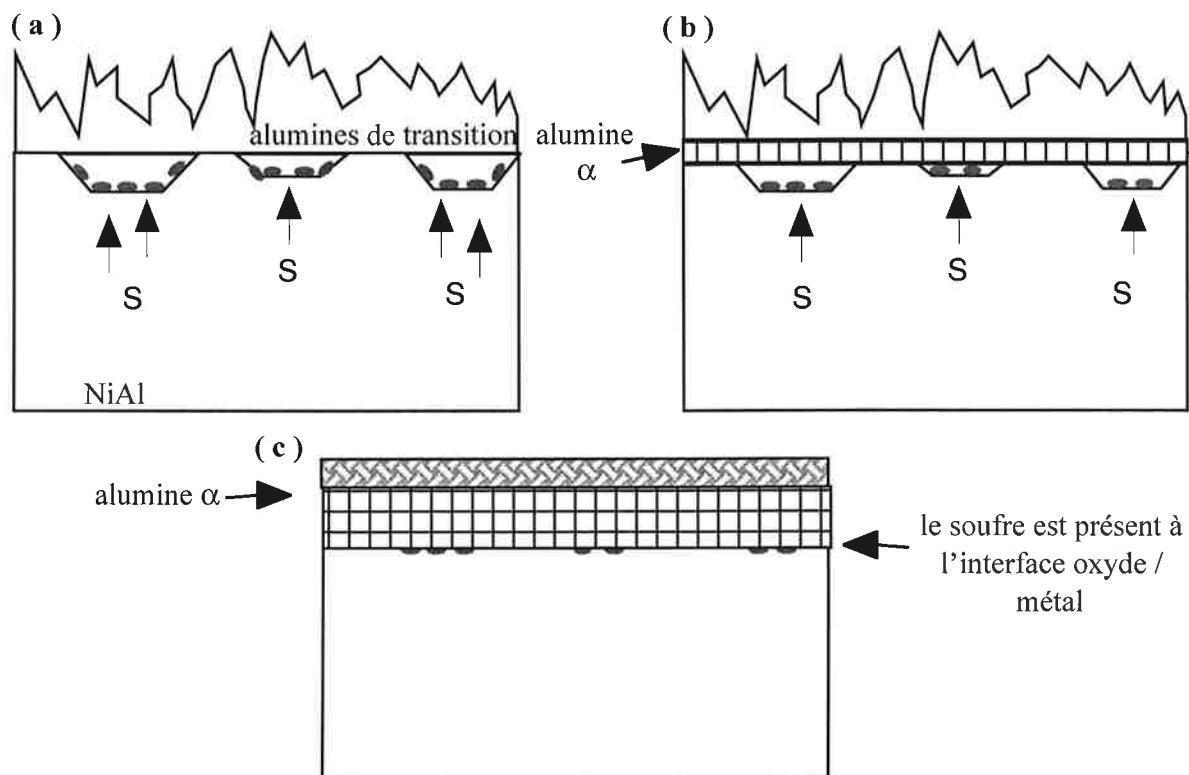


Figure VI.4 : modèle de l'effet du soufre d'après Rivoaland [Rivoaland2001]

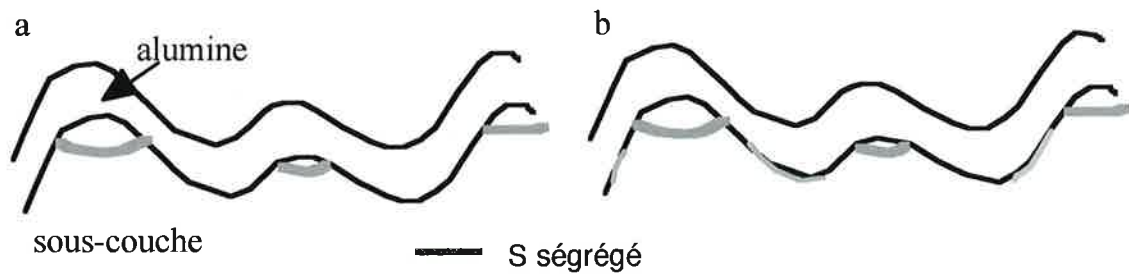


Figure VI.5 : hypothèses sur la localisation du soufre.

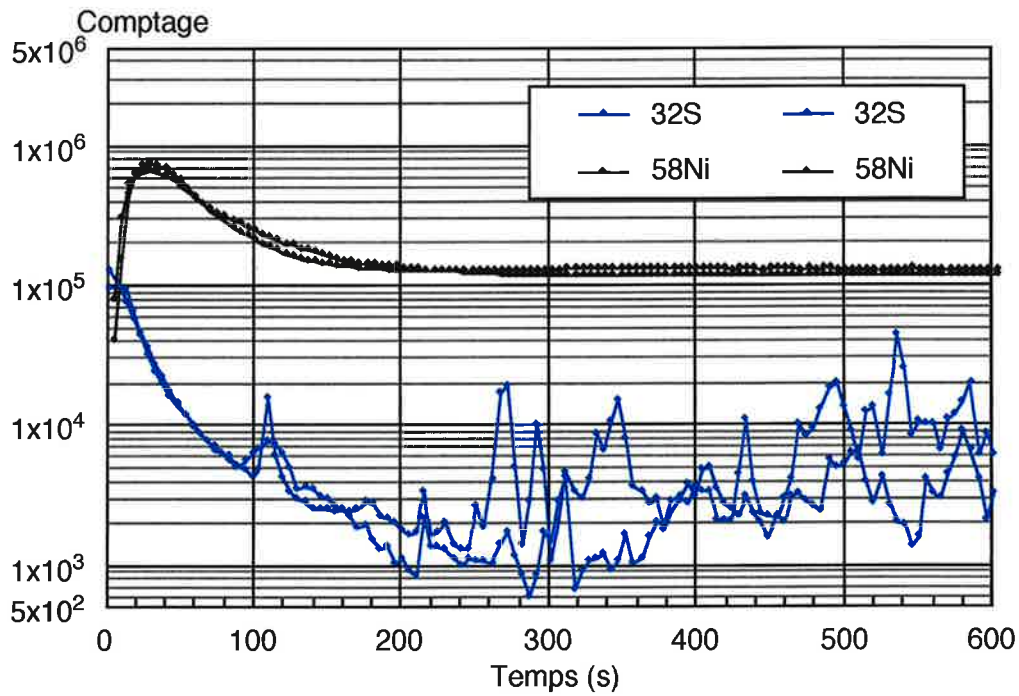


Figure VI.6 : profils du soufre et du nickel réalisés par SIMS, échantillon brut de dépôt, AM1 standard revêtu NiAlPt.

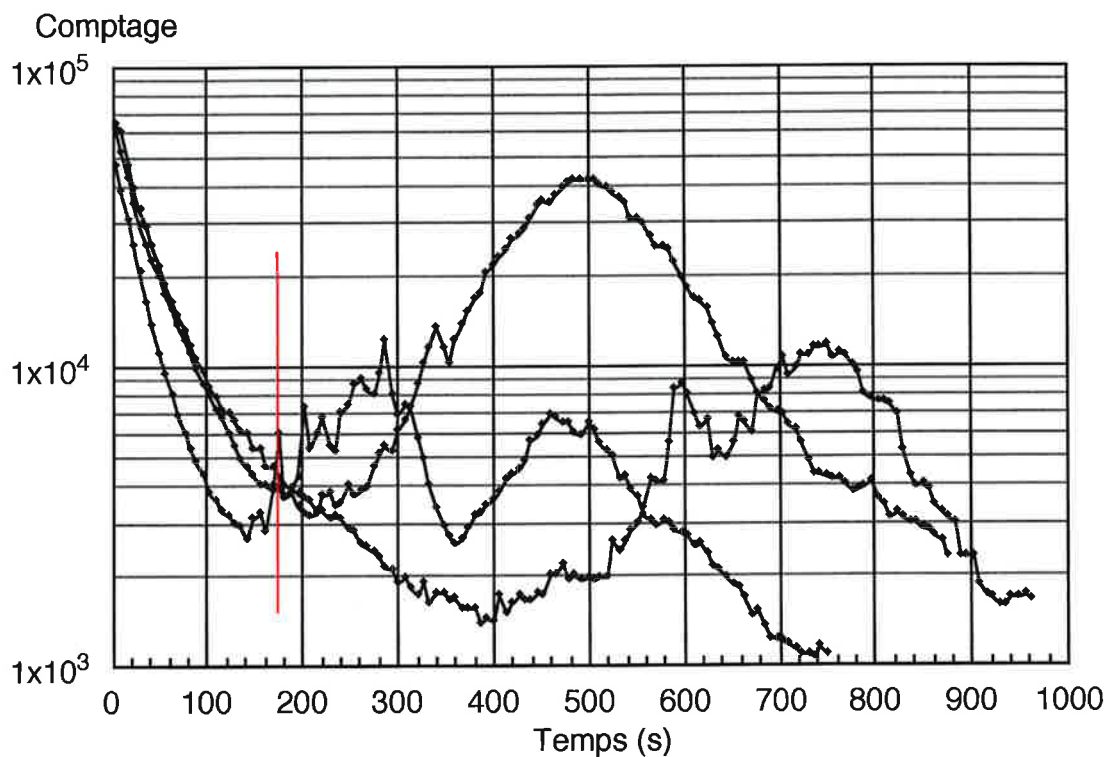


Figure VL.7 : profils du soufre obtenu par SIMS, échantillon oxydé 1h à 1100°C, AM1 standard revêtu NiAlPt, comparaison de trois profils.

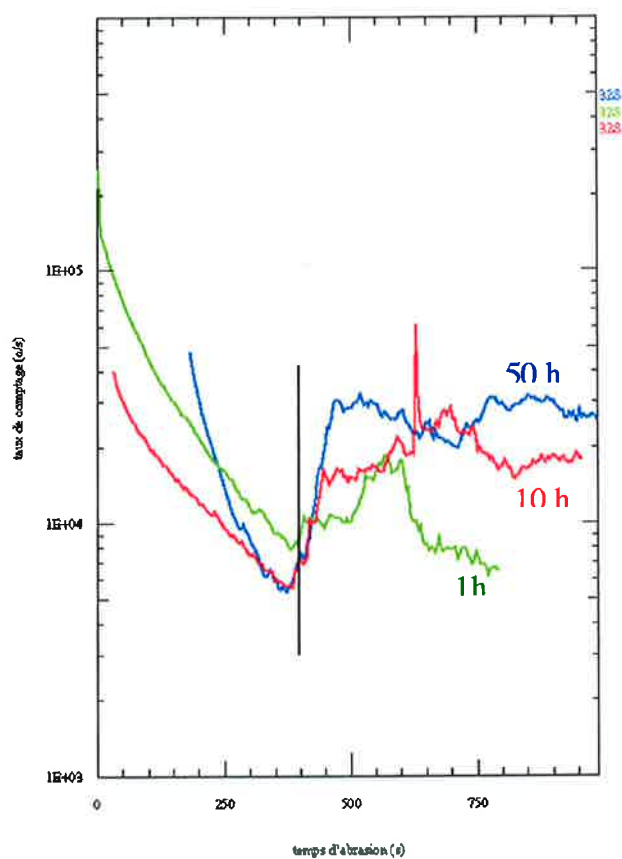


Figure VL.8 : profils du soufre obtenu par SIMS, échantillons oxydés 1h (vert), 10h (rouge) et 50h (bleu) à 1100°C, AM1 standard revêtu NiAlPt.

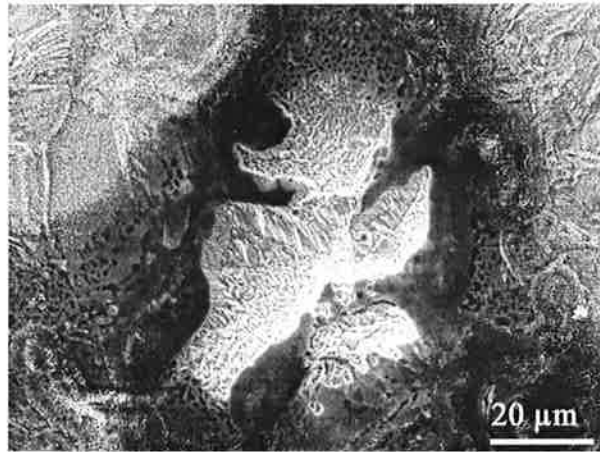


Figure VI.9 : cratère obtenu par abrasion ionique, échantillon oxydé 1h à 1100°C, AM1 standard revêtu NiAlPt.

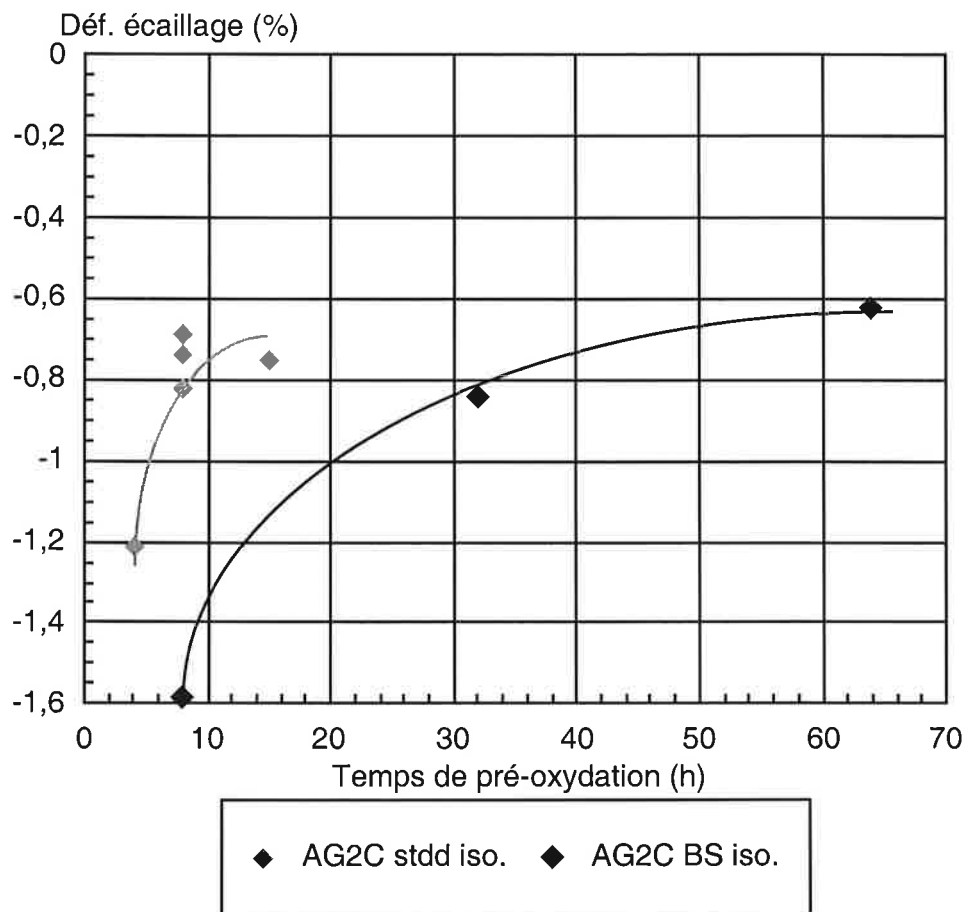


Figure VI.10 : courbe d'écaillage ($\epsilon_{éc} = f(t \text{ 1100}^\circ\text{C})$), comparaison des éprouvettes d'AM1 standard et bas soufre, géométrie AG2C, pré-oxydation isotherme.

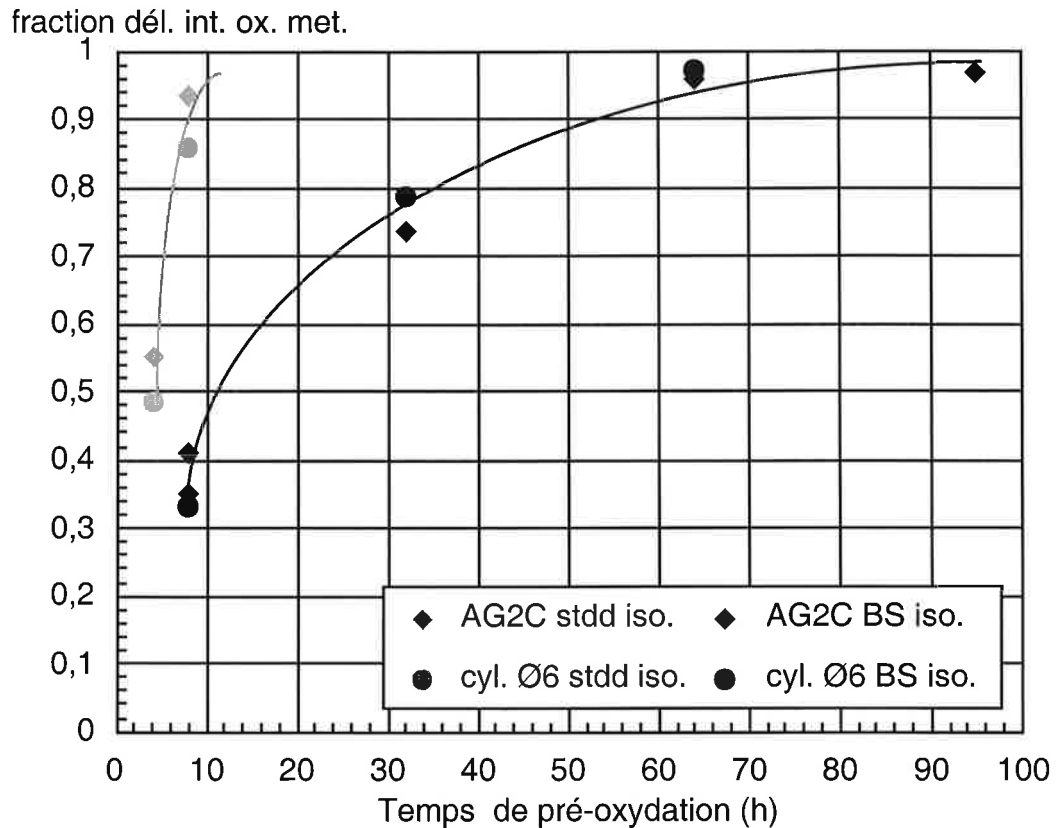


Figure VI.11: fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction du temps de pré-oxydation, géométries AG2C et cylindrique, matériau standard et bas soufre, pré-oxydation isotherme.

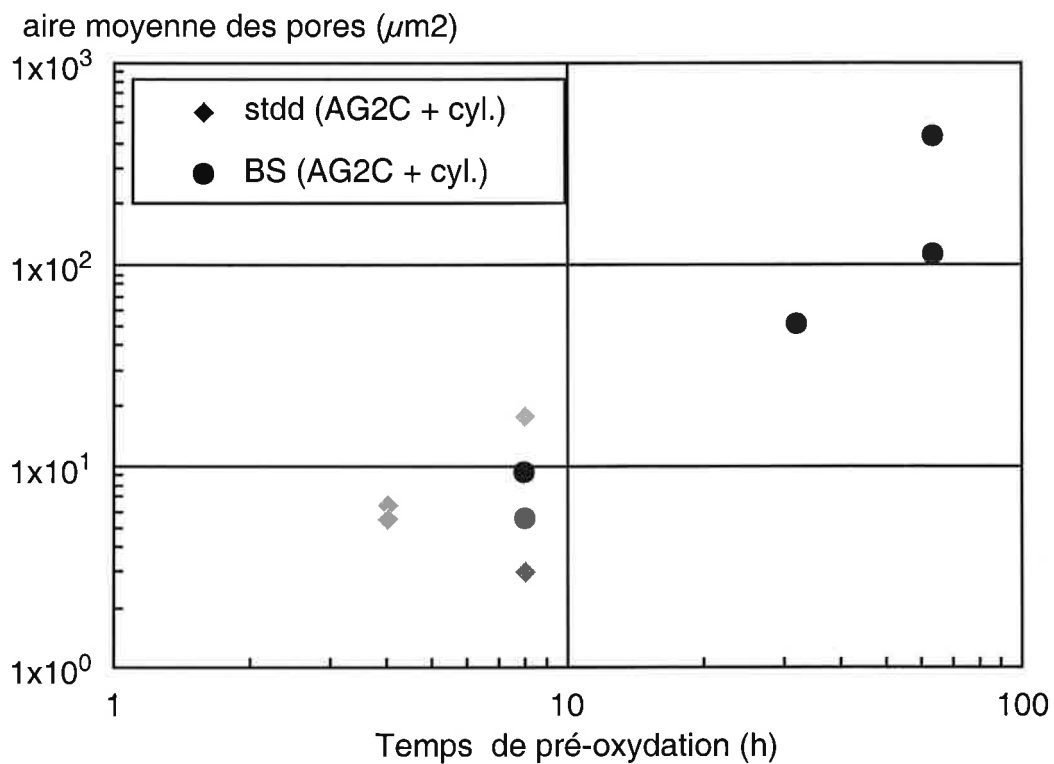


Figure VI.12 : aire moyenne des pores en fonction du temps de pré-oxydation à 1100°C, comparaison des échantillons standard et bas soufre, géométries AG2C et cylindrique, pré-oxydation isotherme.

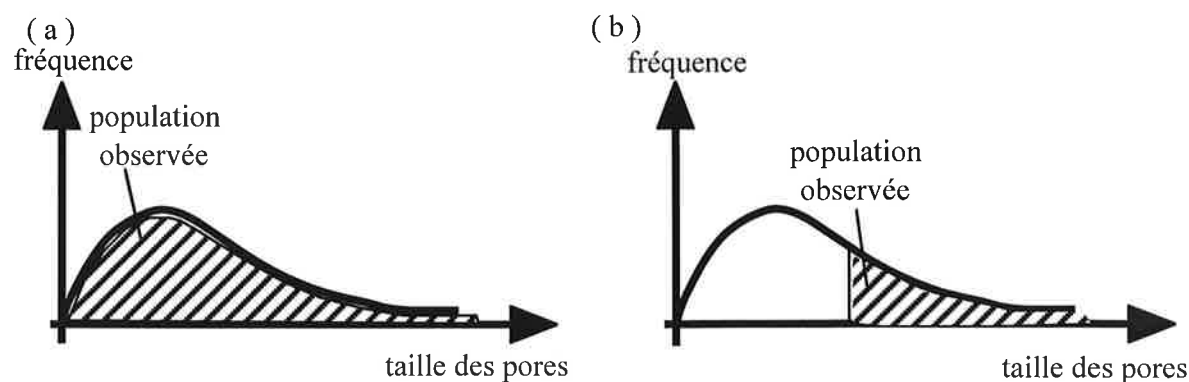


Figure VI.13 : schéma illustrant le problème de la fenêtre d'observation pour les mesures concernant les pores à partir des surfaces des éprouvettes.

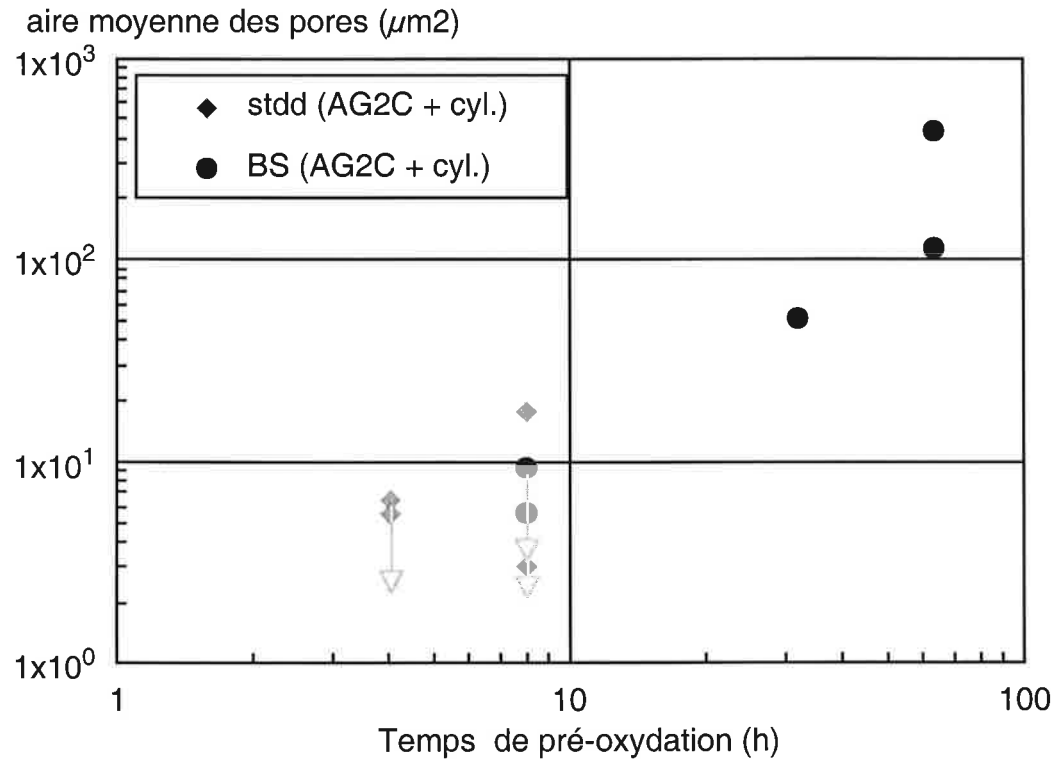


Figure VI.14 : décalage des points de la figure VI.12 d'après l'hypothèse selon laquelle les mesures réalisées sur certains éprouvettes sont surestimées.

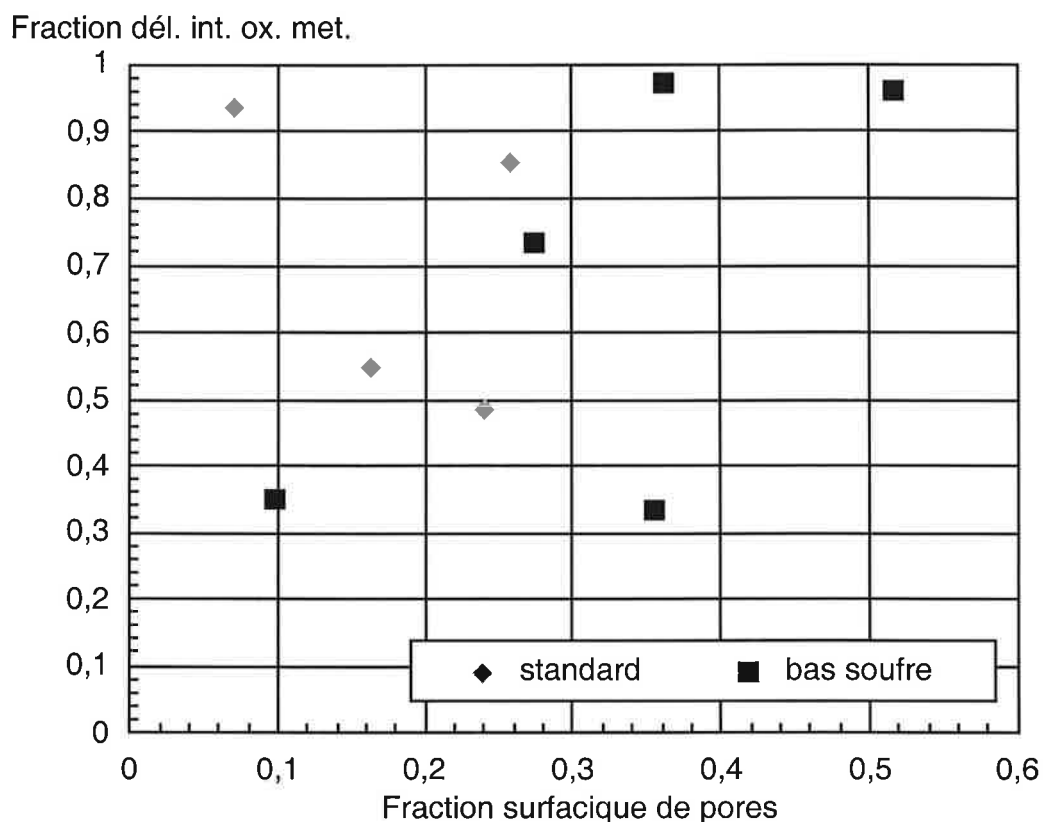


Figure VI.15 : évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction de la fraction surfacique de pores, comparaison des matériaux standard et bas soufre, géométrie AG2C.

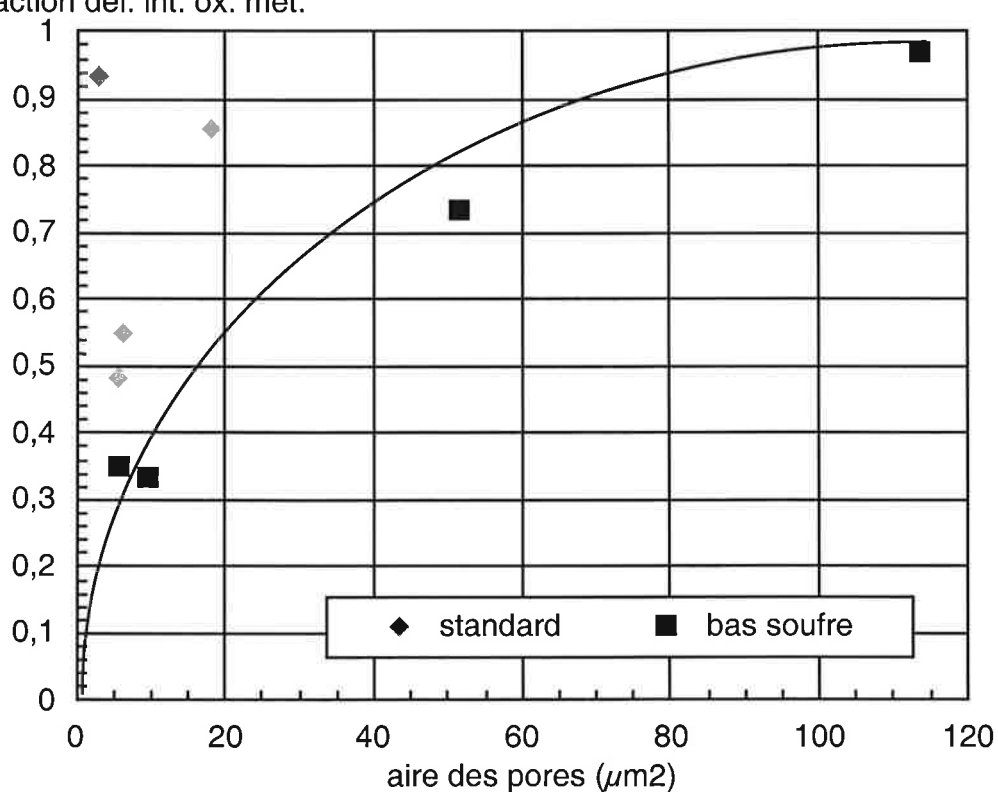


Figure VI.16 : évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction de l'aire des pores, comparaison des matériaux standard et bas soufre, géométrie AG2C.

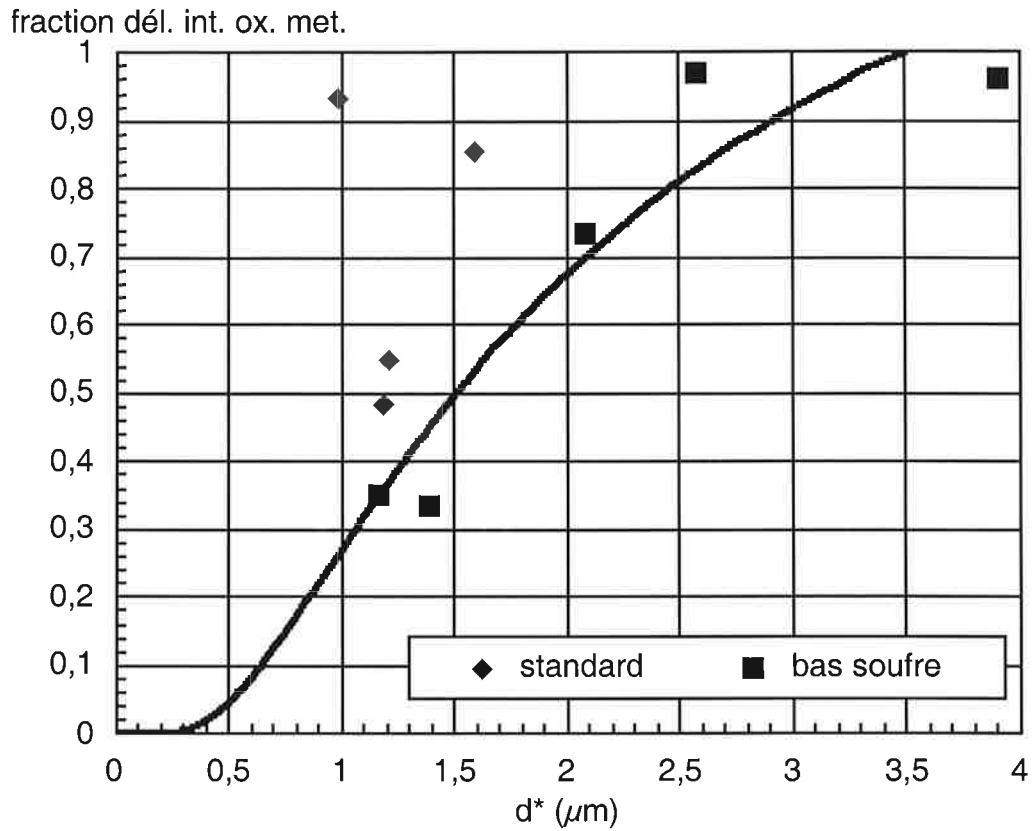


Figure VI.17 : évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction de d^* (qui dépend de la taille des pores et de leur densité), comparaison des matériaux standard et bas soufre, géométrie AG2C.

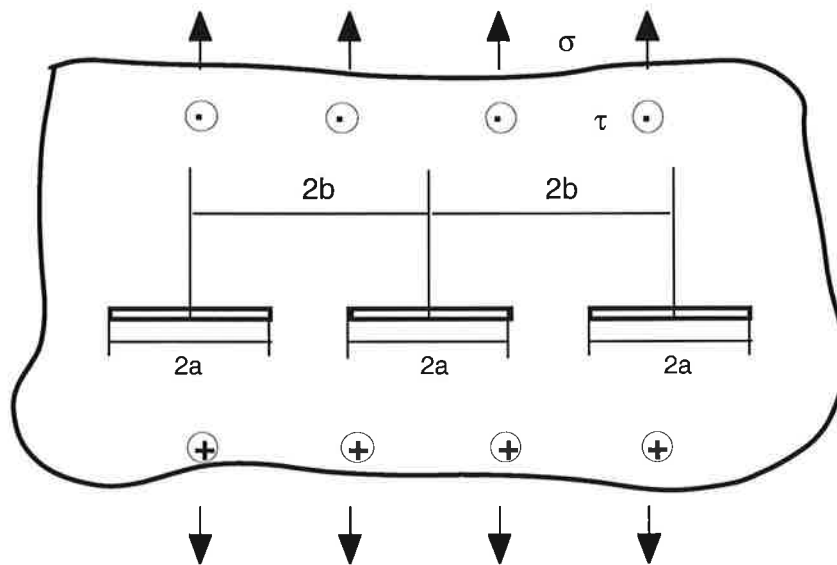


Figure VI.18 : schéma pour le calcul du facteur d'intensité de contrainte K , dans le cas de fissures de longueur $2a$ distante de $2b$ dans une plaque infinie soumise à une contrainte homogène.

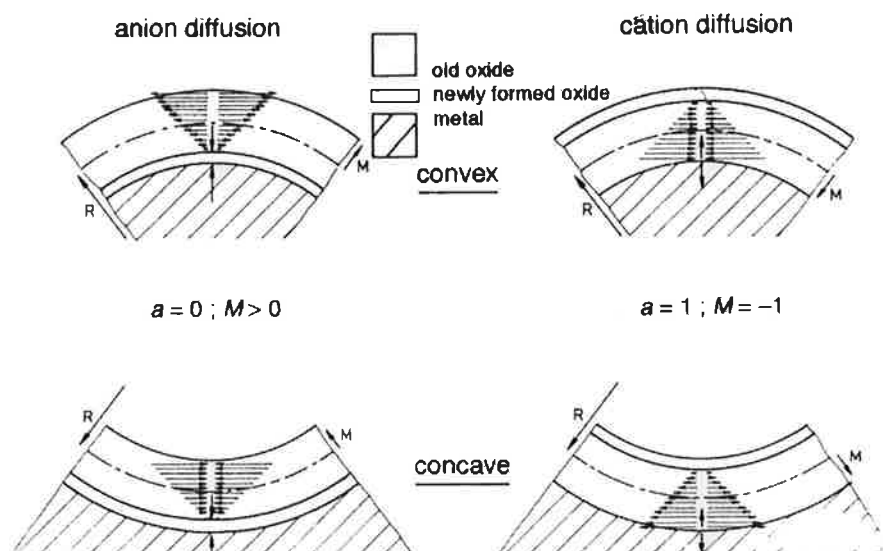


Figure VI.19 : contraintes de croissance dans le cas de l'oxydation d'éprouvettes avec un rayon de courbure concave et convexe, d'après Christl [Christl1989] cité par Schütze [Schütze1997].

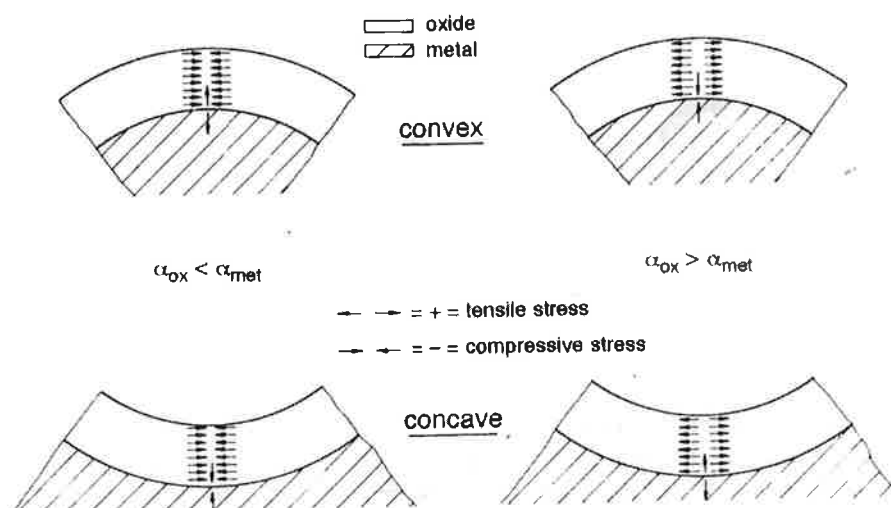


Figure VI.20 : signe des contraintes thermiques dans le cas des éprouvettes avec un rayon de courbure concave ou convexe en fonction des coefficients de dilatation de l'oxyde (α_{ox}) et du métal (α_{met}), d'après Schütze [Schütze1997].

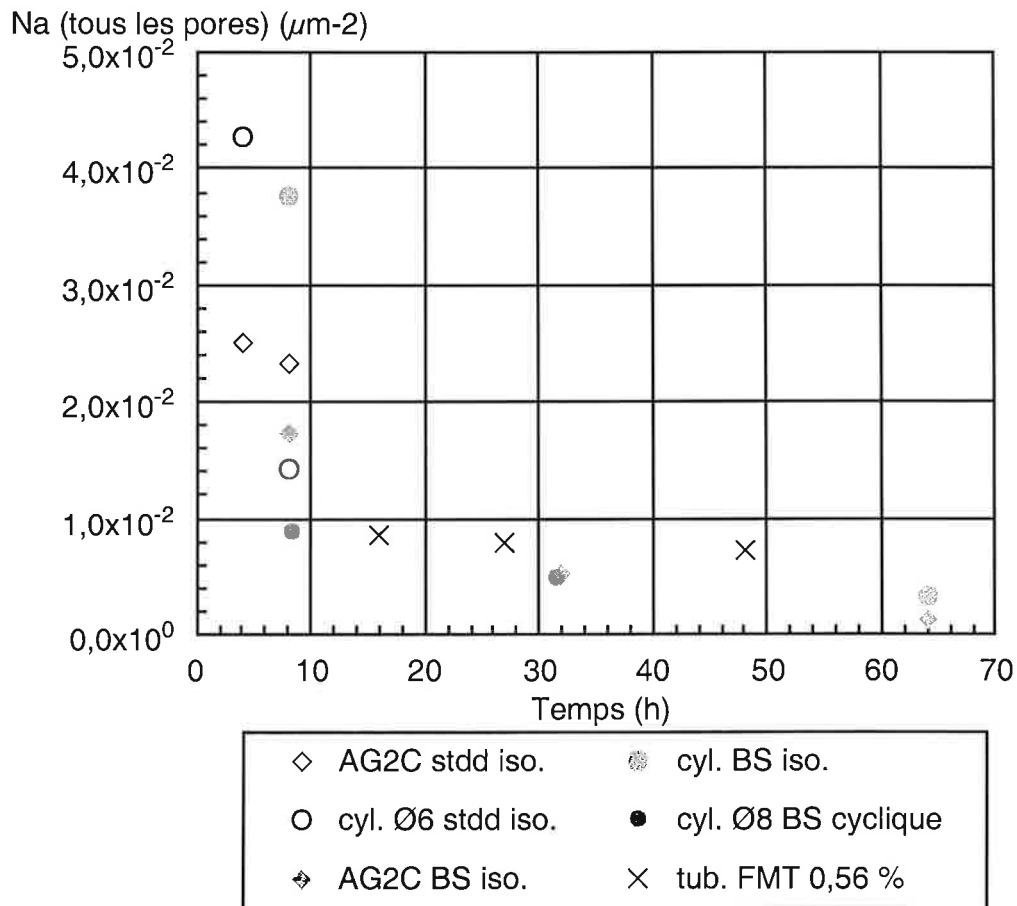
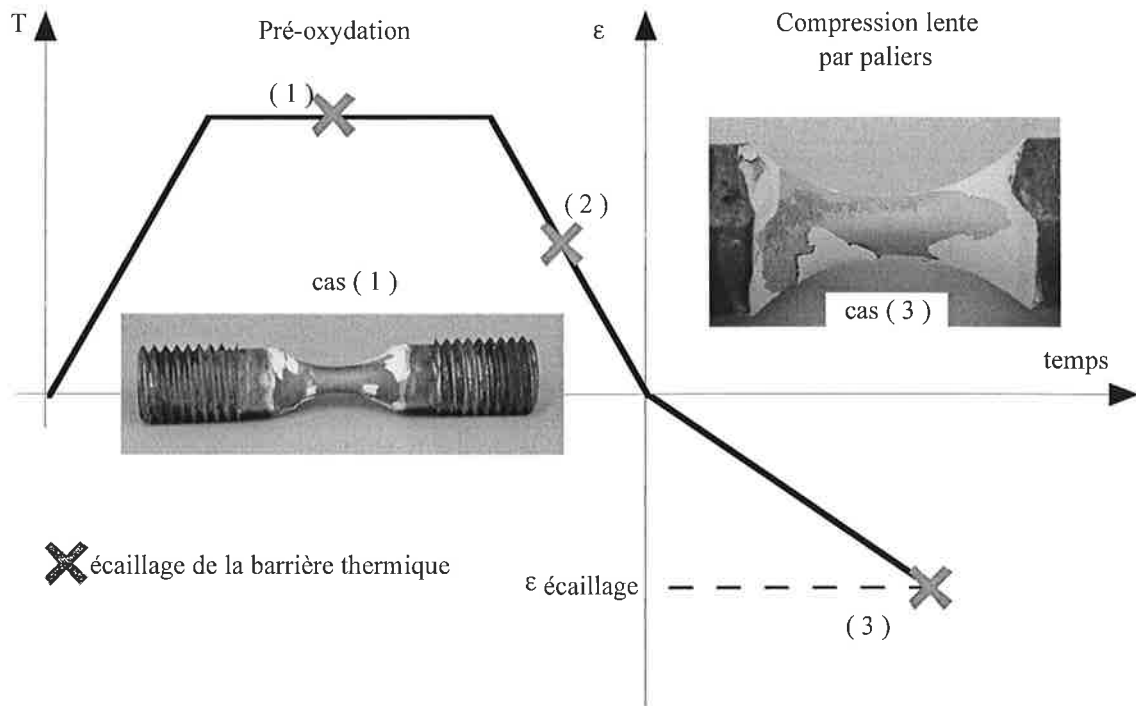


Figure VI.22 : évolution de la densité des pores (tous les pores) en fonction du temps de pré-oxydation.

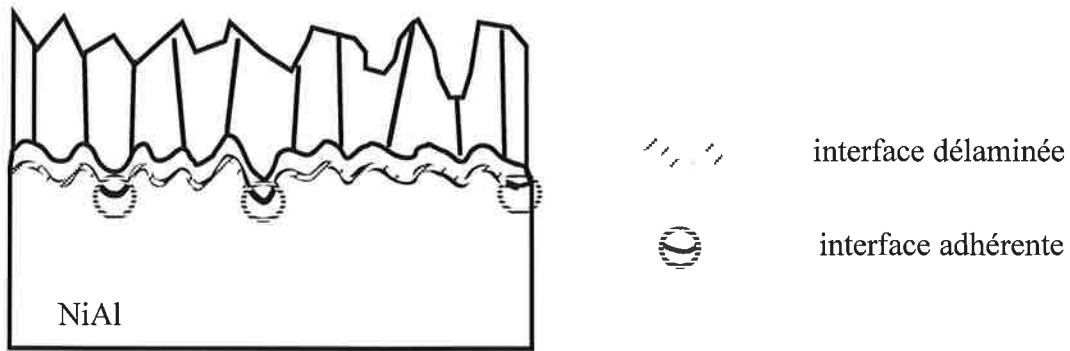


Figure VI.23 : représentation de l'interface oxyde / métal et de l'alternance des zones adhérentes et délaménées.

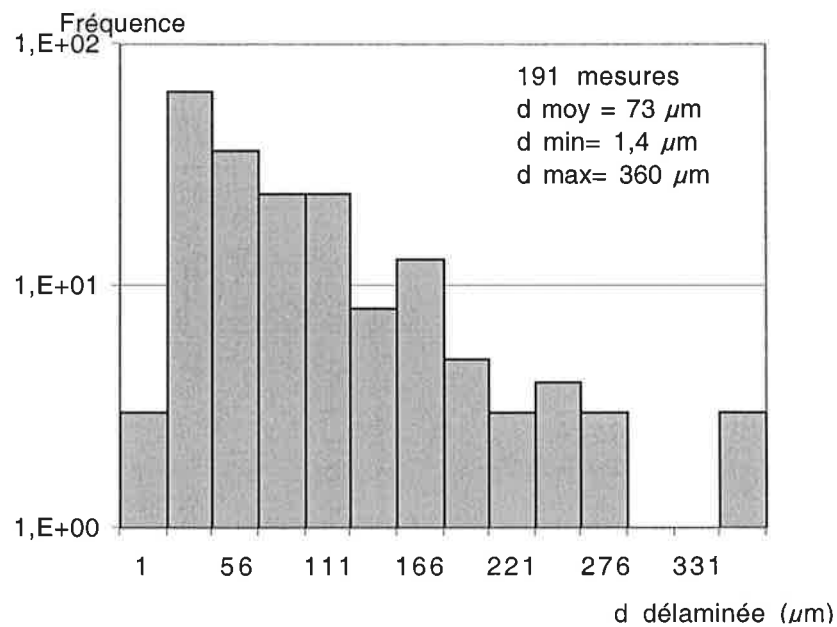


Figure VI.24 : histogramme des distances délaménées, éprouvette AG2C pré-oxydée en isotherme 64h à 1100°C, substrat bas soufre.

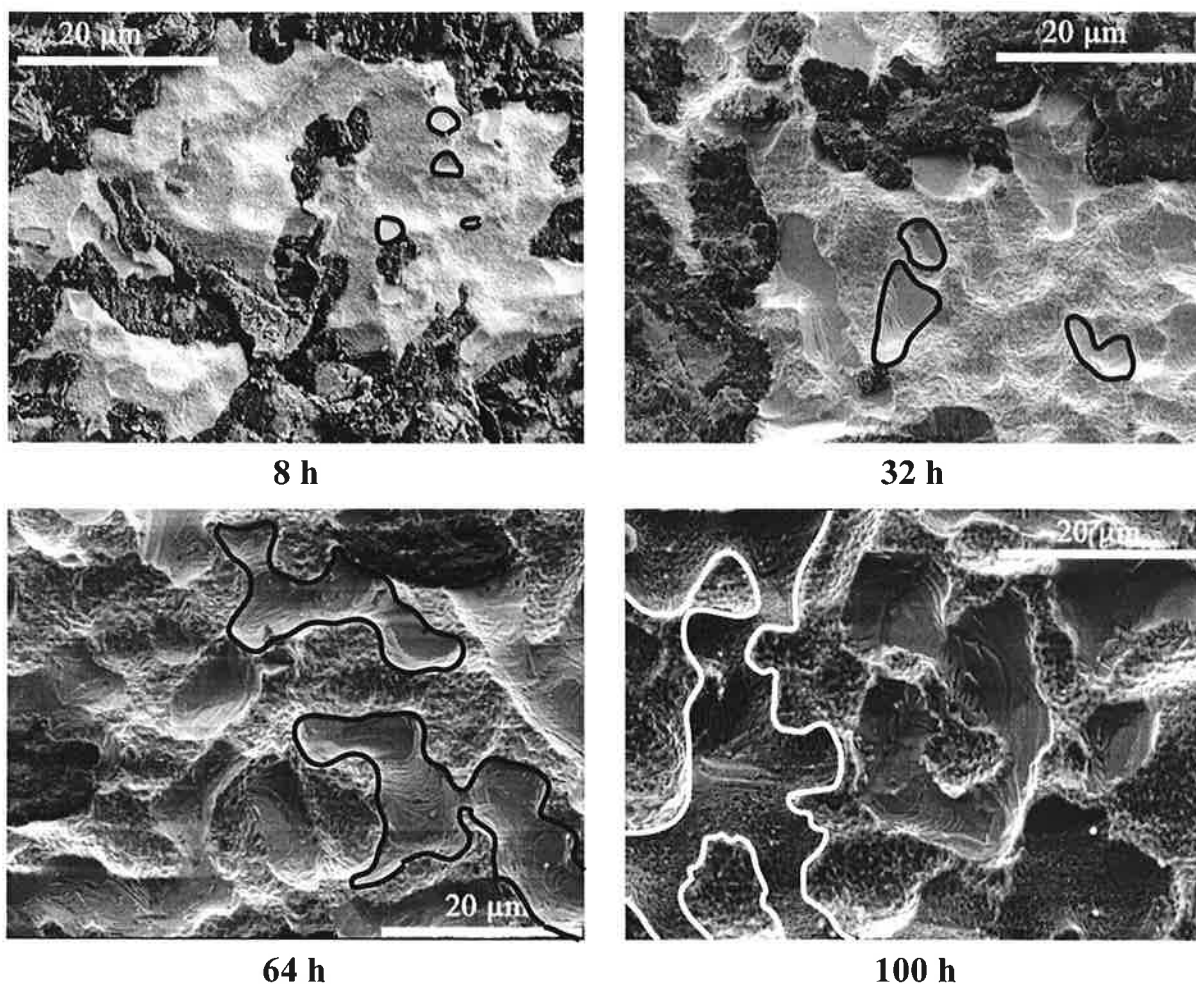


Figure VI.25 : croissance, coalescence et percolation des pores, éprouvettes AG2C, substrat bas soufre, temps d'oxydation compris entre 8h et 100h (microscopie à balayage).

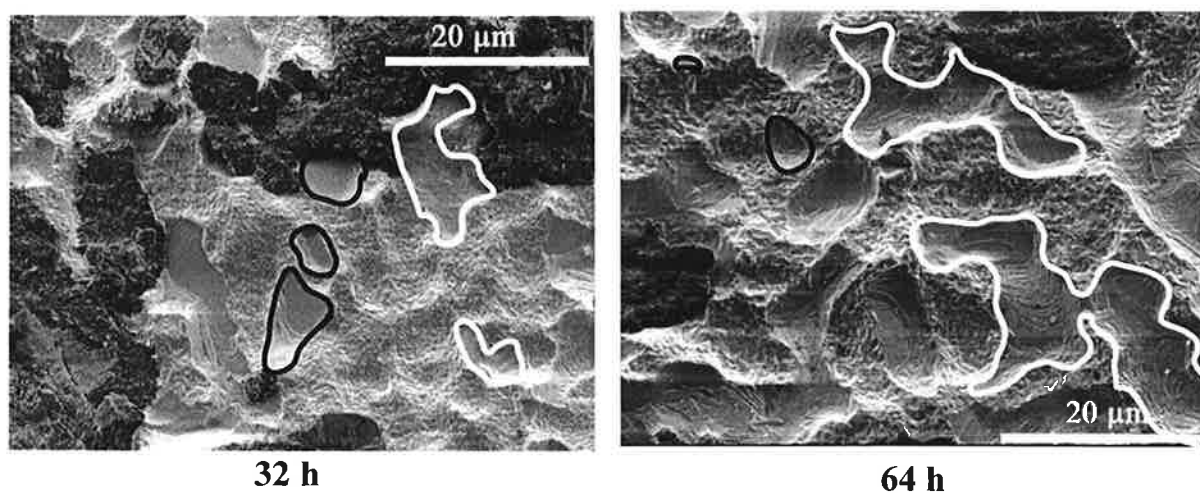


Figure VI.26 : hétérogénéité de la taille des pores, pores indépendants entourés en noir et pores coalescés en blanc, éprouvettes AG2C pré-oxydées en isotherme 32h et 64h, substrat bas soufre, microscopie à balayage.

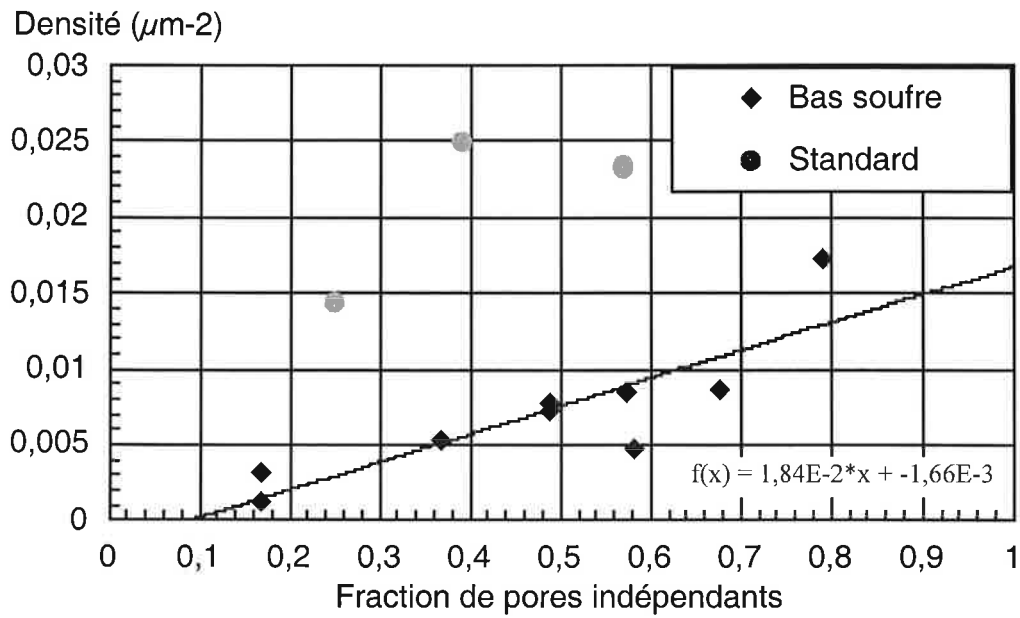


Figure VI.27 : densité surfacique de tous les pores en fonction de la fraction de pores indépendants, comparaison des matériaux bas soufre et standard.

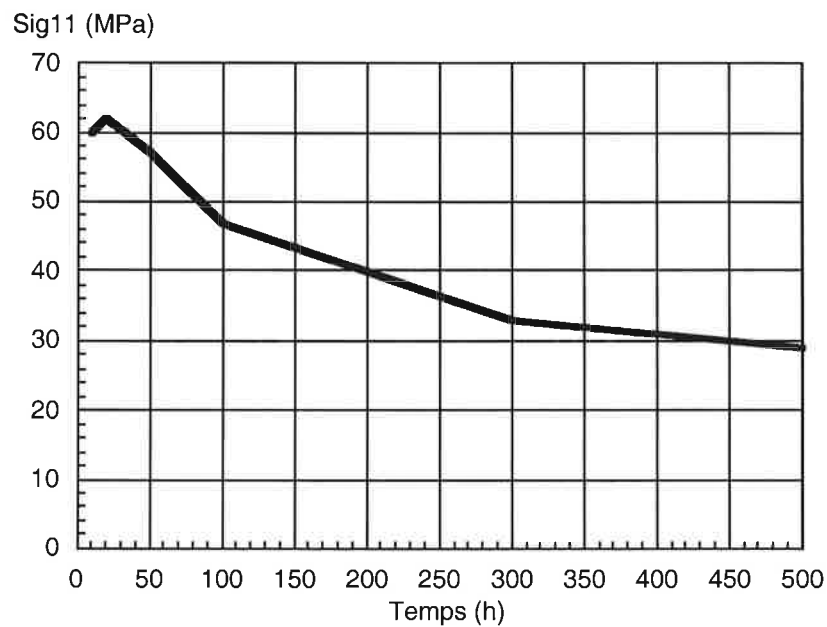
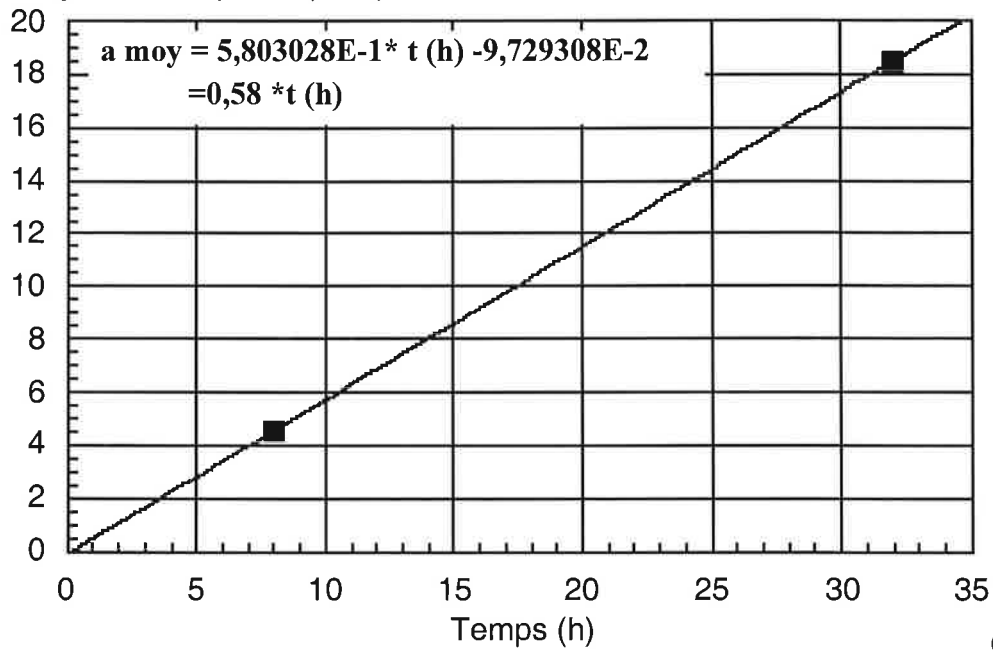


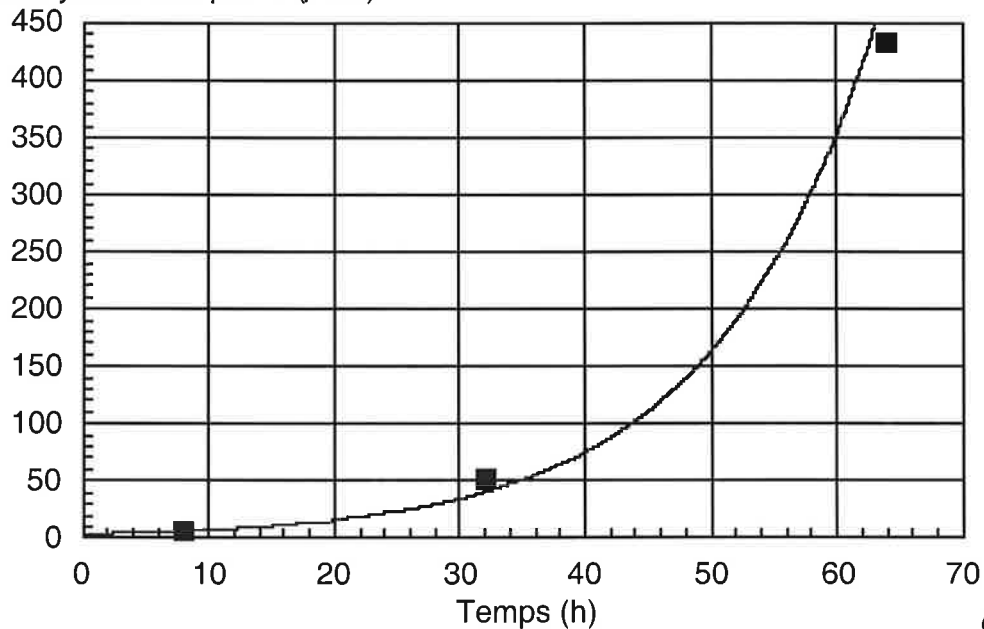
Figure VI.28: évolution des contraintes radiales à chaud en fonction de l'épaisseur d'oxyde, d'après Caliez [Caliez2001].

aire moyenne des pores (μm^2)



(a)

aire moyenne des pores (μm^2)



(b)

Figure VI.29 : (a) aire moyenne des pores indépendants en fonction du temps d'oxydation isotherme à 1100°C, éprouvettes AG2C avec un substrat bas soufre,

(b) aire moyenne de tous les pores en fonction du temps d'oxydation isotherme à 1100°C, éprouvette AG2C avec un substrat bas soufre.

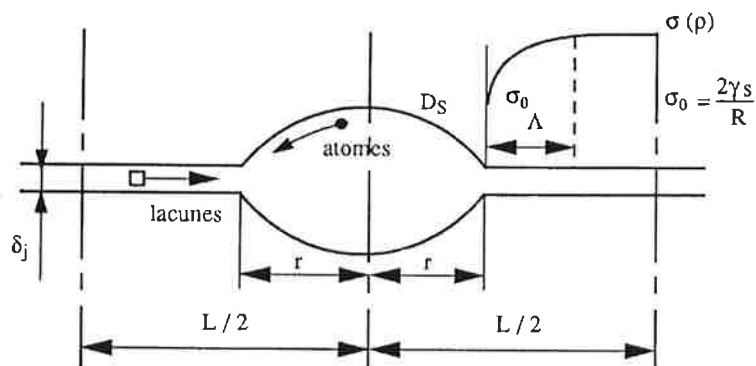


Figure VI.30 : Modèle de croissance des cavités intergranulaires par diffusion intergranulaire de Hull et Rimmer d'après François [François1995].

Fraction surfacique

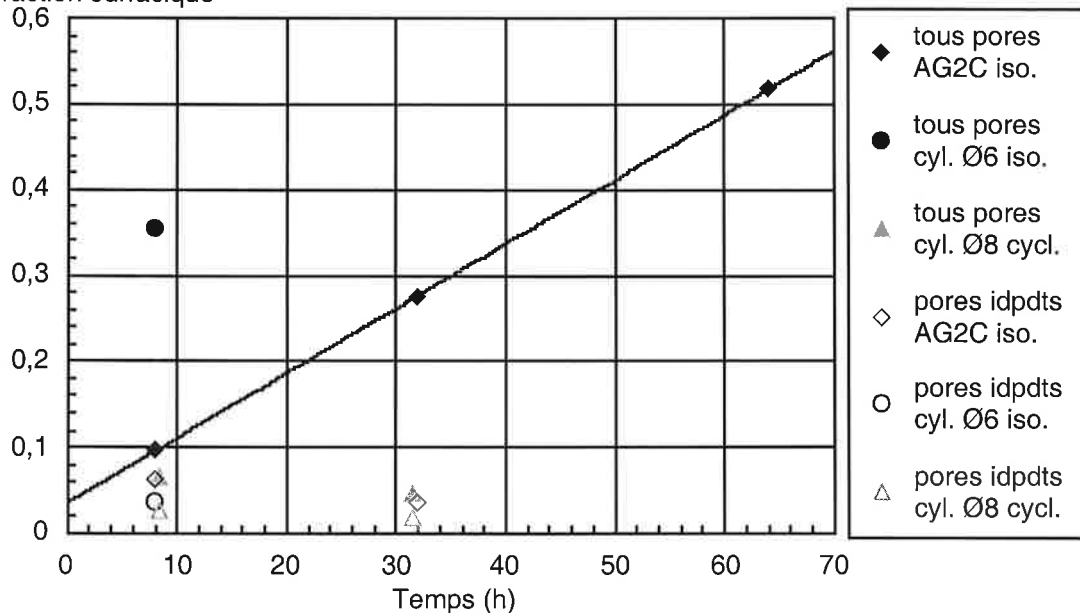


Figure VI.31 : fraction surfacique de pores (tous les pores et pores indépendants) en fonction du temps équivalent à 1100°C, comparaison des pré-oxydations cycliques et isothermes.

Densité (μm^{-2})

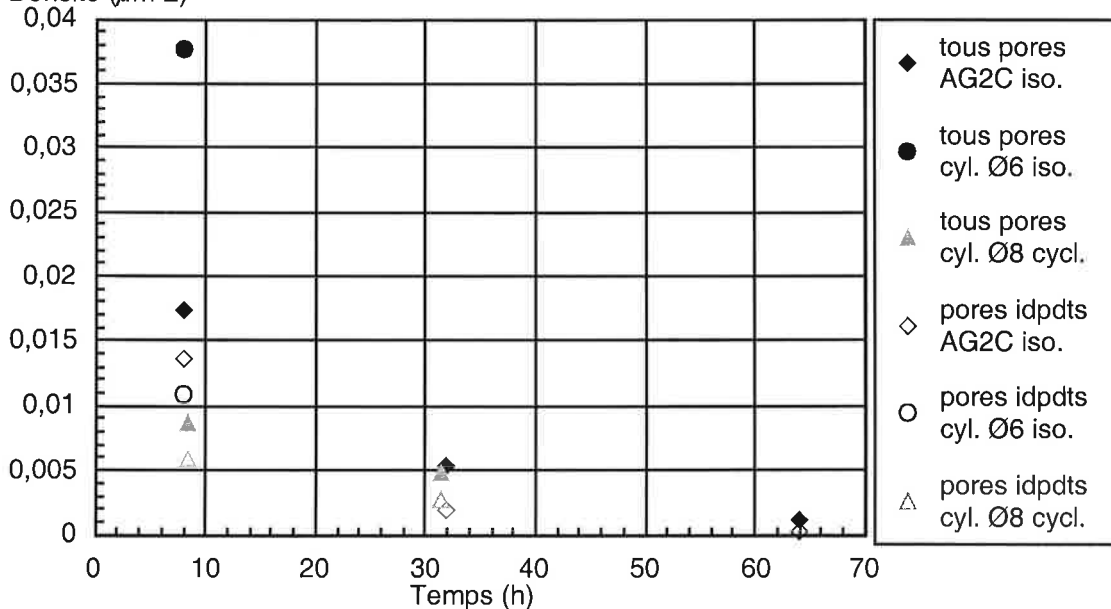


Figure VI.32 : densité de pores (tous les pores et pores indépendants) en fonction du temps équivalent à 1100°C, comparaison des pré-oxydations cycliques et isothermes.

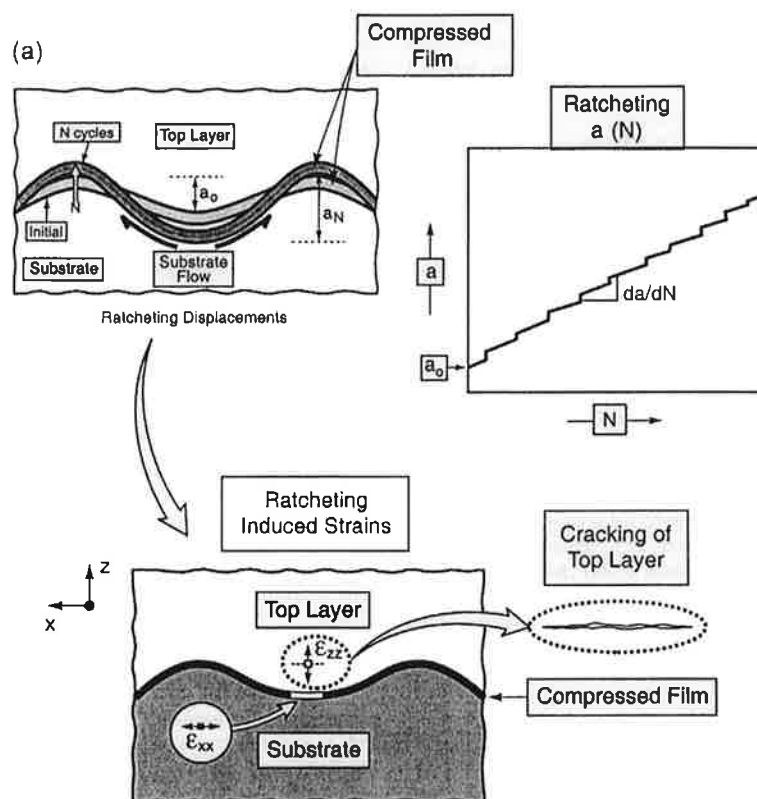


Figure VI.33 : illustration du phénomène de rochet plastique, d'après He [He2000].

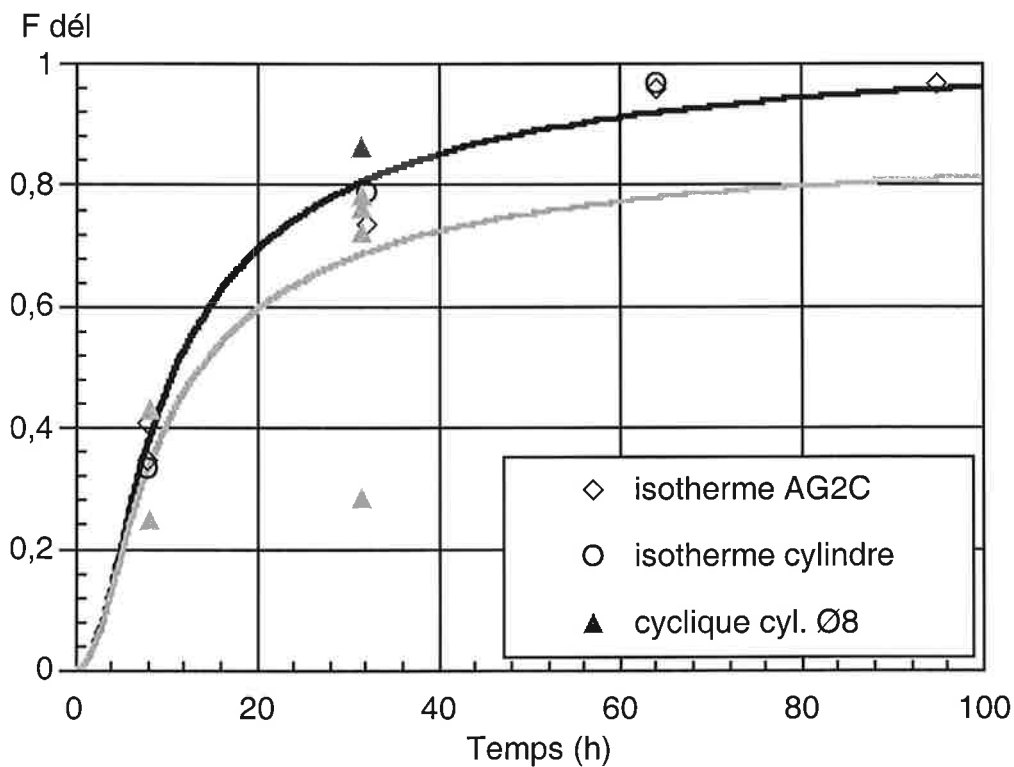


Figure VI.34 : évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction du temps de pré-oxydation, comparaison des éprouvettes pré-oxydées en isotherme et sous oxydation cyclique.

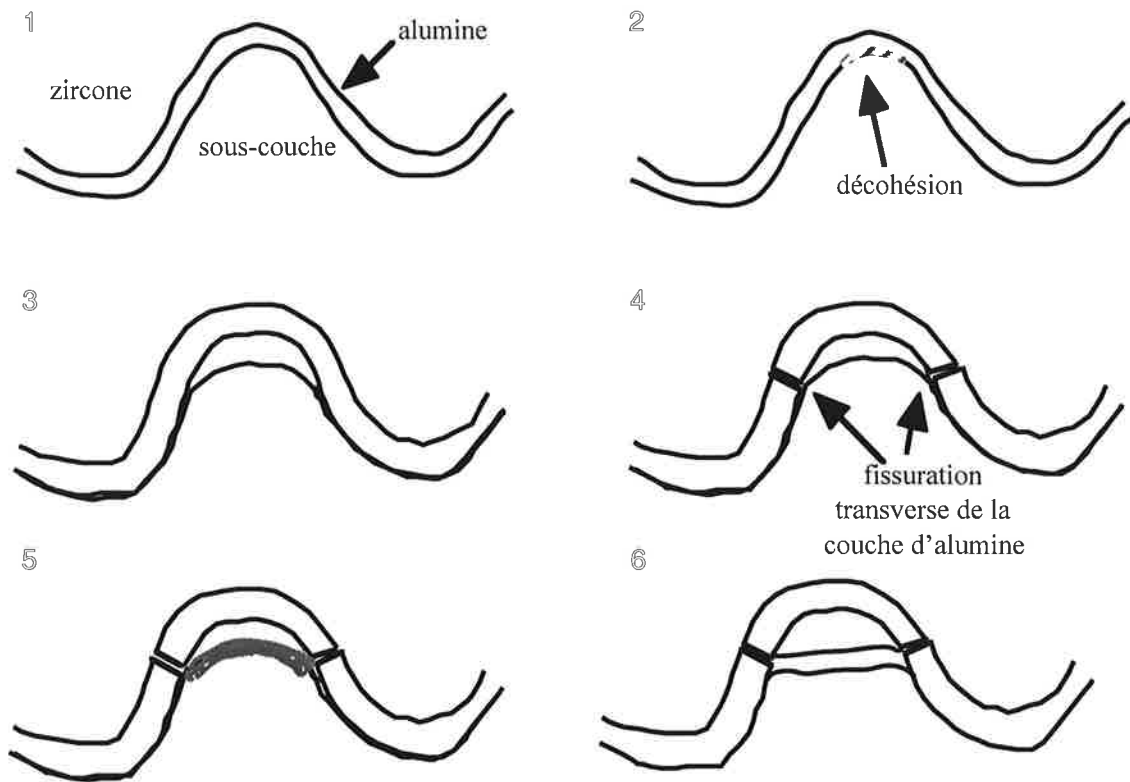


Figure VI.35 : schéma montrant le mécanisme de formation des multicouches en fatigue anisotherme.

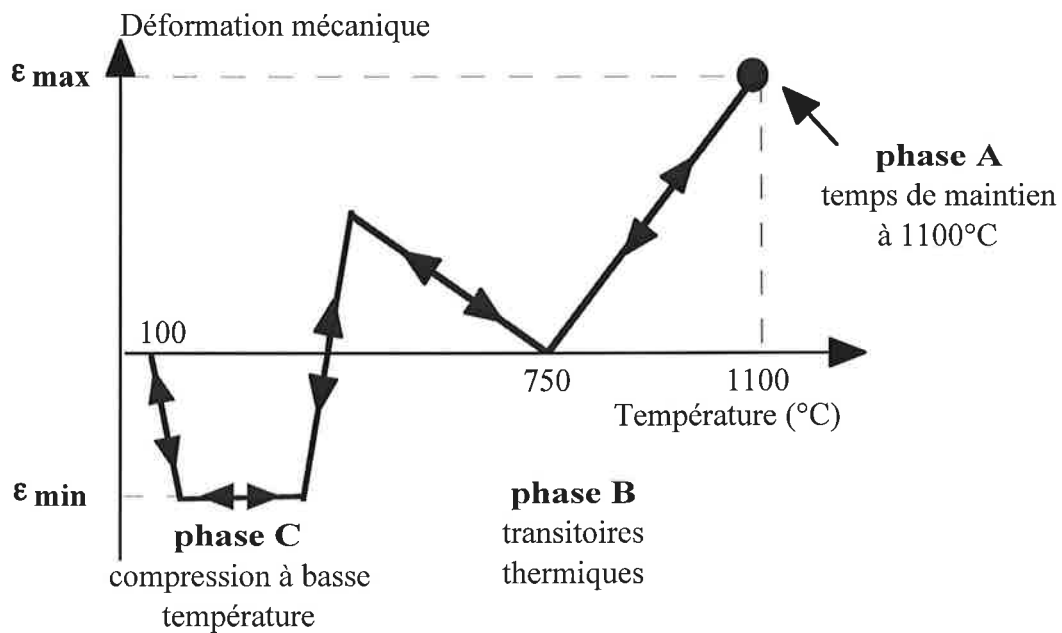


Figure VI.36 : description des phases A, B et C du cycle de fatigue anisotherme.

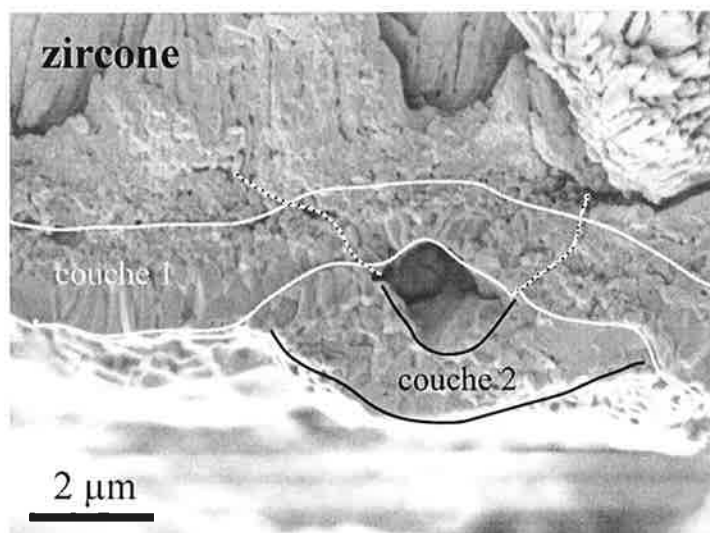


Figure VI.37 : vue d'une multicouche composée de deux monocouches sur une écaille d'une éprouvette testée en fatigue anisotherme, cycle BTBA, $\Delta\epsilon_{mec}=0,56\%$, $t_{1100^{\circ}C}=16h$.

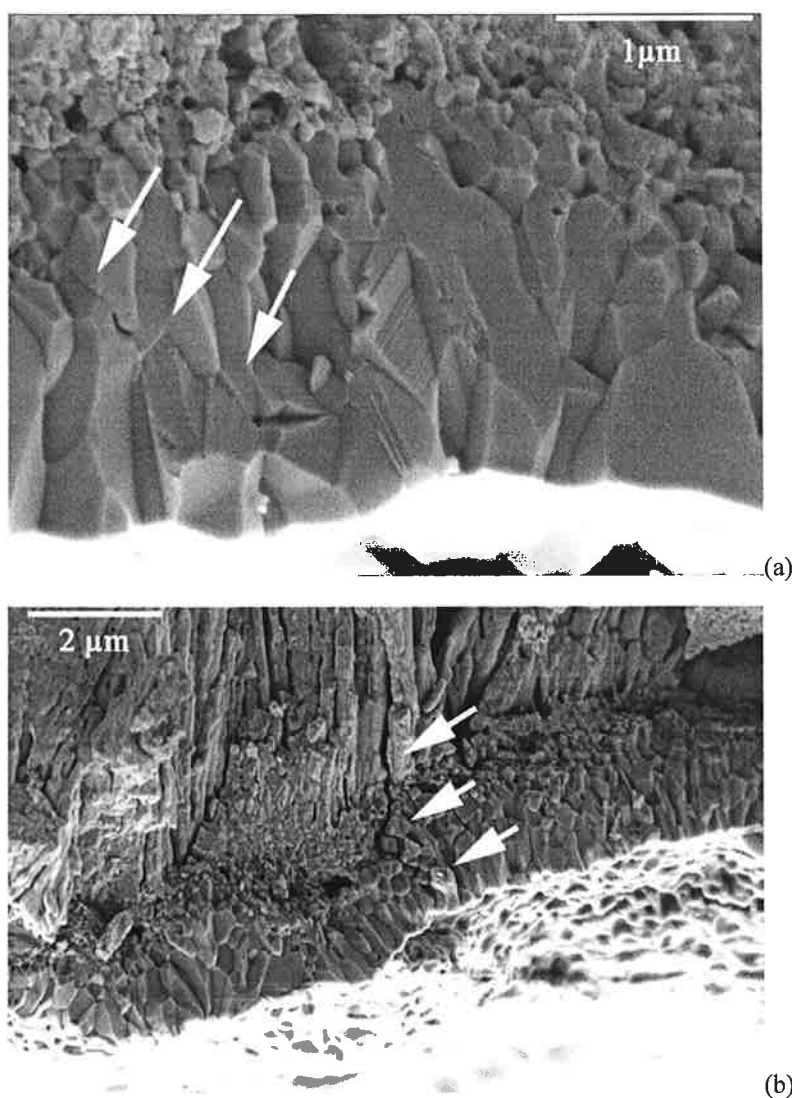


Figure VI.38 : présence de fissures dans la couche d'alumine, vue en microscopie à balayage d'écailles provenant d'une éprouvette testée en fatigue anisotherme, cycle BTBA, $\Delta\epsilon_{mec}=0,56\%$, $t_{1100^{\circ}C}=27h$.

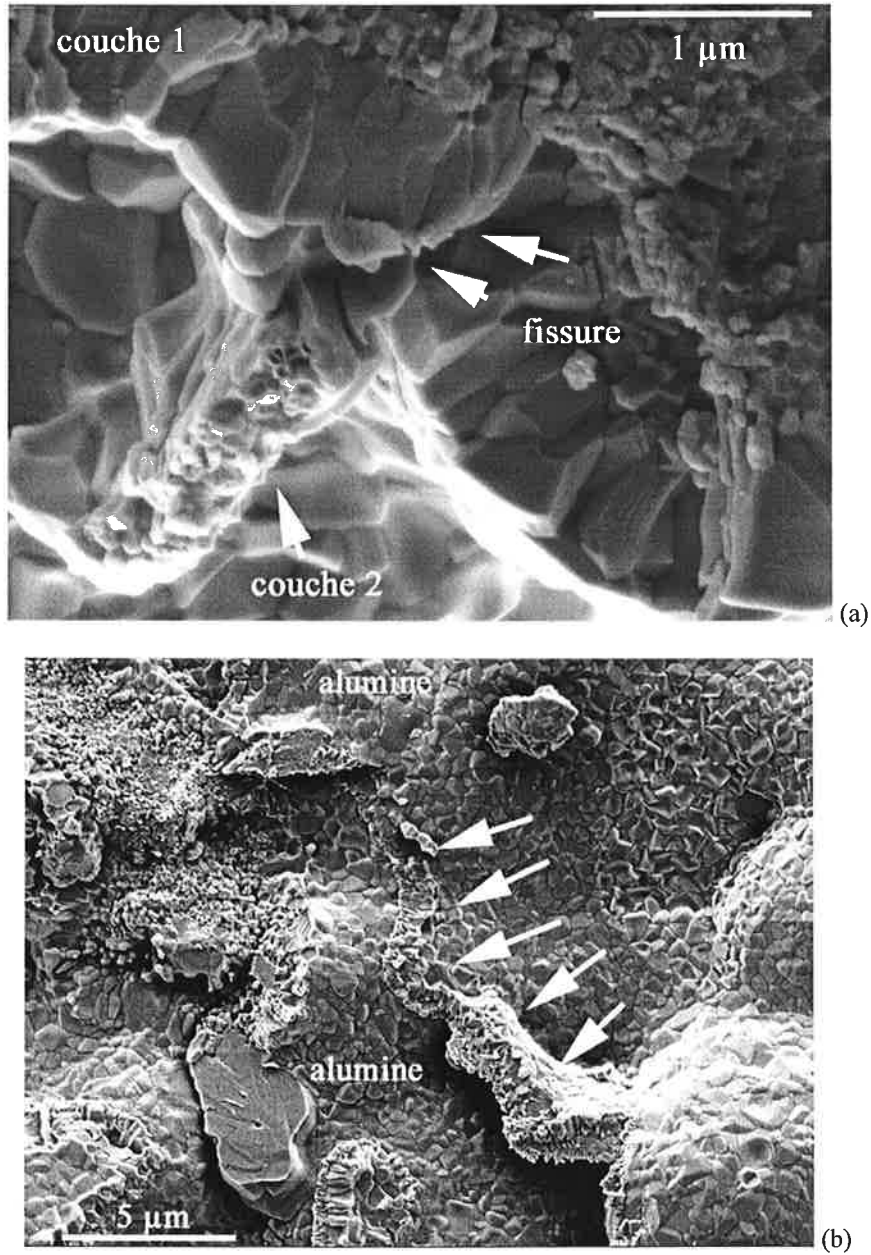


Figure VI.39 : vues en microscopie à balayage d'écailles provenant d'une éprouvette testée en fatigue anisotherme, cycle BTBA, $\Delta\epsilon_{méc} = 0,56\%$, $t_{1100^{\circ}\text{C}} = 48\text{h}$.

(a) vue d'une multicouche constituée de deux monocouches

(b) vue de la face interne d'une écaille, couche d'alumine formée en vis-à-vis d'une fissure dans la couche d'alumine supérieure.

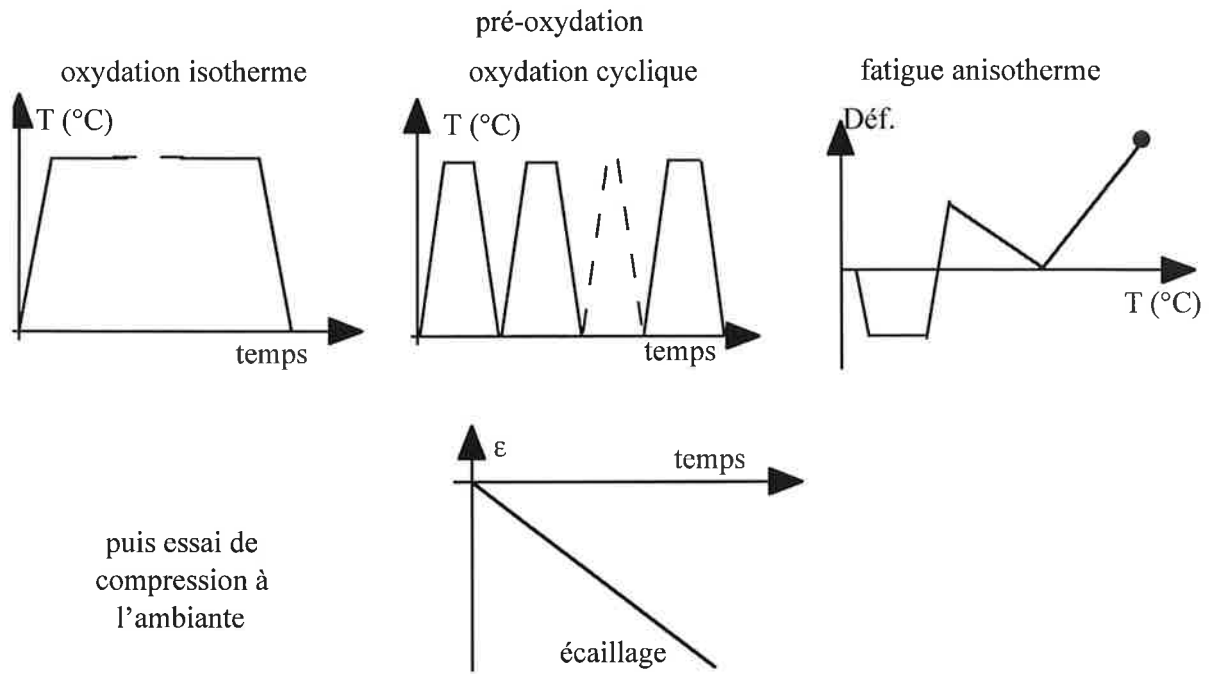


Figure VI.40 : principe des essais d'écaillage.

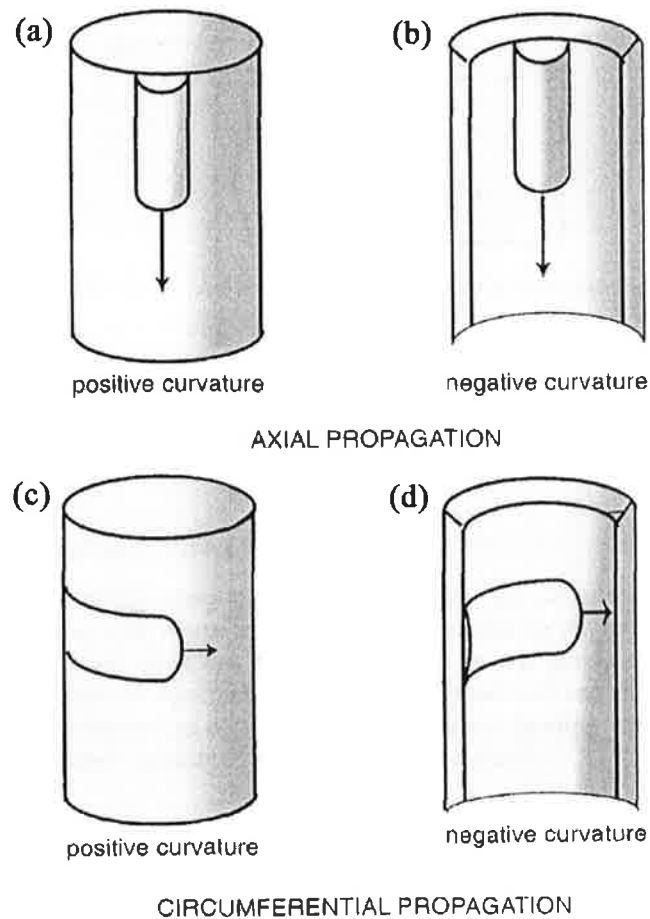


Figure VI.41 : description des cas étudiés par Hutchinson [Hutchinson2001].

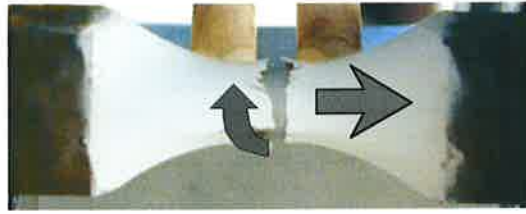


Figure VI.42 : vue des deux directions de propagation pour l'éprouvette AG2C, éprouvette bas soufre pré-oxydée 32h à 1100°C.

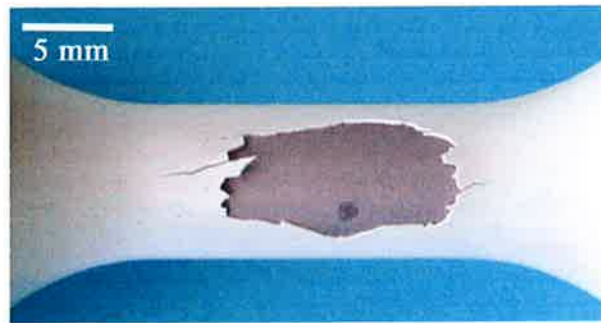


Figure VI.43 : vue d'une éprouvette écaillée, géométrie cylindrique Ø6, pré-oxydée 8h en isotherme, substrat standard.

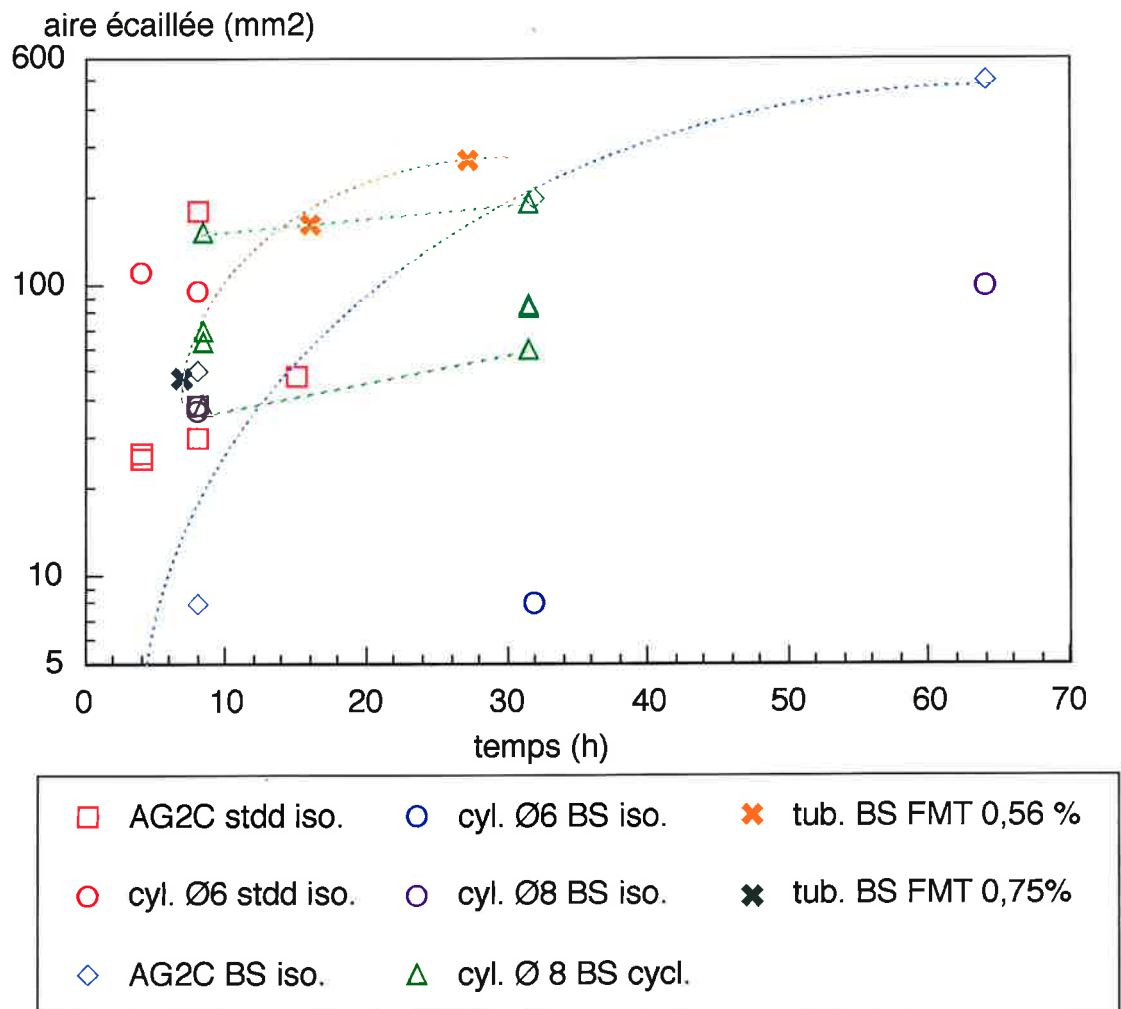


Figure VI.44 : expression de l'aire écaillée en fonction du temps de pré-oxydation.

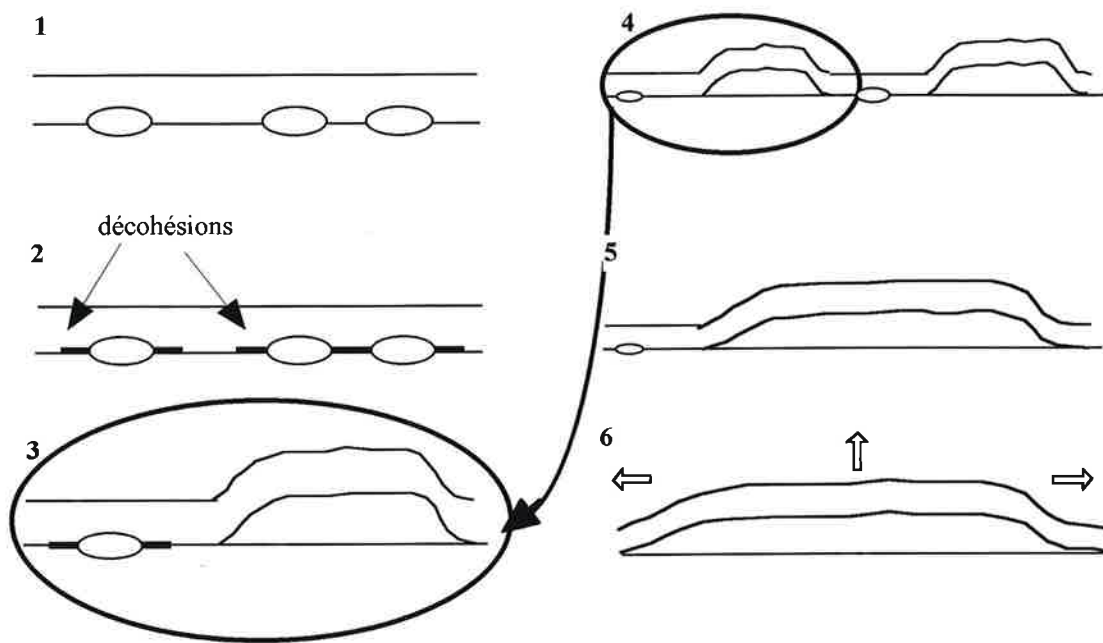


Figure VI.45 : mécanisme d'écaillage macroscopique lors de l'essai de compression.
d dél (μm)

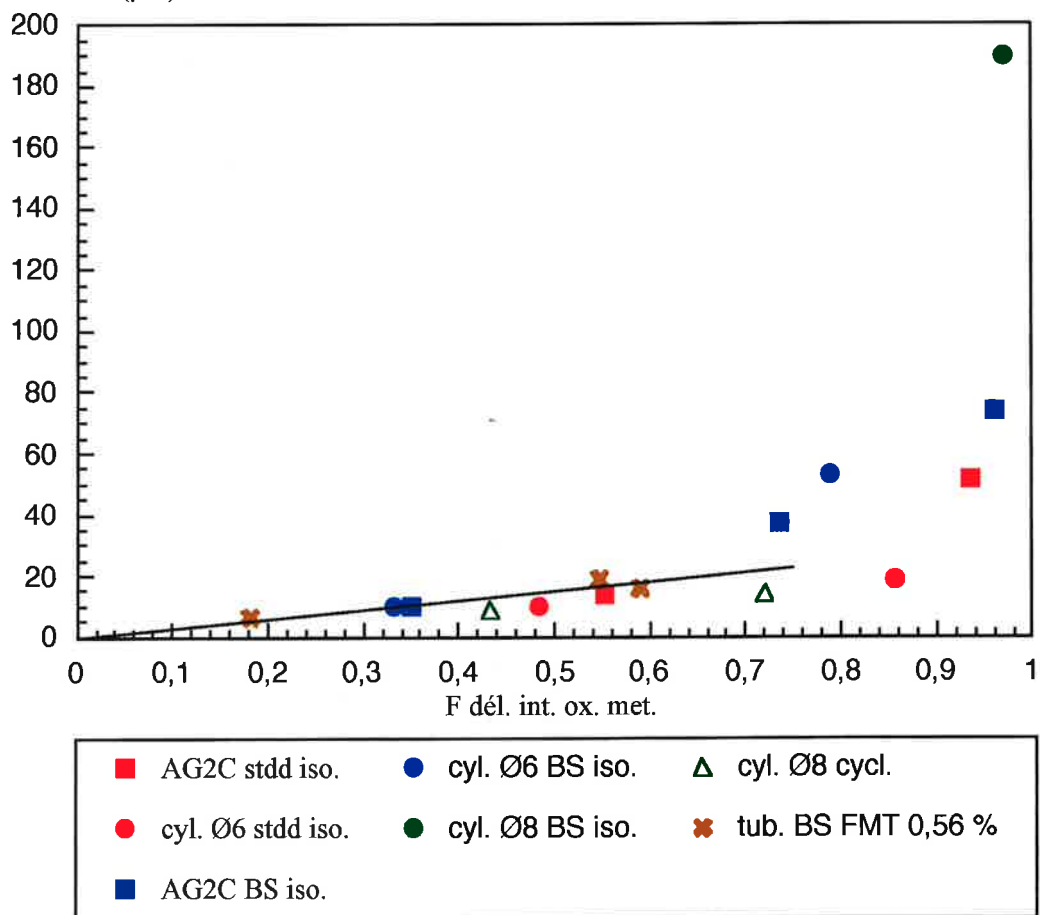


Figure VI.46 : évolution de la distance délamérée moyenne en fonction de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal.

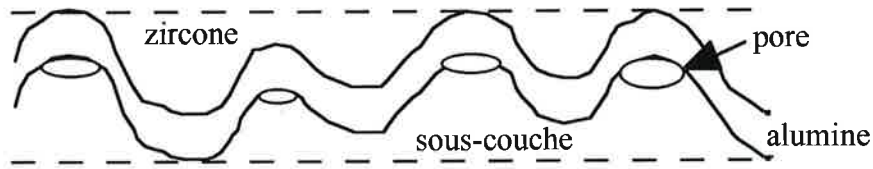


Figure VI.47 : schéma illustrant le calcul du G_{1c} moyen .

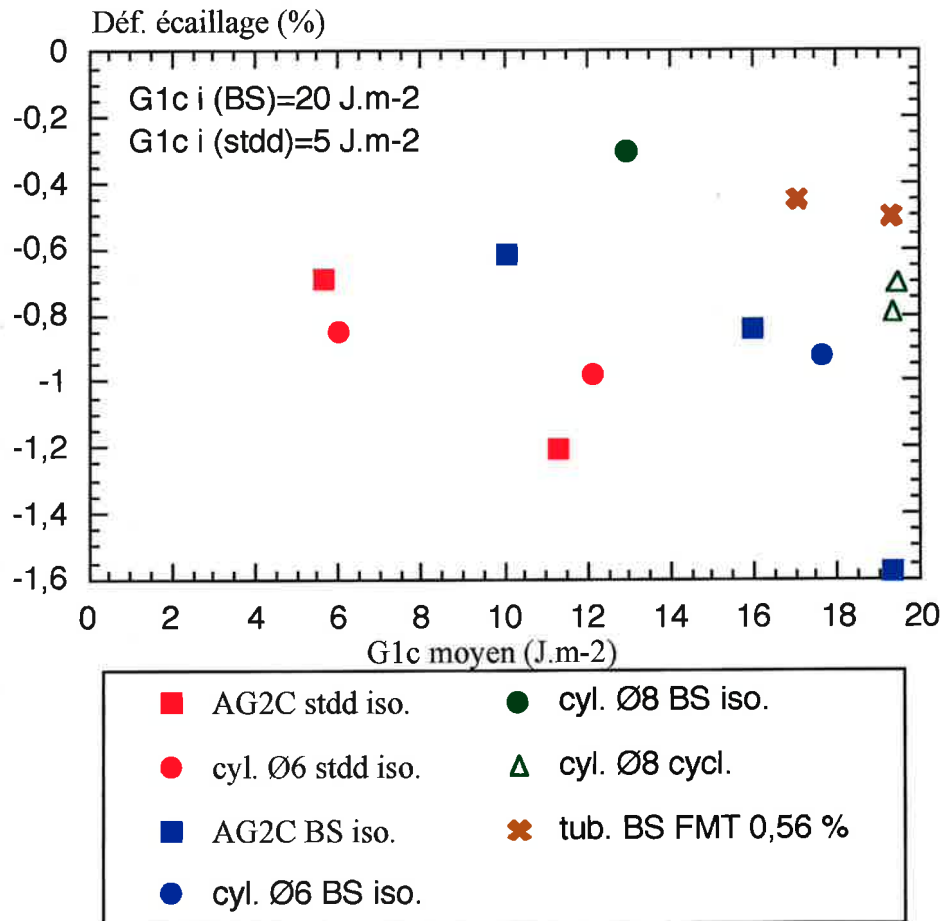


Figure VI.48: expression de la déformation à l'écaillage en fonction du G_{1c} moyen.

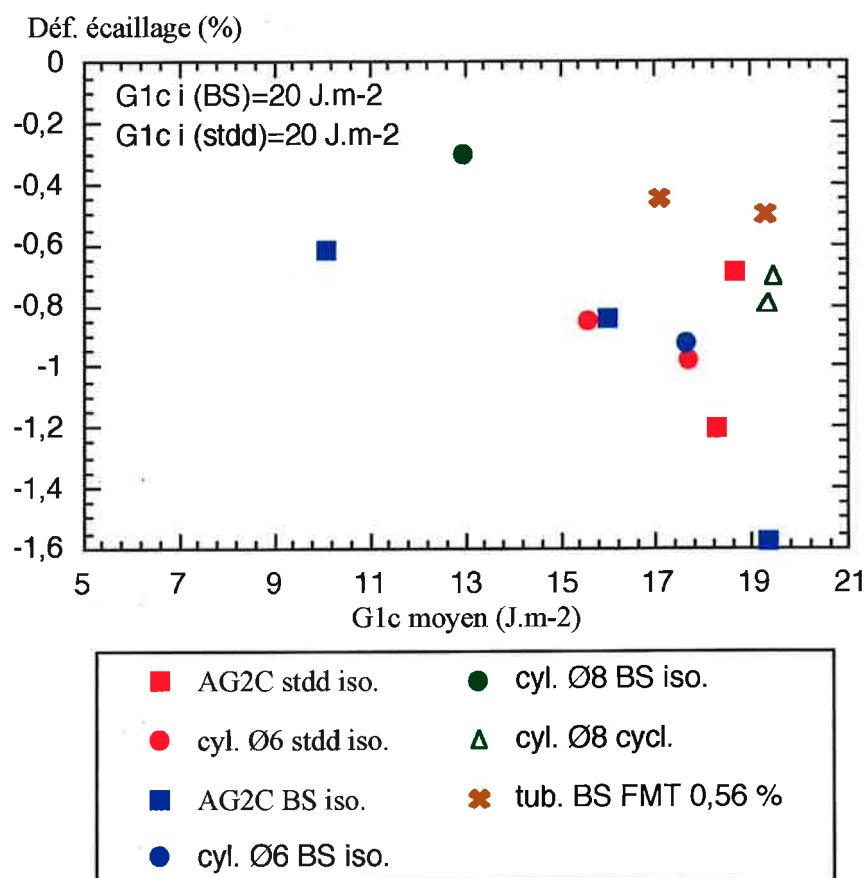


Figure VI.49: expression de la déformation à l'écaillage en fonction du $G1c$ moyen.

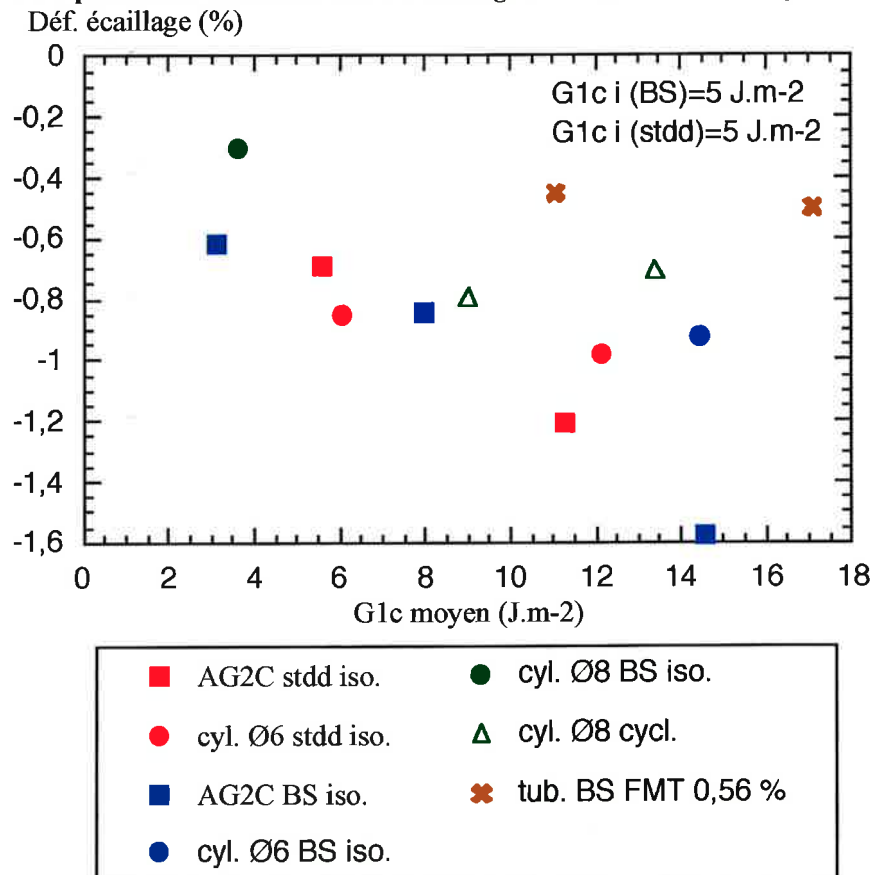


Figure VI.50: expression de la déformation à l'écaillage en fonction du $G1c$ moyen.

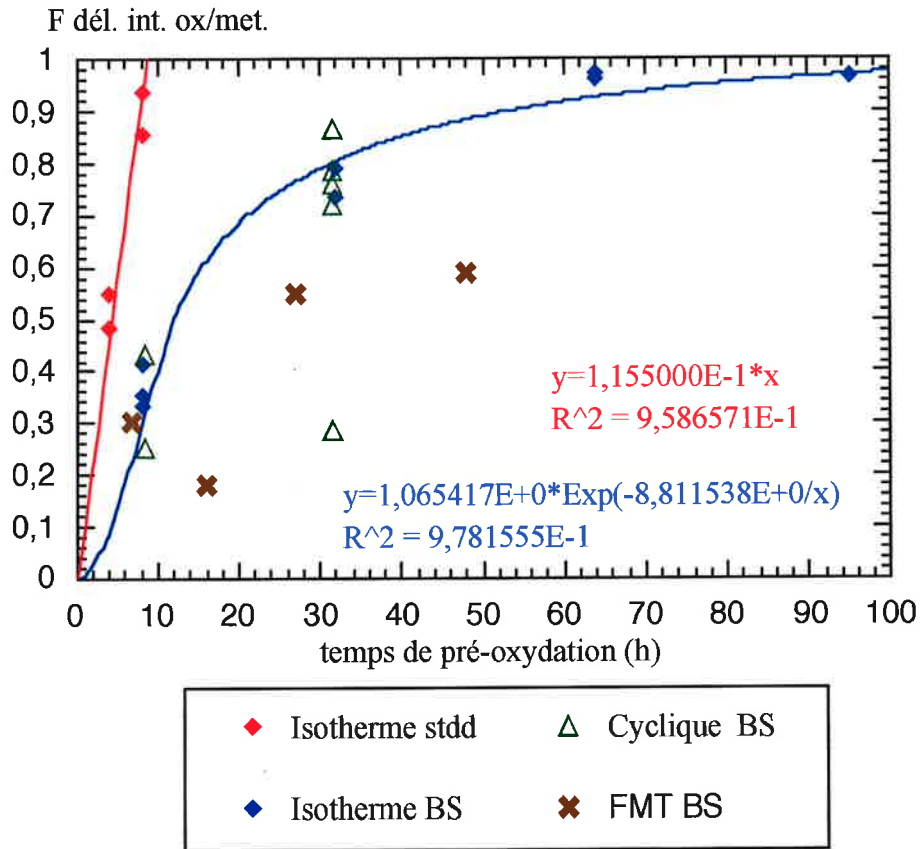


Figure VI.51 : évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction du temps de pré-oxydation et courbes de tendances pour les éprouvettes pré-oxydées en isotherme, comparaison des éprouvettes standard et bas soufre.

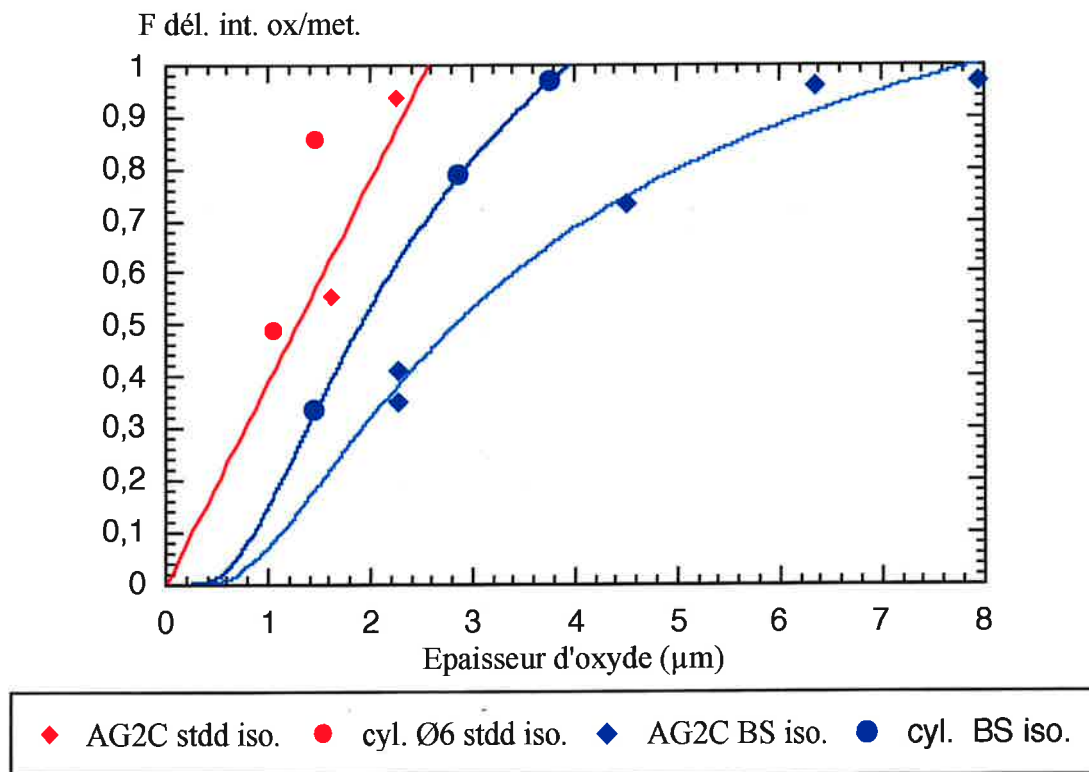


Figure VI.52 : évolution de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal en fonction de l'épaisseur d'oxyde.

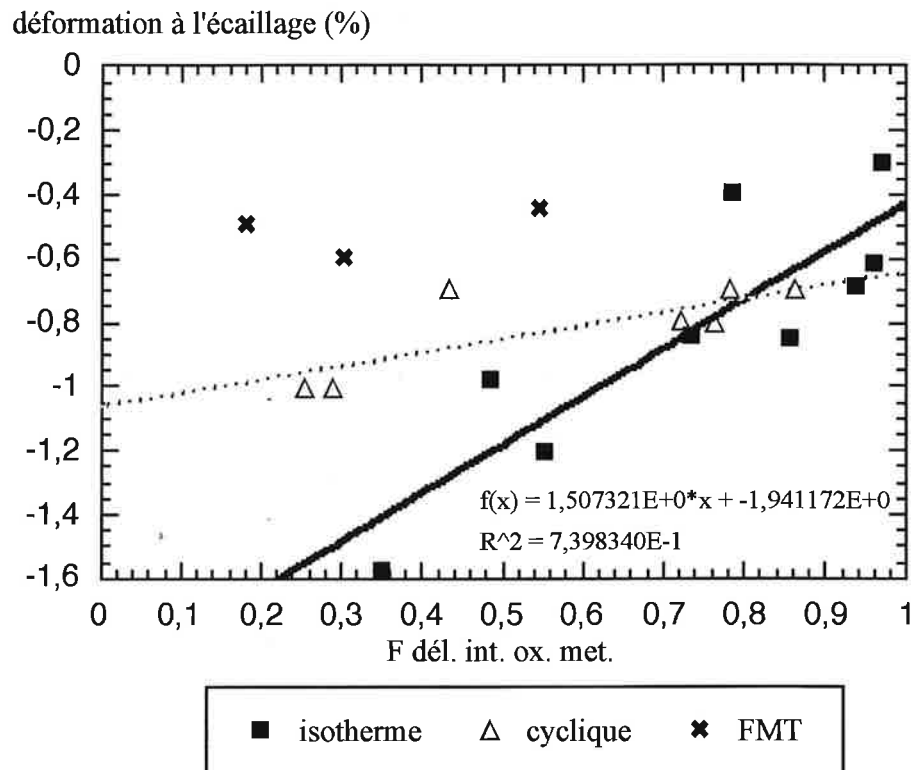


Figure IV.53 : expression de la déformation à l'écaillage en fonction de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal, courbe de tendance et équation pour les éprouvettes pré-oxydées en isotherme (standard et bas soufre confondus), courbe de tendance pour les éprouvettes testées sous oxydation cyclique.

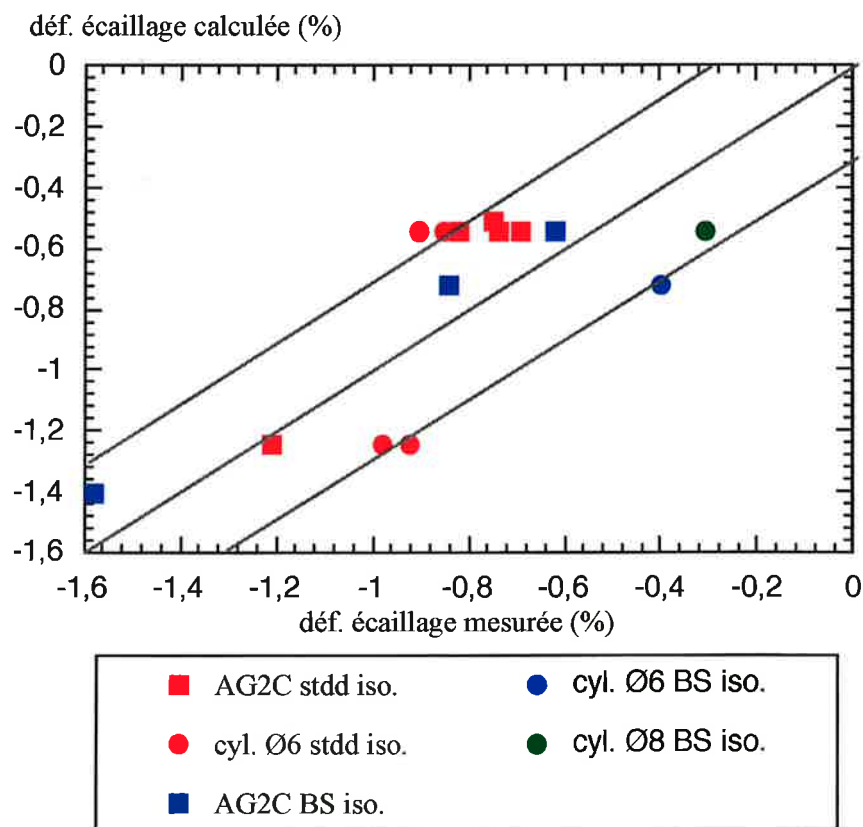


Figure VI.54 : comparaison entre la déformation à l'écaillage calculée selon le modèle du § VI.2.a et la déformation à l'écaillage expérimentale.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a permis de caractériser l'effet de la nature des sollicitations sur les mécanismes d'endommagement. Pour atteindre cet objectif, des essais d'oxydation isotherme ont été réalisés ainsi que des essais d'oxydation anisotherme, des essais d'écaillage et des essais de fatigue anisotherme. La durée de vie d'une pièce revêtue de barrière thermique étant conditionnée par la résistance à l'écaillage du revêtement, des essais interrompus ont été réalisés et ont été suivis d'un essai de résistance résiduelle à l'écaillage.

Le système barrière thermique de l'étude est déposé sur deux types de substrat : un substrat à bas taux de soufre et un substrat à taux de soufre standard, la comparaison des résultats obtenus sur ces deux matériaux a permis de discuter l'effet du soufre sur l'endommagement et sur la résistance à l'écaillage.

1. Oxydation et évolution microstructurale

Le système barrière thermique est un système complexe dont le procédé de dépôt induit d'importantes interactions avec le substrat. Pour ces raisons, la connaissance précise du matériau est nécessaire et ce, d'autant plus, lorsqu'il s'agit d'un matériau industriel comme celui de cette étude.

L'étude du matériau à plusieurs échelles d'observation montre que le revêtement et la zone externe du substrat sont sujets à d'importantes évolutions microstructurales au cours des traitements à haute température.

Ces évolutions se traduisent, pour l'essentiel, par un appauvrissement de la sous-couche en aluminium, par la transformation progressive des grains de β - NiAl en γ' et par une modification de la microstructure de la zone externe de l'AM1. La profondeur d'AM1 affectée par l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat augmente avec le temps d'oxydation et se traduit par la prédominance de la phase γ' aux dépens de la phase γ . Ces modifications majeures sont associées à la formation et à la croissance de phases TCP, riches en éléments d'addition du superalliage, à la précipitation de chrome métallique dans la sous-couche et à la formation d'aiguilles dans les grains de β - NiAl.

A haute température, les évolutions microstructurales du matériau sont étroitement liées à la nature de la sous-couche, et plus particulièrement à sa cinétique d'oxydation. En présence d'une cinétique accélérée par la formation de défauts dans la couche d'alumine (pores et multicouches), les évolutions microstructurales sont elles aussi accélérées.

Dans le cas des barrières thermiques, l'appauvrissement en aluminium qui accompagne les transformations de phase n'est pas le facteur limitant la durée de vie du matériau. En effet, la perte de la barrière thermique est le critère décisif, puisqu'il entraîne la perte de l'isolation thermique et une augmentation de la température de l'AM1 néfaste à sa tenue mécanique.

Toutefois, la croissance de la couche d'oxyde est accompagnée de la formation de défauts à l'origine d'une perte d'adhérence de la barrière thermique. La nature de ces défauts dépend des sollicitations thermiques et / ou mécaniques.

2. Mécanismes d'endommagement de la barrière thermique

Dans cette étude, des essais associant des sollicitations thermiques et mécaniques ont été réalisés ainsi que des essais découplés.

Conclusion générale

Ces essais ont permis de caractériser l'endommagement sous chaque type de sollicitation et son évolution grâce à la réalisation d'essais interrompus.

L'originalité des observations réside dans le choix d'une approche multi-échelles : de l'observation macroscopique des faciès d'écaillage, jusqu'aux observations en microscopie électronique en transmission à l'échelle nanométrique en passant par les échelles mésoscopique et microscopique de la microscopie électronique à balayage.

Les quantifications réalisées à ces différentes échelles montrent l'apport de chacune de ces techniques et leur complémentarité pour décrire les différents mécanismes d'endommagement.

De plus, aux observations sur des coupes sont ajoutées des observations sur des surfaces, qui apportent une information 3D de l'endommagement et se montrent particulièrement riches pour détailler les mécanismes à l'origine de l'endommagement.

Ainsi, sous des sollicitations thermiques isothermes, l'endommagement se traduit par la présence de pores à l'interface oxyde / métal, qui peuvent occuper plus de la moitié de l'interface oxyde / métal pour les temps les plus longs étudiés. L'effet néfaste de la présence de ces pores sur la résistance de l'interface oxyde / métal et, par conséquent, sur la résistance à l'écaillage de la barrière thermique a été montré grâce aux essais d'écaillage. Les plages de temps étudiées donnent accès aux étapes de germination, croissance, coalescence et de percolation de la porosité à l'interface oxyde / métal. Cette étude n'a pas mis en évidence de germination continue. Il est difficile de distinguer au cours du temps les stades de croissance et de coalescence puisque l'évolution des pores est très hétérogène sur la surface des échantillons. Les mesures expérimentales et les observations montrent l'importance de la rugosité sur le développement de cette porosité.

Sous des sollicitations thermiques cycliques ou anisothermes, le mécanisme de croissance des pores est ralenti par rapport aux sollicitations isothermes, ce qui se traduit par une meilleure résistance à l'écaillage à temps équivalent à haute température. Selon la nature du cycle thermique imposé, la couche d'alumine présente ou non des pores localisés dans la zone centrale.

L'endommagement sous des sollicitations thermomécaniques est caractéristique et se traduit par la formation de multicouches à l'origine d'une accélération importante de la cinétique d'oxydation. Cet endommagement est favorisé par la combinaison d'un temps de maintien à chaud et de sollicitations mécaniques de compression à froid présentes dans le cycle de fatigue anisotherme. Un mécanisme est proposé pour expliquer l'origine de la formation des multicouches et s'appuie sur des observations fines de la couche d'alumine. La formation des multicouches est liée à l'existence de deux mécanismes d'endommagement, qui sont le décollement de la couche d'alumine et sa fissuration transverse.

Cette forme d'endommagement a pour conséquence le changement de la localisation du délaminage à l'origine de l'écaillage macroscopique du revêtement.

La comparaison des essais sur le matériau bas soufre et standard permet de comparer les mécanismes d'endommagement et leur cinétique en fonction du taux de soufre du superalliage.

Ainsi, la présence de soufre dans le superalliage diminue la résistance de l'interface oxyde / métal que ce soit dans le cas de sollicitations thermiques ou de sollicitations thermomécaniques.

Des mesures expérimentales ont permis de discuter l'origine de cet effet et notamment de le relier à la porosité à l'interface oxyde / métal et / ou à la résistance de l'interface oxyde / métal restée adhérente. Cette analyse montre que les conditions expérimentales ne permettent pas d'apporter les preuves formelles de ces mécanismes. Toutefois, les mesures sont cohérentes avec le fait que la présence de soufre peut accélérer la cinétique de croissance des pores et diminuer la résistance de l'interface oxyde / métal restée adhérente.

Une meilleure connaissance de l'état de surface initial et de son influence permettrait d'appuyer ces hypothèses ainsi que le permettrait la réalisation d'essais sur une plage de temps plus étendue pour le matériau standard.

Enfin, globalement, la présence de soufre agit sur les cinétiques d'endommagement et quelle que soit la nature des sollicitations, la durée de vie à l'écaillage du matériau bas soufre est supérieure à celle du matériau standard d'un facteur 5.

Cette étude a montré l'importance d'autres paramètres sur l'endommagement comme la rugosité de l'interface oxyde / métal dont l'impact sur la tenue à l'écaillage est essentiel.

En effet, les ondulations conditionnent l'état de contrainte dans la couche d'alumine et à ses interfaces et sont à l'origine de décohésions. Chaque sommet de la sous-couche s'avère un site privilégié de décollement local à l'interface alumine / sous-couche.

Cependant, le procédé de sablage à l'origine de la rugosité initiale est source de défauts de surface qui favorisent un accrochage mécanique et la croissance rapide d'une couche compacte et stable d'alumine α .

C'est pourquoi une connaissance précise de ces paramètres est nécessaire pour assurer la reproductibilité des essais et leur validité vis-à-vis du matériau constituant l'aube.

3. Résistance à l'écaillage

Le principe des essais d'écaillage est basé sur la réalisation d'essais d'oxydation interrompus (oxydation isotherme, oxydation anisotherme et fatigue anisotherme), qui sont suivis d'un essai d'écaillage à la température ambiante. Ces essais permettent une mesure mécanique de l'évolution de la résistance à l'écaillage à la température ambiante en fonction de l'endommagement engendré par la pré-oxydation.

La campagne d'essais d'écaillage par compression montre que :

- ces essais peuvent être réalisés sur différentes géométries et pour différentes pré-oxydations (isotherme, cyclique et fatigue anisotherme),
- une bonne comparaison de la résistance à l'écaillage est possible entre les différentes éprouvettes,
- ces essais permettent de révéler l'endommagement du à la pré-oxydation.

Malgré les difficultés liées à l'observation de surface de rupture (biais induit par la fenêtre d'observation), l'observation des éprouvettes suite à l'écaillage donne accès à des informations 2D et à une plus grande quantité d'interface observée par rapport aux observations en coupe.

Ainsi, les essais d'écaillage ont permis de mettre en évidence :

- l'effet du temps de pré-oxydation qui diminue la résistance à l'écaillage,
- l'effet de la diminution de la teneur en soufre, qui augmente la résistance à l'écaillage du système barrière thermique,
- l'importance de l'effet d'échelle. La résistance résiduelle à l'écaillage, qui traduit la durée de vie à l'écaillage, dépend de la géométrie de l'échantillon et, notamment, de la taille de la zone à déformation maximale.
- l'effet des sollicitations imposées par la pré-oxydation, qui modifie le comportement à l'écaillage du matériau.

Une analyse multi-échelles réalisée suite à l'écaillage permet de corréler les observations à l'échelle de l'écaillage macroscopique (quelques mm²), celles à l'échelle mésoscopique et, finalement, celles à l'échelle microscopique (pores à l'interface oxyde/ métal).

Bien que la quantité d'informations nécessaire rende difficile un changement d'échelle rigoureux, cette étude permet de comprendre l'incidence des échelles plus fines sur les échelles supérieures.

Les éléments quantitatifs issus de ces essais sont déterminés pour différentes sollicitations et sont utilisables pour un modèle de prévision de durée de vie.

4. Perspectives

Les conclusions de cette étude montrent l'importance de la connaissance de l'état initial, et, notamment, de la rugosité à l'interface oxyde / métal. Cette étude a été réalisée sur des éprouvettes préparées selon un procédé industriel, pour lequel la rugosité de l'interface oxyde / métal est formée d'une alternance apériodique de petites et de grandes ondulations. Or, un certain nombre de formes d'endommagement dépendent de cette rugosité, comme la formation et la croissance des pores à l'interface oxyde / métal.

Les études basées sur des états polis, tout en présentant l'inconvénient d'être assez éloignées des conditions réelles des barrières thermiques, offriraient l'avantage de permettre une bonne reproductibilité.

C'est pourquoi, s'il paraît nécessaire de travailler sur des états de rugosité contrôlés et quantifiables, il est, sans doute, tout aussi important de se rapprocher des paramètres des pièces pour s'assurer de la similitude des modes d'endommagement activés.

L'effet du soufre a pu être mis en évidence sur un certain nombre de paramètres et, sur la durée de vie à l'écaillage du système barrière thermique. La technique de la microsonde ionique, prometteuse, a montré la nécessité de travailler sur des interfaces planes pour améliorer la détection du soufre et sa quantification. Une étude en cours au

Centre des Matériaux porte sur ce point et permettra de préciser les mécanismes de ségrégation du soufre et le mode d'action du soufre sur la résistance à l'écaillage du système barrière thermique.

Cette étude a montré la richesse d'une approche multi-échelles, mais aussi sa complexité, ce qui offre des perspectives intéressantes pour la modélisation de l'endommagement des barrières thermiques.

[Angenete 1999]

Angenete, J.,
Microstructure of Pt modified aluminide diffusion coatings on Ni based single crystal superalloys, Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg University, 1999

[Audisio1999]

Audisio, S., Caillet, M., Galerie, A., Mazille, H.,
Revêtements et traitements de surface: fonctionnalités, durabilité, procédés, Presses polytechniques et universitaires romandes, 764 p, 1999

[Baufeld 2000]

Baufeld, B., Tzimas, E., Müllejans, H., Peteves, S., Bressers, J., Stamm, W.,
Thermal-mechanical fatigue of MAR-M 509 with a thermal barrier coating, Materials science and engineering, A315, p. 231-239, 2000

[Baufeld 2001]

Baufeld, B., Tzimas, E., Hähner, P., Müllejans, H., Peteves, S., Moretto, P.,
Phase angle effects on damage mechanisms of thermal barrier coatings under thermomechanical fatigue, Scripta materialia, 45, p. 859-865, 2001

[Bickard 1998]

Bickard, A.,
Endommagement sous sollicitations thermiques et mécaniques d'une barrière thermique et d'un aluminure de nickel déposés sur un superalliage monocristallin, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1998

[Boualam1993]

Boualam, M., Béranger, G., Lambertin, M.,
Oxidation of an alumina-forming alloy : morphological and structural study, in : Microscopy of oxidation 2, ed. S.B. Newcomb, M.J. Bennett, Institute of materials, p. 243-252, 1993

[Brumm 1993]

Brumm, M.W., Grabke, H.J.,
Oxidation behaviour of NiAl-II. Cavity formation beneath the oxide scale on NiAl of different stoichiometries, Corrosion science, 34, 4, p. 547-561, 1993

[Caliez 2001]

Caliez, M.,
Approche locale pour la simulation de l'écaillage des barrières thermiques, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2001

[Chen 1997]

Chen, J.H., Little, J.A.,
Degradation of the platinum aluminide coating on CMSX4 at 100°C, Surface and coatings technology, 92, p. 69-77, 1997

[Christien 2000]

Christien, F., Pouteau, P., Le Gall, R., Saindrenan, G., Jaslier, Y.,
Ségrégation du soufre à la surface d'un matériau multicouche. Rôle du platine dans l'écaillage des couches d'oxyde protectrices, in : Matériaux pour les machines thermiques, 42^{ième}

Bibliographie

colloque de métallurgie de l'INSTN, ed. D. Mazière, Editions de physique, Journal de physique IV, volume 10, p. 173-180, 2000

[Christl 1989]

Christl, W., Rahmel, A., Schutze, M.,
Behavior of oxide scales on 2.25Cr-1Mo steel during thermal cycling. I. Scales formed in oxygen and air, Oxidation of metals, 31, p. 35-69, 1989

[Damachie1972]

Damachie, M. J., Kriege, O.H,
Phase extraction and analysis in superalloys - Summary of Investigations by ASTM Committee E-4 Task Group 1, Journal of materials, 7, 3, p. 269-278, 1972

[Durand-Charre 1997]

Durand-Charre, M.,
The microstructure of superalloys, Gordon and Breach, 124 p., 1997

[Duret 1983]

Duret, C., Pichoir, R.,
Protective coatings for high temperature materials : chemical vapour deposition and pack cementation processes, in : Coatings for high temperature applications, ed. E. Lang, Applied science publishers, p. 33-78, 1983

[Edington 1975]

Edington, J.W.,
Electron diffraction in the electron microscope, Part II, Philips-Macmillan, 1975

[Espié 1996]

Espie, L. ,
Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique de monocristaux de superalliages, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1996

[Evans 1983]

Evans, A.G., Crumley, G.B., Demaray, R.E.,
On the mechanical behavior of brittle coatings and layers, Oxidation of metals, 20, 5/6, p. 193-216, 1983

[Evans 1997]

Evans, H.E., Strawbridge, A., Carolan, R.A., Ponton, C.B.,
Creep effects on the spallation of an alumina layer from a NiCrAlY coating, Materials Science and Engineering, A225, p. 1-8, 1997

[Evans 1999]

Evans, A.G., Hutchinson, J.W., He, M.Y.,
Micromechanical model for the detachment of residually compressed brittle films and coatings, Acta materialia, 47, 5, p. 1513-1522, 1999

[Flouriot 2001]

Flouriot, S.,
Travaux non publiés.

[François 1995]

François, D., Pineau, A., Zaoui, A.,
Comportement mécanique des matériaux : viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact, Hermès, 1993, 1995

[Freborg 1998]

Freborg, A.M., Ferguson, B.L., Brindley, W.J., Petrus, G.J.,
Modeling oxidation induced stresses in thermal barrier coatings, Materials science and Engineering, A245, p. 182-190, 1998

[Göbel 1993]

Göbel, M., Rahmel, A., Schütze, M.,
The isothermal oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys with and without coatings, Oxidation of metals, 39, 3/4, p. 231-261, 1993

[Göbel 1994]

Göbel, M., Rahmel, A., Schütze, M., Schorr, M., Wu, W.T.,
Interdiffusion between the platinum-modified aluminide coating RT22 and nickel-based single-crystal superalloys at 1000 and 1200°C, Materials at high temperatures, 12, 4, p. 301-309, 1994

[Grabke 1995]

Grabke, H.J., Kurbatov, G., Schmutzler H.J.,
Segregation beneath oxide scales, Oxidation of metals, 43, 1/2, p. 97-114, 1995

[Grabke 1996]

Grabke, H.J., Brumm, M.W., Wagemann, B.,
The oxidation of NiAl, Materials and Corrosion, 47, 12, p. 675-677, 1996

[Guédou 1986]

Guédou, J.Y.,
Choix de matériaux dans les turboréacteurs, Cours de l'EUDIL, 1986

[Hanriot 1993]

Hanriot, F.,
Comportement du superalliage monocristallin AM1 sous sollicitations cycliques, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1993.

[Haynes 1999-1]

Haynes, J.A., Zhang, Y., Lee, W.Y., Pint, B.A., Wright, I.G., Cooley, K.M.,
Effects of platinum additions and sulphur impurities on the microstructure and scale adhesion behavior of single-phase CVD aluminide bond coatings, in : Elevated temperature coatings : Science and Technology III, ed. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, Minerals, metals and materials society, p. 185-196, 1999

[Haynes 1999-2]

Haynes, J.A., Ferber, M.K., Porter, W.D., Rigney, E.D.,
Characterization of alumina scales formed during isothermal and cyclic oxidation of plasma-sprayed TBC systems at 1150°C, Oxidation of metals, 52, 1/2, p. 31-76, 1999

[He 1998]

He, M.Y., Evans, A.G., Hutchinson, J.W.,
Effects of morphology on the decohesion of compressed thin films, Materials science and engineering, A245, p. 168-181, 1998

[He 2000]

He, M.Y., Evans, A.G., Hutchinson, J.W.,
The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates, Acta materiala, 48, 10, p. 2593-2601, 2000

[Hindam 1980]

Hindam, H.M., Smeltzer, W.W.,
Growth and microstructure of α -Al₂O₃ on β - NiAl, Journal of the electrochemical society, 127, 7, p. 1630-1635, 1980

[Hou1994]

Hou, P.Y., Atkinson, A.,
Methods of measuring adhesion for thermally grown oxide scales, Materials at high temperature, 12, 2-3, p. 119-125, 1994

[Hou 1999]

Hou, P.Y.,
Beyond the sulfur effect, Oxidation of metals, 52, 3-4, p. 337-351, 1999

[Hou 2000]

Hou, P.Y., Smialek, J.L.,
The effect of H₂-anneal on the adhesion of Al₂O₃ scales on a Fe₃Al-based alloy, Materials at high temperatures, 17, 1, p. 79-85, 2000

[Hou 2001]

Hou, P.Y.,
Impurity segregation to scale/alloy interfaces and its effect on interfacial properties, in : High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Part 1, Les Embiez, France, 22-26 mai 2000, Materials science forum, 369-372, p. 23-38, 2001

[Hsueh 2000]

Hsueh, C.H., Fuller Jr, E.R.
Residual stresses in thermal barrier coatings : effects of interface asperity curvature/height and oxide thickness, Materials science and Engineering, A283, p. 46-55, 2000

[Hull 1959]

Hull, D., Rimmer, D.E.,
The growth of grain-boundary voids under stress, Philosophical magazine, 4, p. 673-687, 1959

[Huntz 1989]

Huntz, A.M.,

Effect of active elements on the oxidation behaviour of Al_2O_3 -formers, in : The role of active elements in the oxidation behaviour of high temperature metals and alloys, ed. E. Lang, Elsevier, p. 81-109, 1989

[Hutchinson 2000]

Hutchinson, J.W., He, M.Y., Evans, A.G.,

The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations, Journal of the mechanics and physics of solids, 48, 4, p. 709-734, 2000

[Hutchinson 2001]

Hutchinson, J.W.,

Delamination of compressed films on curved substrates, Journal of the mechanics and physics of solids, 49, p. 1847-1864, 2001

[Ibegazène 2000]

Ibegazène, F.,

Etude de l'oxydation d'alliages aluminiformeurs à base de (Ni,Pd)Al et (Ni,Pt)Al. Influence d'une barrière thermique, Thèse de l'université Paris-Sud, 2000

[Jedlinski 1991]

Jedlinski, J., Borchardt, G.,

On the oxidation mechanism of alumina formers, Oxidation of metals, 36, 3/4, p. 317-337, 1991

[Karlsson 2001]

Karlsson, A.M., Evans, A.G.,

A numerical model for the cyclic instability of thermally grown oxides in thermal barrier systems, Acta materialia, 49, 10, p.1793-1804, 2001

[Karlsson 2002]

Karlsson, A.M., Levi, C.G., Evans, A.G.,

A model study of displacement instabilities during cyclic oxidation, Acta materialia, 50, 6, p. 1263-1273, 2002

[Köster 1994]

Köster, A., Fleury, E., Vasseur, E., Rémy, L.,

Thermal-mechanical fatigue testing, in Automation in fatigue and fracture : testing and analysis, ASTM-STP 1231, ed. C. Amzallag, American society for testing and materials, p. 563-580, 1994

[Larnicol 2000]

Larnicol, M., Rio, C., Renollet, Y., Pioche, Y., Mévrel, R.,

Etude des phénomènes d'interdiffusion dans le système AM1/NiAl(Pt)/ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, in : Matériaux pour les machines thermiques, 42^{ième} colloque de métallurgie de l'INSTN, ed. D. Mazière, Editions de physique, Journal de physique IV, volume 10, p. 161-166, 2000

[Lautridou 2000]

Lautridou, J.C.,

Bibliographie

Les matériaux dans les turbomachines aéronautiques : problèmes et perspectives, in : Matériaux pour les machines thermiques, 42^{ième} colloque de métallurgie de l'INSTN, ed. D. Mazière, Editions de physique, Journal de physique IV, volume 10, p. 3-8, 2000

[Lelait 1992]

Lelait, L.,

Etude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique ; incidence sur la résistance thermomécanique de ces revêtements , Note technique ONERA, 1992-9, 1992

[LeStrat 1989]

Le Strat, D.,

Etude microstructurale et mécanique d'un superalliage base nickel. Contribution à l'étude de l'endommagement par fluage, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1989.

[Méric 1991]

Méric, L.,

Une modélisation mécanique du comportement des monocristaux, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1991

[Mévrel 1987]

Mévrel, R., Pichoir, R.,

Diffusion coatings, Materials science and engineering, 88, p. 1-9, 1987

[Molins 2001]

Molins, R., Guerre, C., Rémy, L.,

Cartographies spectrales en EDX : étude d'un système barrière thermique, colloque SF2M, Matériaux et Microscopie, Saint Etienne, 2001.

[Molins 2002]

Molins, R., Raimbault, L., Rolland, I., Guerre, C., Trottier, J.P., Ledoux, E.,

Mise en œuvre d'une microsonde ionique à l'Ecole de Mines de Paris en Science des Matériaux, Caractérisation de l'évolution de la ségrégation interfaciale du soufre pour application barrières thermiques, Rapport Anvar 2001, 2002

[Monceau 2000]

Monceau, D., Boudot-Miquet, A., Bouhanek, K., Peraldi, R., Malie, A., Crabos, F., Pierragi, B.,

Oxydation et protection des matériaux pour sous-couches (NiAlPd, NiAlPt, NiCoCrAlY) de barrières thermiques, in : Matériaux pour les machines thermiques, 42^{ième} colloque de métallurgie de l'INSTN, ed. D. Mazière, Editions de physique, Journal de physique IV, volume 10, p. 167-171, 2000

[Mumm 2001]

Mumm, D.R., Evans, A.G., Spitsberg, I.T.,

Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system, Acta materialia, 49, 12, p. 2329-2340, 2001

[Nicholls 2000]

Nicholls, J.R.,

Designing oxidation-resistant coatings, JOM, 52, 1, p. 28-35, 2000

[Nusier 1998]

Nusier, S.Q., Newaz, G.M.,

Analysis of interfacial cracks in a TBC/superalloy system under thermomechanical loading, Journal of engineering for gas turbines and power, 120, 4, p. 813-819, 1998

[Petzow 1991]

Ternary alloys, A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, ed. G. Petzow and G. Effenberg, VCH, 652 p., 1991

[Pindera 2000]

Pindera, M.J., Aboudi, J., Arnold, S.M.,

The effect of interface roughness and oxide film thickness on the inelastic response of thermal barrier coatings to thermal cycling, Materials science and engineering, A284, p. 158-175, 2000

[Pint 1996-1]

Pint, B.A.,

The morphology of Al_2O_3 scales : indicators of phase, growth mechanisms, and grain boundary segregation, in : Fundamental aspects of high temperature corrosion VI, ed.D.A. Shores and P.Y. Hou, Electrochemical society, p. 74-85, 1996

[Pint 1996-2]

Pint, B.A.,

Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect, Oxidation of metals, 45, 1/2, p. 1-37, 1996

[Pint 1997-1]

Pint, B.A.,

Characterization of the high temperature oxidation of TBC-coated oxide-dispersed β – NiAl substrates, Materials at high temperatures, 14, 4, p. 403-412, 1997

[Pint 1997-2]

Pint, B.A.,

On the formation of interfacial and internal voids in α – Al_2O_3 scales, Oxidation of metals, 48, 3/4 , p. 303-328, 1997

[Pint 1998]

Pint, B.A., Wright, I.G., Lee, W.Y., Zhang, Y., Prüssner, K., Alexander, K.B.,

Substrate and bond coat compositions : factors affecting alumina scale adhesion, Materials science and engineering, A245, p. 201-211, 1998

[Pint 2001]

Pint, B.A., Garatt-Reed, A.J., Hobbs, L.W.,

Analytical electron-microscopy study of the breakdown of α - Al_2O_3 scales formed on oxide dispersion-strengthened alloys, Oxidation of metals, 56, 1/2, p. 119-145, 2001

[Raj 1975]

Raj, R., Ashby, M.F.,

Intergranular fracture at elevated temperature, Acta metallurgica, 23, p. 653-666, 1975

[Rémy 1986]

Rémy, L.,

Méthodologie de la fatigue thermique, in : Fatigue at high temperature, Journées internationales de printemps, Commission de fatigue, Société française de métallurgie, Paris, 9-11 juin 1986, p. 252-274, 1986

[Rivoaland 2001]

Rivoaland, L.,

Etude de la ségrégation du soufre à l'interface aluminure de nickel alumine pour applications barrières thermiques, Thèse de l'université Paris VI, 2001

[Robertson 1983]

Robertson, I.M., Wayman, C.M.,

Tweed microstructures II. In several phases of the Ni-Al system, Philosophical magazine A, 48, 3, p. 443-467, 1983

[Rosen 1968]

Rosen, S., Goebel, J.A.,

The crystal structure of nickel-rich NiAl and martensitic NiAl, Transactions of the metallurgical society of AIME, 242, p.722-724, 1968

[Russel 1972]

Russel, K.C., Edington, J.W.,

Precipitation behaviour and mechanical properties of a nickel-36 at.-% aluminium alloy, Metal science journal, 6, p. 20-24, 1972

[Rybicki 1989]

Rybicki, G.C., Smialek, J.L.,

Effect of the theta-alpha-Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of beta- NiAl + Zr, Oxidation of metals, 31, 3/4, p. 275-304, 1989

[Schütze 1997]

Schütze, M.,

Protective oxide scales and their breakdown, J. Wiley, 1997

[Schütze 2001]

Schütze, M., Ito, S., Przybilla, W., Echsler, H., Bruns, C.,

Test methods and data on the mechanical properties of protective oxide scales, Materials at high temperature, 18, 1, p. 39-50, 2001

[Sims 1987]

Sims, C.T.,

Prediction of phase composition, in : Superalloys II, chapitre 8, ed. C. T. Sims, N. Stoloff, W. Hagel, Wiley-Interscience, p. 217-240, 1987

[Singleton 1986]

Singleton, M.F., Murray, J.L., Nash, P.,

in : Binary alloy phase diagrams, ed. T.B. Massalki, J.L. Murray, H. Baker, American Society for metals, 1986

[Smeggil 1988]

Smeggil, J.G., Peterson, G.G.,

Nature of indigenous sulfur segregated to the free metal surface and to the scale-metal interface, Oxidation of metals, 29, 1/2, p. 103-119, 1988

[Smialek 1971]

Smialek, J.L.,

Martensite in NiAl oxidation-resistant coatings, Metallurgical transactions, 2, p. 913-915, 1971

[Smialek 1973]

Smialek, J.L., Hehemann, R.F.,

Transformation temperatures of martensite in β – phase nickel aluminide, Metallurgical transactions, 4, p. 1571-1575, 1973

[Smialek 1978]

Smialek, J.L.,

Oxide morphology and spalling model for NiAl, Metallurgical transactions A, 9A, p. 309-320, 1978

[Smialek 1981]

Smialek, J.L.,

Microstructure of Al₂O₃ scales formed on NiCrAl alloys, NASA TM 81676, 1981

[Smialek 1983]

Smialek, J.L.,

Structure of transient oxides formed on NiCrAl alloys, Metallurgical transactions A, 14A, p. 2143-2161, 1983

[Smialek 1994]

Smialek, J.L., Jayne, D.T., Schaeffer, J.C., Murphy, W.H.,

Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys : a review, Thin solid films, 253, p. 285-292, 1994

[Smialek 1997]

Smialek, J.L.,

Sulphur impurities and the microstructure of alumina scales, in : Microscopy of oxidation-3, Cambridge, 16-18 septembre 1996, ed.S.B. Newcomb, J.A. Little, p. 127-139, 1997

[Subbarao 1981]

Subbarao, E.C.,

Zirconia – an overview, in : Science and technology of zirconia, ed. A.H. Heuer, L.W. Hobbs, Advances in ceramics 3, American ceramic society, p. 1-24, 1981

[Tawancy 1992]

Tawancy, H.M., Sridhar, N., Tawabini, B.S., Abbas, N.M., Rhys-Jones, T.N.,
Thermal stability of a platinum aluminide coating on nickel-based superalloys, Journal of materials science, 27, 23, p. 6463-6474, 1992

[Tolpygo 1999]

Tolpygo, V.K., Viehhaus, H.,
Segregation at the Al_2O_3 -FeCrAl interface during high-temperature oxidation, Oxidation of metals, 52, 1/2, p. 1-29, 1999

[Turner 1996]

Turner, M.R., Evans, A.G.,
An experimental study of the mechanisms of crack extension along an oxide/metal interface, Acta materialia, 44, 3, 863-871, 1996

[Tzimas 2000]

Tzimas, E., Mülleijans, H., Peteves, S. D., Bressers, J., Stamm, W.,
Failure of thermal barrier coating systems under cyclic thermomechanical loading, Acta materialia, 48, p. 4699-4707, 2000

[Wang 1998]

Wang, J.S., Evans, A.G.,
Measurement and analysis of buckling and buckle propagation in compressed oxide layers on superalloy substrates, Acta Materialia, 46, 14, p. 4993-5005, 1998

[Wang 1999]

Wang, J.S., Evans, A.G.,
Effects of strain cycling on buckling, cracking and spalling of a thermally grown alumina on a nickel-based bond coat, Acta Materialia, 47, 2, p. 699-710, 1999

[Wright 1998]

Wright, P.K.,
Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC, Materials science and engineering, A245, p. 191-200, 1998

[Wright 1999]

Wright, J.K., Williamson, R.L., Renusch, D., Veal, B., Grimsditch, M., Hou, P.Y., Cannon, R.M.,
Residual stresses in convoluted oxide scales, Materials science and engineering, A262, p. 246-255, 1999

[Xu 2000]

Xu, C., Gao, W.,
Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys, Materials research innovations, 3, 4, p. 231-235, 2000

[Zhang 1999-1]

Zhang, Y.H., Withers, P.J., Fox, M.D., Knowles, D.M.,
Damage mechanisms of coated systems under thermomechanical fatigue, Materials science and technology, 15, p. 1031-1036, 1999

[Zhang 1999-2]

Zhang, Y., Lee, W.Y., Haynes, J.A., Wright, I.G., Pint, B.A., Cooley, K.M., Liaw, P.K.,
Synthesis and cyclic oxidation behavior of a (Ni,Pt)Al coating on a desulfurized Ni-base
superalloy, Metallurgical and materials transactions A, 30A, p. 2679-2687, 1999

ANNEXE I

Dans cette annexe sont décrites les méthodes utilisées pour la mesure des paramètres quantitatifs utilisés dans les chapitres V et VI. Ces paramètres sont mesurés à plusieurs échelles :

- l'échelle macroscopique avec les mesures des aires écaillées ($A_{éc.}$),
- en microscopie à balayage à des grossissements de l'ordre de 200 à 500. A cette échelle sont mesurés les paramètres concernant la localisation du délaminage : la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal ($f_{dél. int. ox/met.}$) et les longueurs de délaminage à l'interface oxyde / métal ($l_{dél. int. ox/met.}$).
- toujours en microscopie à balayage, mais à des grossissements supérieurs, sont mesurés les paramètres concernant la porosité de l'interface oxyde / métal.

I. Mesure des aires écaillées

1. Méthode

Pour déterminer les aires écaillées, les mesures sont réalisées à partir d'images réalisées au microscope ou à partir de l'observation directe des éprouvettes.

La forme des aires écaillées étant variée, les surfaces sont ramenées, dans la mesure du possible, à la somme de formes géométriques simples permettant une estimation de l'aire écaillée.

Ainsi, même sur une géométrie complexe comme celle de l'éprouvette AG2C, cette méthode rapide permet une bonne estimation de l'aire écaillée, d'autant plus que l'étendue entre l'aire écaillée minimale et l'aire écaillée maximale est importante (valeur min = 8 mm² et valeur max = 500 mm²).

La figure AI.1 montre une des images ayant servi à la mesure. On distingue aisément la zone écaillée qui se caractérise par la mise à nu du substrat. Autour de la zone écaillée, dans certains cas, la céramique est fissurée et décollée du substrat. Ces zones sont aussi comptabilisées dans l'aire écaillée.

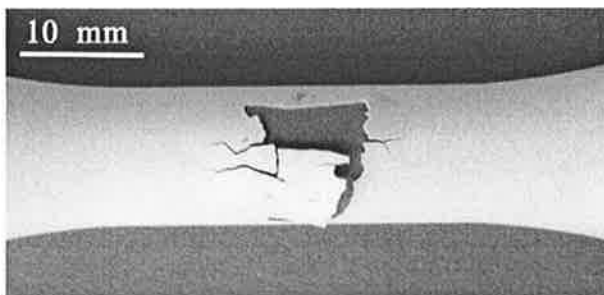


Figure AI.1 : éprouvette écaillée, image ayant servi à la mesure de l'aire écaillée (X5950A, tubulaire, pré-oxydée en fatigue anisotherme, $t_{1100^{\circ}C}=16$ h).

2. Résultats

Le tableau AI.1 récapitule les mesures pour toutes les éprouvettes.

Référence	Substrat	Géométrie	Type de pré-oxydation	Temps de pré-oxydation (h)	Aire (mm ²)
X5821H	std	AG2C	iso.	4	26
X5821D	std	AG2C	iso.	4	25
X5760D	std	AG2C	iso.	8	38
X5760E	std	AG2C	iso.	8	180
X5821J	std	AG2C	iso.	8	30
X5760A	std	AG2C	iso.	15	48
X5820D	std	cyl. Ø6	iso.	4	110
X5820F	std	cyl. Ø6	iso.	8	38
X5820H	std	cyl. Ø6	iso.	8	96
X5950B	BS	AG2C	iso.	8	50
X5950H	BS	AG2C	iso.	8	8
X5947D	BS	AG2C	iso.	32	200
X5946F	BS	AG2C	iso.	64	500
X5945H	BS	cyl. Ø6	iso.	8	37
X5945B	BS	cyl. Ø6	iso.	32	8
83E2	BS	cyl. Ø8	iso.	64	100
83A2	BS	cyl. Ø8	cyclique	8,4	70
84C1	BS	cyl. Ø8	cyclique	8,4	150
84C2	BS	cyl. Ø8	cyclique	8,4	64
84D2	BS	cyl. Ø8	cyclique	8,4	38
83H2	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	83
83A1	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	190
83H1	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	85
84A1	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	60
X5950A	BS	tubulaire	FMT 0,56 %	16	160
X5948E	BS	tubulaire	FMT 0,56 %	27	270
X5950J	BS	tubulaire	FMT 0,75%	7	47,5

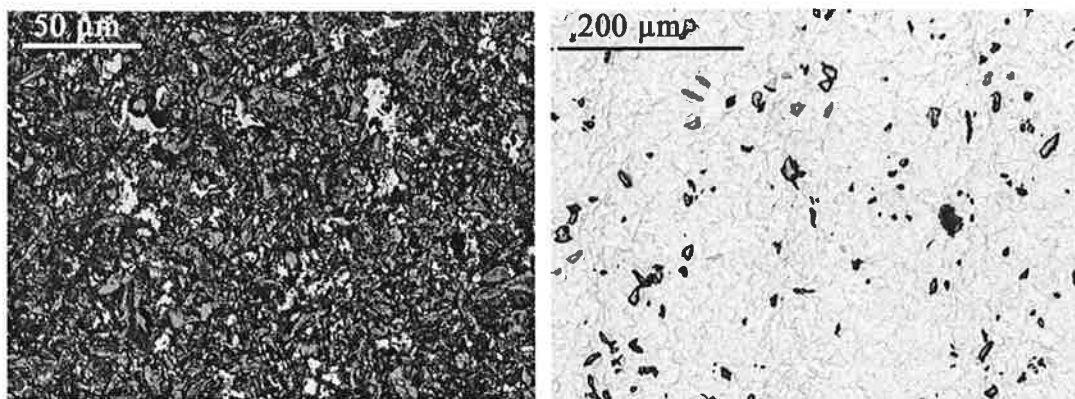
Tableau AI.1 : mesures des aires écaillées en mm².

II. Localisation du délaminage

1. Méthode

Des informations sur la localisation du délaminage nous sont fournies par l'observation de la surface de l'éprouvette après son écaillage. Les images ont été réalisées au microscope à balayage en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés quand le contraste obtenu en électrons secondaires n'était pas satisfaisant pour la réalisation des mesures. Des exemples des images obtenues sont présentés dans les figures AI.2 et AI.3. Ces images montrent que l'on observe plusieurs contrastes, chacun correspondant à une phase :

- le contraste le plus clair en électrons rétrodiffusés correspond à la sous-couche,
- le contraste le plus foncé correspond à la présence d'alumine,
- il y a parfois une phase de contraste intermédiaire en électrons rétrodiffusés dans l'alumine correspondant à la zircone.



Figures AI.2 et AI.3: images ayant servies à la quantification de la localisation du délaminage (84E2, pas de pré-oxydation et X5946F, pré-oxydée en isotherme 64h).

On voit alors qu'il est possible de distinguer deux zones :

- les zones où la sous-couche est visible correspondant à une localisation du délaminage à l'interface alumine/ sous-couche
- le reste de la surface constituée d'alumine et / ou de zircone.

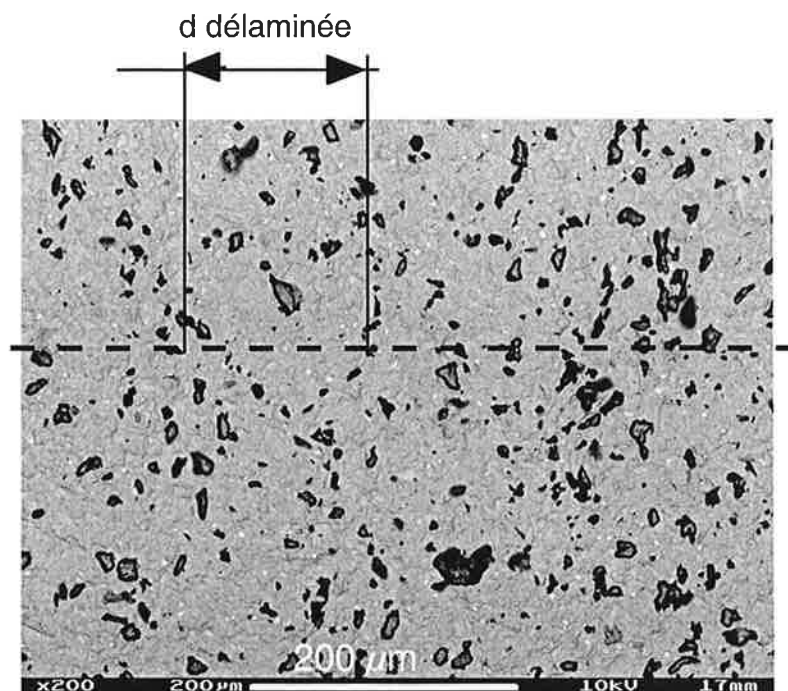
Sur ces images , deux types de mesures ont été réalisées :

- la fraction de délaminage se produisant à l'interface oxyde / métal,
- la distance parcourue dans la zone où le délaminage se produit à l'interface oxyde / métal, appelée distance délaminiée.

Les distances délaminées sont mesurées selon deux directions (parallèle et normale à la sollicitation). L'égalité des valeurs moyennes définies dans les deux directions montre qu'il s'agit d'une grandeur isotrope.

Cette mesure est comparable à un libre parcours moyen pour une direction quelconque, ce qui permet de travailler dans les conditions où l'alumine est la phase percolée et dans la situation contraire lorsque la sous-couche visible est la phase percolée. La distance délaminiée ne fait pas intervenir la notion de distance inter-objets, mais une

longueur sur laquelle le délaminage s'est produit à l'interface oxyde / métal. Un exemple de mesure est donné sur la figure AI.4.



Figures AI.4: exemple de mesures d'une distance délaminée sur un échantillon X5947D pré-oxydé 32h en isotherme.

Les images des figures AI.2 et AI.3 correspondent à deux échantillons différents et montrent l'amplitude de la localisation de l'écaillage entre deux éprouvettes. Pour certaines éprouvettes correspondant aux états peu endommagés, les zones correspondant à la sous-couche constituent des îlots noyés dans une phase percolée constituée d'alumine et de zircone. Pour les temps longs en oxydation isotherme, c'est l'alumine restant à la surface qui est sous la forme d'îlots très éloignés les uns des autres. Le pourcentage de délaminage à l'interface oxyde / métal atteint des valeurs supérieures à 90%. Ces deux situations nous montrent la difficulté de travailler toujours avec le même grandissement, et notamment pour la mesure des distances de délaminage à l'interface oxyde / métal ou distance écaillée. Pour la mesure de ces distances, des grandissements de *500, *300, *200 et *100 ont été utilisés selon l'éprouvette. C'est moins vrai pour la mesure de la fraction de délaminage à l'interface oxyde / métal, pour laquelle un grandissement de * 500 a été généralement utilisé.

Les champs ayant servi aux mesures sont non jointifs, ils sont prélevés arbitrairement à la surface de l'éprouvette dans la zone écaillée.

2. Résultats

Les résultats sont donnés dans le tableau AI.2. Pour chaque éprouvette, les conditions de pré-oxydation sont précisées ainsi que la géométrie de l'éprouvette.

Référence	Substrat	Géométrie	Type de pré-oxydation	Temps de pré-oxydation (h)	Fraction dél. int. ox./métal	d délaminee moyenne (µm)
X5821H	stdd	AG2C	iso.	4	0,551	14,03
X5760E	stdd	AG2C	iso.	8	0,936	51,51
X5820E	stdd	cyl. Ø6	iso.	4	0,485	9,72
X5820H	stdd	cyl. Ø6	iso.	8	0,856	18,72
X5950B	BS	AG2C	iso.	8	0,35	9,46
X5950H	BS	AG2C	iso.	8	0,41	ND
X5947D	BS	AG2C	iso.	32	0,735	37,65
X5946F	BS	AG2C	iso.	64	0,96	73,39
X5948D	BS	AG2C	iso.	95	0,968	ND
X5945H	BS	cyl. Ø6	iso.	8	0,333	9,62
X5945B	BS	cyl. Ø6	iso.	32	0,788	53,06
83E2	BS	cyl. Ø8	iso.	64	0,971	189,10
84E2	BS	cyl. Ø8	/	état brut	0,045	ND
83A2	BS	cyl. Ø8	cyclique	8,4	0,253	ND
84C2	BS	cyl. Ø8	cyclique	8,4	0,432	8,89
83H2	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	0,721	13,80
83A1	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	0,784	ND
83H1	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	0,864	ND
84A1	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	0,288	ND
84A2	BS	cyl. Ø8	cyclique	31,5	0,762	ND
X5950A	BS	tubulaire	FMT 0,56 %	16	0,182	6,5
X5948E	BS	tubulaire	FMT 0,56 %	27	0,547	18,76
X5947E	BS	tubulaire	FMT 0,56 %	48	0,50-0,68	15,79

Tableau AI.2 : mesures des paramètres liés à la localisation de l'écaillage.

III. Quantification des pores

1. Méthode

Toutes les mesures traitées dans cette partie sont réalisées sur la surface des éprouvettes après leur écaillage.

La grande dispersion observée sur la taille des pores (* 150 sur l'aire moyenne) a imposé d'utiliser plusieurs grossissements pour l'acquisition des images au microscope à

balayage. Le grandissement utilisé est reporté dans le tableau de résultats. Il est choisi de façon à permettre la détection des objets les plus petits, ce qui impose, dans certains cas, un grandissement de * 5000. Ce même grandissement ne permet pas des mesures correctes sur les objets de plus grande taille qui sont coalescés et interconnectés. Dans ce dernier cas, un grandissement de * 2000 est utilisé. On retrouve ici les mêmes contraintes expérimentales que celles décrites pour la mesure des longueurs écaillées traitée dans le paragraphe II.

Les champs ayant servi aux mesures sont non jointifs. Ils sont prélevés au hasard dans la zone centrale de l'écaille et, plus particulièrement, dans la zone centrale des éprouvettes AG2C pour s'affranchir de l'influence du rayon de courbure.

La population totale des pores est divisée en trois populations :

- les pores non coalescés, appelés pores indépendants, contenus entièrement dans l'image (pore 1 de la figure AI.5), ils sont issus d'un germe unique,
- les pores coalescés contenus entièrement dans l'image (pore 2 de la figure AI.5),
- et les pores non inclus dans le champ de l'image, c'est-à-dire touchant un ou plusieurs bords et pour lesquels il n'est pas possible de déterminer s'ils sont ou non coalescés (pore 3 de la figure AI.5).

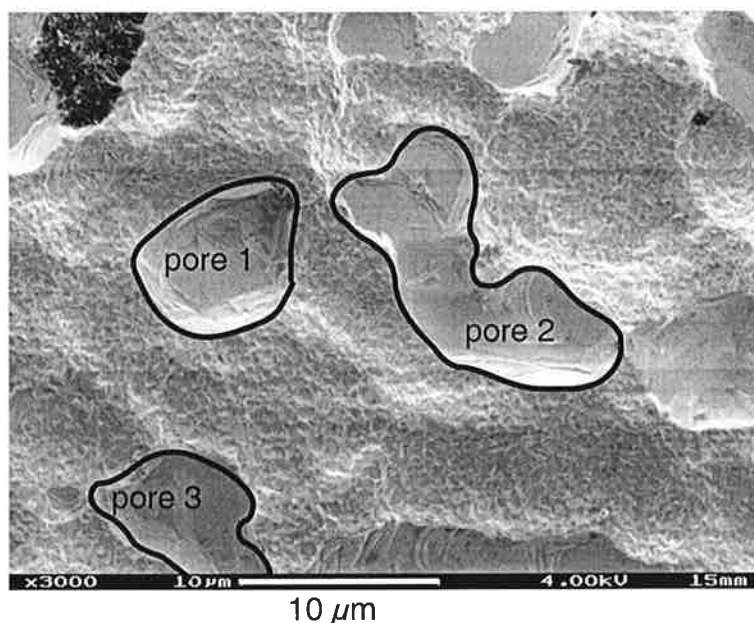


Figure AI.5 :éprouvette X5947D, matériau abs soufre, pré-oxydé 37h en isotherme, illustration des pores indépendant (pore 1), coalescés (pore 2) et non inclus dans l'image (pore 3).

La proportion respective de chacune de ces populations varie d'une éprouvette à l'autre suivant les conditions.

Pour chacune des populations de pores, sont déterminées :

- leur fraction surfacique,
- et leur densité.

La fraction surfacique est définie comme le rapport de la surface occupée par les pores sur la surface totale de sous-couche visible.

La densité est égale au nombre de pores par unité de surface de sous-couche visible.

Ces deux valeurs sont donc rapportées à l'aire réelle S^* de sous-couche visible dans le champ et non pas à la surface totale S du champ.

Pour mesurer l'aire réelle de sous-couche visible, nous avons utilisé la méthode des grilles. Le pas de la grille est choisi en fonction de la taille des objets à mesurer. L'aire réelle S^* est égale à :

$$S^* = \frac{N_{ss-couche}}{N_{total}} \times S_{image}$$

avec S^* = aire réelle de sous-couche visible

$N_{ss-couche}$ = nombre de points de la grille contenus dans la sous-couche

N_{total} = nombre de points de la grille contenus dans l'image

S = aire de l'image

Pour mesurer la fraction surfacique de pores, la méthode des grilles a été de nouveau utilisée.

La fraction surfacique F_s est égale à :

$$F_s = \frac{N_{pores}}{N^*}$$

avec N_{pores} = nombre de points de la grille contenus dans les pores

N^* = nombre de points de la grille contenus dans la surface de sous-couche visible.

La densité surfacique de pores mesurée pour les pores inclus dans le champ est égale à :

$$N_a = \frac{n_{pores}}{S^*}$$

avec N_a = densité surfacique de pores

S^* = surface de sous-couche visible

La densité surfacique de pores mesurée pour les pores non inclus dans le champ est égale à :

$$N_a = \frac{\sum n_{pores} \times coef}{S^*}$$

avec N_a = densité surfacique de pores

n_{pores} = nombre de pores

$coef$ = coefficient de pondération, il permet de tenir compte du fait que le pore n'appartient pas uniquement au champ considéré mais aussi à un ou plusieurs champs adjacents suivant sa forme. La figure AI.6 schématise les différentes situations rencontrées.

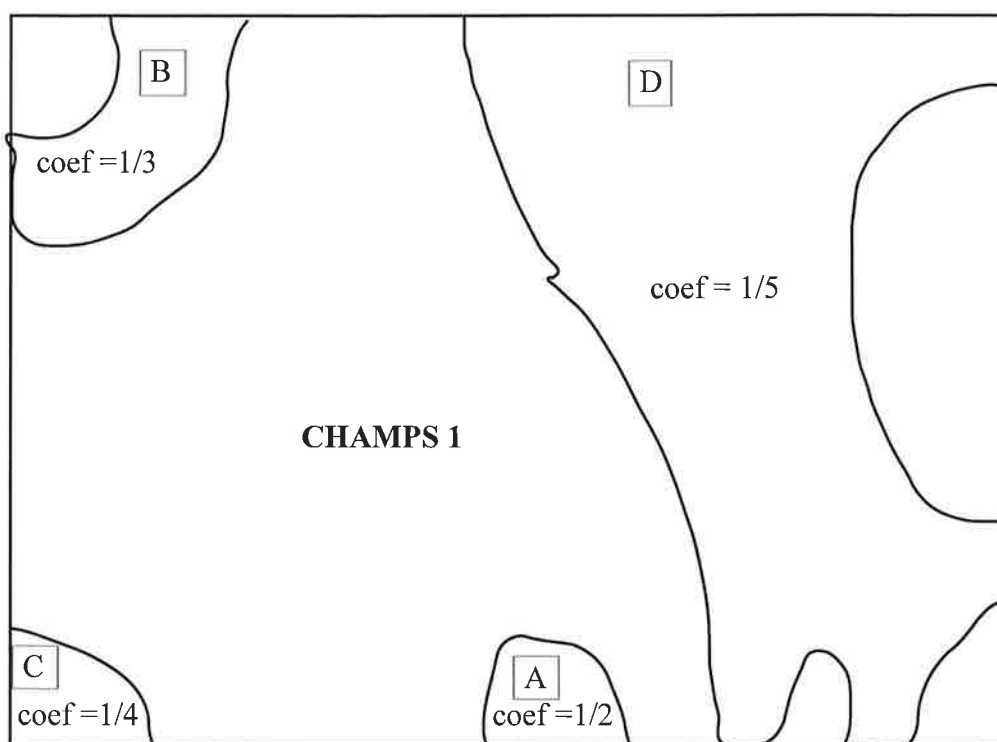


Figure AI.6 : représentation schématique des différentes configurations possibles pour le calcul du coefficient affecté à un pore non inclus dans le champ.

Le champ 1 est le champ que l'on observe, il est entouré de 8 champs adjacents.

1. cas A : le pore appartient au champ 1 et à un champ adjacent, il appartient donc à deux champs, le coefficient qui lui est affecté est donc de 1/2,
2. cas B : le pore appartient au champ 1 et à deux champs adjacents, il appartient donc à trois champs et dans ce cas le coefficient vaut 1/3,
3. cas C : le pore appartient au champ 1 et à trois champs adjacents, il appartient donc à quatre champs, il compte pour 1/4,
4. cas D : le pore appartient au champ 1 et à quatre champs adjacents, il appartient donc à cinq champs, le coefficient qui lui est affecté est de 1/5.

Le coefficient est donc égal à :

$$\text{coef} = \frac{1}{n + 1}$$

avec n = nombre de champs adjacents auxquels le pore appartient.

2. Résultats

Les mesures ont été réalisées pour chaque population de pores (pores indépendants inclus dans le champ, pores coalescés inclus dans le champ, pores non inclus dans le champ).

Un premier tableau récapitule les conditions d'observations pour chaque éprouvette, le deuxième tableau rappelle les conditions de sollicitation et les caractéristiques des éprouvettes, puis sont présentées successivement les valeurs pour chaque population de pores.

Référence	Grandissement	Nombre de champs	Aire d'un champ (μm ²)	Aire totale observée (μm ²)
X5821H	5000	10	390	3900
X5760E	3000	11	1073	11803
X5820E	3000	10	1067	10670
X5820H	5000	10	390	3900
X5950B	2000	15	2400	36000
X5947D	2000	15	2500	37500
X5946F	2000	10	2500	25000
X5945H	5000	14	392	5488
83E2	2000	10	2432	24320
84C2	3000	15	1069	16035
83H2	2000	8	2447	19576
X5950A	2000	9	2530	22770
X5948E	3000	5	1085	5425
X5947E	2000	13	2435	31655

Tableau AI.3 : conditions d'acquisition des images pour la quantification des pores.

Référence	Substrat	Géométrie	Type de pré-oxydation	Temps de pré-oxydation (h)
X5821H	standard	AG2C	iso.	4
X5760E	standard	AG2C	iso.	8
X5820E	standard	cyl. Ø6	iso.	4
X5820H	standard	cyl. Ø6	iso.	8
X5950B	bas soufre	AG2C	iso.	8
X5947D	bas soufre	AG2C	iso.	32
X5946F	bas soufre	AG2C	iso.	64
X5945H	bas soufre	cyl. Ø6	iso.	8
83E2	bas soufre	cyl. Ø8	iso.	64
84C2	bas soufre	cyl. Ø8	cyclique	8,4
83H2	bas soufre	cyl. Ø8	cyclique	31,5
X5950A	bas soufre	tubulaire	FMT 0,56 %	16
X5948E	bas soufre	tubulaire	FMT 0,56 %	27
X5947E	bas soufre	tubulaire	FMT 0,56%	48

Tableau AI.4 : rappel des conditions de sollicitations et des spécificités de chaque éprouvette.

Référence	Densité (μm^{-2}) (Na)	Fraction surfacique
X5821H	$2,50 \cdot 10^{-2}$	0,16
X5760E	$2,33 \cdot 10^{-2}$	0,07
X5820E	$4,28 \cdot 10^{-2}$	0,24
X5820H	$1,44 \cdot 10^{-2}$	0,26
X5950B	$1,74 \cdot 10^{-2}$	0,1
X5947D	$5,30 \cdot 10^{-3}$	0,27
X5946F	$1,19 \cdot 10^{-3}$	0,52
X5945H	$3,76 \cdot 10^{-2}$	0,36
83E2	$3,20 \cdot 10^{-3}$	0,36
84C2	$8,69 \cdot 10^{-3}$	0,06
83H2	$4,83 \cdot 10^{-3}$	0,05
X5950A	$8,58 \cdot 10^{-3}$	0,2
X5948E	$7,84 \cdot 10^{-3}$	0,27
X5947E	$7,26 \cdot 10^{-3}$	0,3

Tableau AI.5 : mesures sur la totalité des pores observés (pores indépendants et coalescés inclus dans le champ et pores non inclus dans le champ).

Référence	Pores indépendants inclus dans le champ		Pores coalescés inclus dans le champ		Pores non inclus dans le champ	
	Na	Fs	Na	Fs	Na	Fs
X5821H	$9,76 \cdot 10^{-3}$	0,02	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0,09	$5,78 \cdot 10^{-3}$	0,05
X5760E	$1,33 \cdot 10^{-2}$	0,02	$7,54 \cdot 10^{-3}$	0,03	$2,46 \cdot 10^{-3}$	0,02
X5820E	$1,82 \cdot 10^{-2}$	0,03	$1,84 \cdot 10^{-2}$	0,13	$6,24 \cdot 10^{-3}$	0,08
X5820H	$3,59 \cdot 10^{-3}$	0,006	$5,65 \cdot 10^{-3}$	0,02	$5,14 \cdot 10^{-3}$	0,23
X5950B	$1,37 \cdot 10^{-2}$	0,06	$3,21 \cdot 10^{-3}$	0,03	$3,85 \cdot 10^{-4}$	0,004
X5947D	$1,95 \cdot 10^{-3}$	0,04	$1,68 \cdot 10^{-3}$	0,08	$1,68 \cdot 10^{-3}$	0,16
X5946F	$2 \cdot 10^{-4}$	ND	$2 \cdot 10^{-4}$	ND	$7,94 \cdot 10^{-4}$	ND
X5945H	$1,09 \cdot 10^{-2}$	0,04	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,12	$1,19 \cdot 10^{-2}$	0,2
83E2	$5,35 \cdot 10^{-4}$	0,01	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,06	$1,59 \cdot 10^{-3}$	0,29
84C2	$5,86 \cdot 10^{-3}$	0,03	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,02	$9,51 \cdot 10^{-4}$	0,02
83H2	$2,81 \cdot 10^{-3}$	0,02	$1,38 \cdot 10^{-3}$	0,02	$6,39 \cdot 10^{-4}$	0,01
X5950A	$4,91 \cdot 10^{-3}$	0,05	$2,95 \cdot 10^{-3}$	0,1	$7,16 \cdot 10^{-4}$	0,05
X5948E	$3,82 \cdot 10^{-3}$	0,04	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,04	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,19
X5947E	$3,56 \cdot 10^{-3}$	0,05	$1,99 \cdot 10^{-3}$	0,12	$1,72 \cdot 10^{-3}$	0,12

Tableau AI.6 : mesures sur les pores indépendants inclus dans le champ, les pores coalescés inclus dans le champ et les pores non inclus dans le champ (Na = densité en μm^{-2} , Fs = fraction surfacique).

3. Exploitation

L'analyse de ces données est traitée dans le chapitre VI.

A partir des mesures des fractions surfaciques et des densités surfaciques, il est possible de calculer l'aire moyenne d'un pore selon :

$$A_{\text{moy}} = \frac{F_s}{N_a}$$

Les valeurs des aires moyennes sont récapitulées dans le tableau AI.7.

Référence	Tous les pores	Pores inclus dans le champ	
		pores indépendants	pores coalescés
X5821H	6,5	2,1	9,5
X5760E	3	1,5	4,6
X5820E	5,6	1,5	7,2
X5820H	18	1,8	3,8
X5950B	5,6	4,6	9,5
X5947D	52	18	48
X5946F	430	ND	ND
X5945H	9,4	3,4	8,3
83E2	110	20	57
84C2	7,5	4,7	11
83H2	9,6	6,6	12
X5950A	23	10	32
X5948E	34	9	32
X5947E	40	13	63

Tableau AI.7 : aires moyennes des pores en μm^2 .

ANNEXE II

DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE

I. Méthodes

Deux méthodes ont été utilisées pour évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sous diverses conditions thermiques et mécaniques et sur des éprouvettes de différentes géométries. Deux méthodes ont été utilisées : nous avons procédé soit à une mesure directe sur des coupes polies, soit une mesure directe n'ayant pas pu être faite, nous avons utilisé l'équation définie par Bickard [Bickard1998]. Cette équation permet de tenir compte des rayons de courbures concaves et convexes de l'échantillon toutefois, elle n'est valable que pour des conditions de sollicitations isothermes.

1. Mesures sur des coupes

Les mesures sur des coupes ont été réalisées selon la même méthode que celle utilisée par Bickard [Bickard1998], ce qui permet de comparer les valeurs mesurées.

Les images obtenues en microscopie à balayage sur des coupes polies sont recouvertes d'une grille. Au point d'intersection entre la grille et l'interface alumine / sous-couche, un segment est tracé perpendiculairement à l'interface alumine / sous-couche, sa longueur est déterminée par l'épaisseur de la couche d'alumine. En présence d'un pore interne, son épaisseur est déduite de l'épaisseur mesurée (figure AII.1).

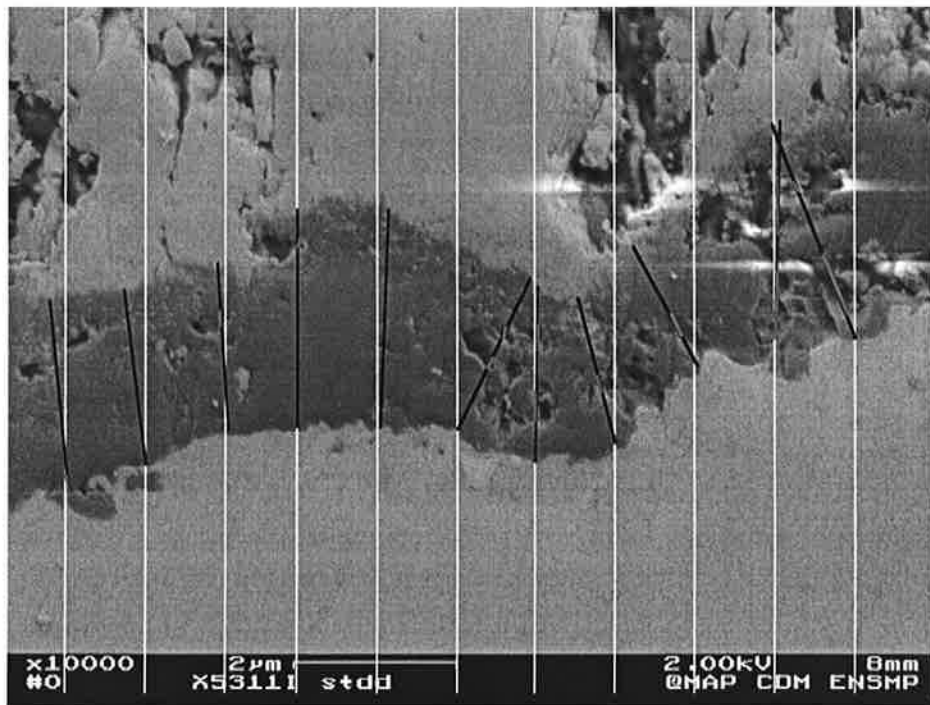


Figure AII.1: exemple de mesures de l'épaisseur d'oxyde sur une coupe de l'échantillon X53111.

2. Equation de [Bickard1998]

La majorité des échantillons testés dans cette étude ont été observés en surface suite à leur écaillage. Ces échantillons ne sont alors pas adaptés à la mesure de l'épaisseur d'oxyde sur des coupes polies. Dans ce cas, l'équation définie par Bickard [Bickard1998] pour des sollicitations thermiques isothermes a permis d'estimer l'épaisseur d'oxyde formée pour ces échantillons. Cette équation intègre l'effet de la présence d'un rayon de courbure convexe et celui de la présence d'un rayon de courbure concave sur l'accélération de la cinétique d'oxydation.

Cette équation est donnée dans le chapitre III et vaut :

$$e_{ox}^2 = e_o^2 + A \exp\left(\frac{-Q}{RT} + a_1 \left(R_{conc} - \sqrt{R_{conc}^2 - \frac{l^2}{4}} \right) + \frac{a_2}{R_{conv}} \right) t \quad AII.1$$

avec e_o = épaisseur initiale de l'oxyde,

$A = 8,58 \mu m^2/s$ et $Q/R = 29535 K$ (d'après [Ibégazène2000]),

R_{conc} et l sont des paramètres spécifiques à la géométrie AG2C, R_{conc} est le rayon de courbure concave de l'éprouvette (22 mm) et l est sa longueur utile (30,4 mm),

R_{conv} est le rayon de courbure convexe de l'éprouvette,

a_1 et a_2 sont des paramètres ajustables définis respectivement à $0,148 mm^{-1}$ et $1,8 mm$ [Bickard1998],

t est le temps d'oxydation en s.

II. Résultats

Les valeurs des épaisseurs d'oxyde mesurées sur les coupes polies sont reportées dans le tableau AII.1.

Les épaisseurs d'oxyde calculées d'après l'équation AII.1 sont reportées dans le tableau AII.2.

Matériau	Référence	Géométrie	Traitement	Temps équivalent à 1100°C (h)	Epaisseur moyenne mesurée (μm)
bas soufre	BS32	plan	oxydation isotherme	32	1,97
bas soufre	X5945H-1	cyl. Ø6	oxydation isotherme	32	2,73
standard	X5311I	tubulaire	oxydation anisotherme	11	2

Tableau AII.1 : résultats des épaisseurs d'oxyde mesurées sur des coupes.

Matériau	Référence	Géométrie	Temps à 1100°C (h)	Epaisseur calculée (µm)	
				avec $e_0 = 0,3$ µm	avec $e_0 = 0,5$ µm
standard	X5821H	AG2C	4	1,6	1,7
standard	X5821D	AG2C	4	1,6	1,7
standard	X5760D	AG2C	8	2,3	2,3
standard	X5760E	AG2C	8	2,3	2,3
standard	X5821J	AG2C	8	2,3	2,3
standard	X5760A	AG2C	15	3,1	3,1
standard	X5820D	cyl. Ø6	4	1	1,1
standard	X5820E	cyl. Ø6	4	1	1,1
standard	X5820F	cyl. Ø6	8	1,5	1,5
standard	X5820H	cyl. Ø6	8	1,5	1,5
bas soufre	X5950H	AG2C	8	2,3	2,3
bas soufre	X5950B	AG2C	8	2,3	2,3
bas soufre	X5947D	AG2C	32	4,5	4,5
bas soufre	X5946F	AG2C	64	6,4	6,4
bas soufre	X5948D	AG2C	100	7,9	8
bas soufre	X5945H	cyl. Ø6	8	1,5	1,5
bas soufre	X5945B	cyl. Ø6	32	2,9	2,9
bas soufre	éch. 84E2	cyl. Ø8	0	0,3	0,5
bas soufre	éch. 84E3	cyl. Ø8	0	0,3	0,5
bas soufre	84F1	cyl. Ø8	0	0,3	0,5
bas soufre	84F2	cyl. Ø8	0	0,3	0,5
bas soufre	83B1	cyl. Ø8	32	2,7	2,7
bas soufre	83B2	cyl. Ø8	32	2,7	2,7
bas soufre	83C1	cyl. Ø8	32	2,7	2,7
bas soufre	83C2	cyl. Ø8	32	2,7	2,7
bas soufre	83D1	cyl. Ø8	32	2,7	2,7
bas soufre	83D2	cyl. Ø8	64	3,8	3,8
bas soufre	éch. 83E2	cyl. Ø8	64	3,8	3,8
bas soufre	éch. 83E3	cyl. Ø8	64	3,8	3,8
bas soufre	83F1	cyl. Ø8	64	3,8	3,8
bas soufre	83F2	cyl. Ø8	64	3,8	3,8

Tableau AII.2 : résultats des épaisseurs d'oxyde calculées d'après l'équation de Bickard [Bickard1998]

ANNEXE III

CALCUL DU CHAMP DES DEFORMATIONS (EPROUVETTE AG2C)

Les essais d'écaillage détaillés dans le chapitre V ont été réalisés sur différentes géométries d'éprouvettes : cylindriques, AG2C et tubulaires. Pour les géométries cylindriques et tubulaires, la déformation à l'écaillage obtenue par la mesure directe par l'extensomètre est identique tout au long de la section utile de l'éprouvette selon l'hypothèse où la déformation est homogène le long de la section. Pour les éprouvettes AG2C, la déformation mesurée par l'extensomètre est égale à la déformation intégrée sur la hauteur de l'éprouvette comprise entre les branches de l'extensomètre. La section de l'éprouvette est variable sur la hauteur de l'éprouvette selon un rayon de courbure concave de 22 mm. La déformation mesurée par l'extensomètre est donc inférieure à la déformation maximale, qui est située dans la section centrale.

La mesure de la déformation à l'écaillage permet, en première approche, de comparer la résistance à l'écaillage des différentes éprouvettes testées. Il est, donc, nécessaire de pouvoir comparer les mesures pour toutes les géométries. Si on considère que l'écaillage se produit dans la section centrale des éprouvettes AG2C, la déformation à l'écaillage mesurée pour les autres géométries peut être comparée à la déformation à l'écaillage calculée dans la section centrale de l'éprouvette AG2C.

Pour un essai se produisant dans le domaine élastique, un calcul analytique tel que celui fait par Bickard [Bickard1998] permet une bonne estimation des valeurs de déformation à l'écaillage sur toute la hauteur de l'éprouvette. Lorsque l'essai de compression fait intervenir la plasticité, la loi de comportement de l'AM1 rend difficilement utilisable cette méthode.

Flouriot [Flouriot2001] a pallié ce problème en recourant à un calcul de structure par éléments finis.

I. Méthode

Le maillage utilisé comprend toute la hauteur de l'éprouvette.

Par conséquent, le maillage de référence pour la suite est celui reprenant toute la hauteur de l'éprouvette (figure AIII.1). En raison des symétries, seul le huitième de l'éprouvette a été modélisé. Le maillage est constitué de 11 301 nœuds constituant 2547 éléments.

Les conditions aux limites imposées sont (figure AIII.1):

- des conditions de symétrie pour les faces 1 et 2, avec respectivement, U_1 et $U_2=0$,
- un déplacement imposé U_3 pour la surface U_3 ,
- une condition de symétrie pour la face 3' avec $U_3=0$.

Le déplacement $U(t)$ est imposé sur la face 1 et permet de simuler l'essai de compression.

La déformation totale est pilotée par la déformation du substrat, et seule la loi de comportement de l'AM1 est considérée. L'influence de la barrière thermique sur le comportement en compression est négligée.

Flouriou a utilisé la loi de comportement de l'AM1 à 20°C mise au point au Centre des Matériaux par Méric [Méric1991] et par Hanriot [Hanriot1993], le calcul ne tient pas compte de la présence du revêtement.

II. Résultats

A trois points correspondant à trois longueurs l_0 ($l_0 = 8,74$ mm, $l_0 = 9,3$ mm, $l_0 = 9,86$ mm) sont relevés les déplacements pour chaque pas de calcul. Le rapport du déplacement sur le l_0 donne la mesure de la déformation intégrée sur toute la portion d'éprouvette considérée. Cette valeur correspond à la déformation mesurée entre les branches de l'extensomètre. Pour chaque pas de calcul, nous connaissons la déformation locale à $z=0$, correspondant à la section minimale de l'éprouvette et donc à la valeur maximale de déformation. Les courbes maîtresses définies pour chaque l_0 nous donnent la valeur maximale de la déformation à $z = 0$ mm en fonction de la déformation mesurée sur la hauteur considérée pour chaque l_0 (figure AIII.1).

La valeur de la déformation maximale est alors déterminée par régression linéaire entre deux pas du calcul.

Les résultats des calculs pour chaque essai d'écaillage réalisé sur une éprouvette AG2C sont récapitulés dans le tableau AIII.1.

Référence	AM1	Temps de pré-oxydation (h)	ϵ écaillage (%)	ϵ max calculé (%)
X5851D	standard	4	-1	-1,21
X5821H	standard	4	-1	-1,21
X5760D	standard	8	-0,6	-0,74
X5760E	standard	8	-0,61	-0,69
X5821J	standard	8	-0,72	-0,82
X5760A	standard	15	-0,65	-0,75
X5950H	bas soufre	8	-0,7	-0,8
X5950B	bas soufre	8	-1,2	-1,58
X5947D	bas soufre	32	-0,69	-0,84
X5946F	bas soufre	64	-0,55	-0,62

Tableau AIII.1 : calcul des déformations réelles en section centrale de l'éprouvette.

La figure AIII.2 reporte la répartition des courbes d'isodéformations sur tout le maillage pour une déformation intégrée entre les branches de l'extensomètre d'environ - 1,2 %.

La figure AIII.3 reporte la courbe de variation de la déformation en fonction de la hauteur z à partir de la zone centrale pour un calcul mené jusqu'à la même déformation.

Une courbe d'étalonnage, qui exprime la déformation maximale dans la section centrale de l'éprouvette AG2C en fonction de la déformation mesurée, est donnée sur la figure AIII.4.

Etant donné le caractère monocristallin du substrat, la déformation n'est pas homogène sur toute la section centrale dans le domaine plastique. La différence entre les valeurs maximales et minimales a été mesurée à environ 10%. C'est la direction [110] qui présente la déformation la plus importante. Nous négligerons cette différence puisque nous ne connaissons pas le lien entre l'orientation secondaire de l'éprouvette et la localisation de l'écaillage.

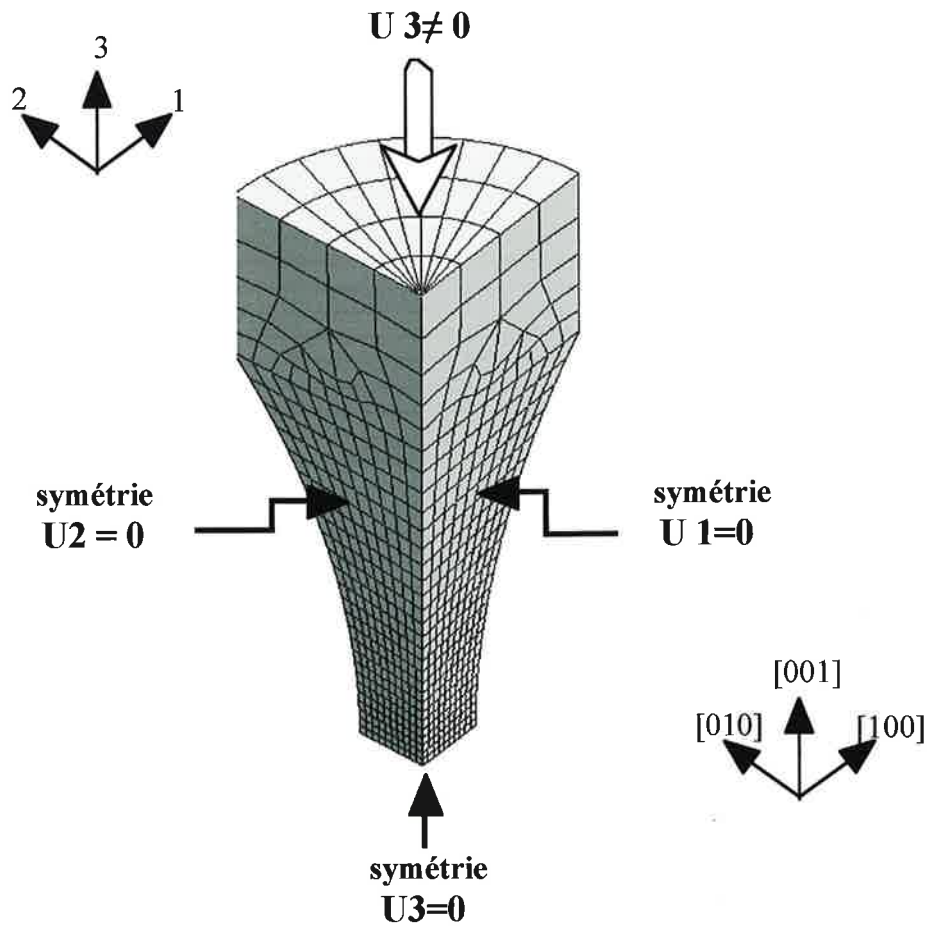


Figure AIII.1: maillage et conditions limites pour la modélisation de l'essai de compression sur l'éprouvette AG2C.

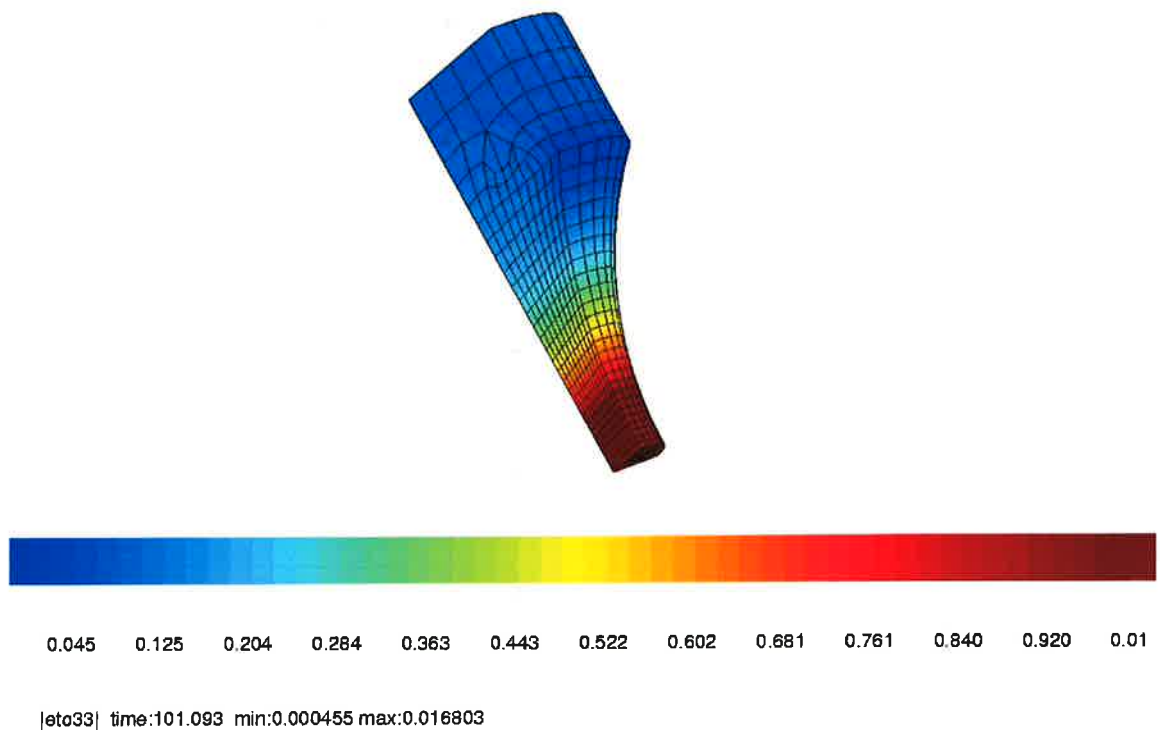


Figure AIII.2: répartition des courbes d'isodeformation pour une déformation intégrée de $-1,2\%$.

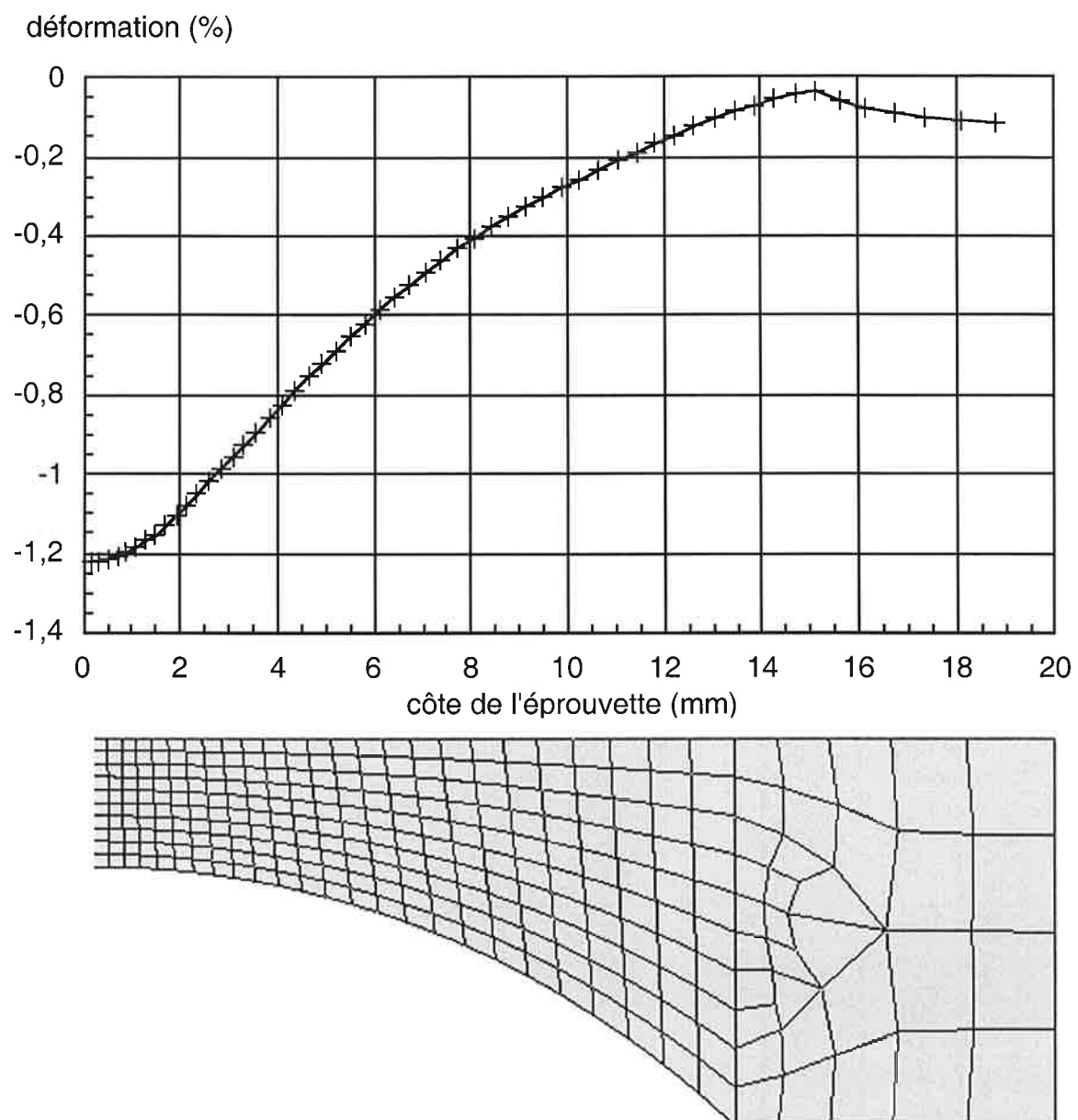


Figure AIII.3: exemple de variation de la déformation le long de la hauteur de l'éprouvette (côte $z=0$ au centre de l'éprouvette).

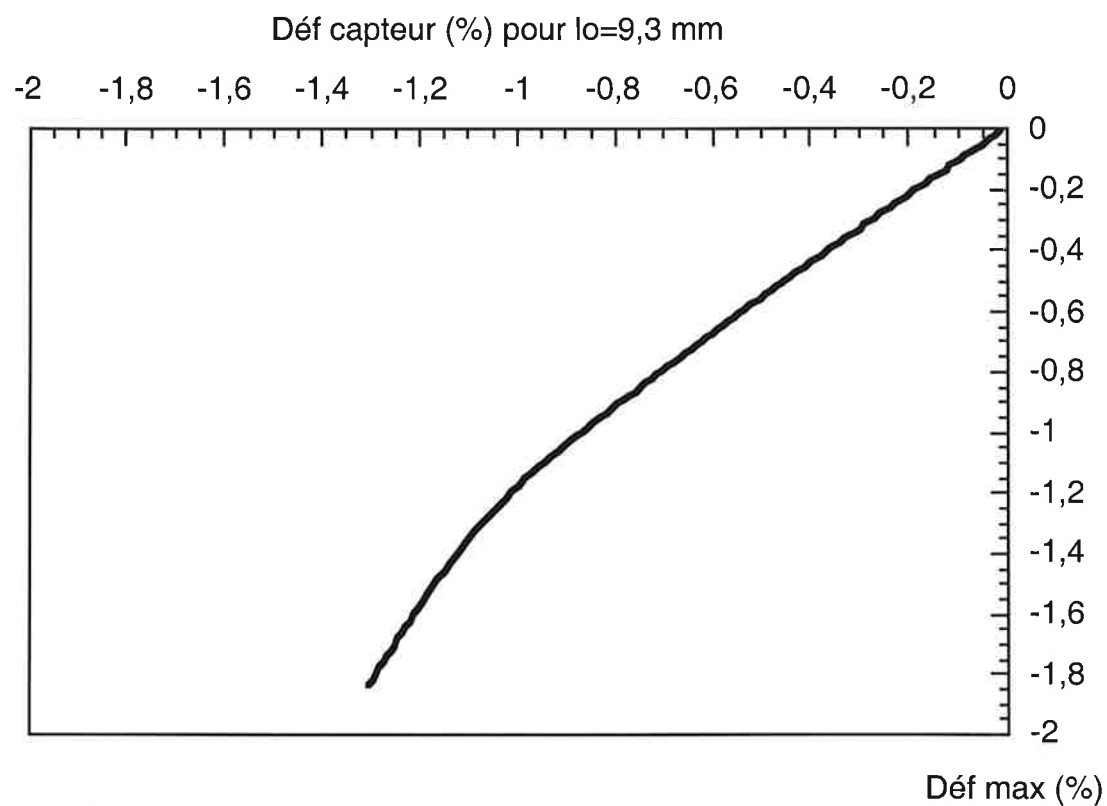


Figure AIII.4: courbe d'étalonnage, expression de la déformation maximale au centre de l'éprouvette en fonction de la déformation mesurée par le capteur, cas pour $l_0 = 9,3$ mm.