



# Mesure et Evolution des gradients de propriétés mécaniques dans le système superalliage à base de nickel MC2 revêtus McrAlY

Damien Texier

## ► To cite this version:

Damien Texier. Mesure et Evolution des gradients de propriétés mécaniques dans le système superalliage à base de nickel MC2 revêtus McrAlY. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013. Français. <NNT : 2013INPT0010>. <tel-01824322v2>

**HAL Id: tel-01824322**

**<https://hal.science/tel-01824322v2>**

Submitted on 3 Oct 2023

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

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



HAL Authorization



**En vue de l'obtention du**

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

## Damien TEXIER

le mercredi 29 mai 2013

**Titre :**

## Mesure et évolution des gradients de propriétés mécaniques dans le système superalliage à base de nickel MC2 revêtu MCrAlY

**Ecole doctorale :**

$$0 \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot U \quad \cdot \quad o) U$$

Discipline ou spécialité :

Sciences et génie des matériaux –CO034

## Unité de recherche :

CIRIMAT – UMR 5085 (équipe MEMO)

**Directeur(s) de Thèse :**

M. Eric ANDRIEU – Professeur, INP-Toulouse

M. Daniel MONCEAU – Directeur de recherche CNRS, INP-Toulouse

**Jury :**

Mme. Muriel VERON – Professeur, INP-Grenoble – Présidente du Jury

M. Pierre CARON – Maître de recherche, ONERA – Rapporteur

M. Jérôme FAVERGEON – Maître de conférences, UTC – Rapporteur

M. Kévin J. HEMKER, Professeur, Johns Hopkins University – Examineur

M. Georges CAILLETAUD – Professeur, ENSMP – Examineur

M. Joël DOUIN – Directeur de recherche CNRS, CEMES – Examineur



*A ma sœur,  
à mes parents,  
à mes grands-parents,  
à Anaïs.*





## **Remerciements :**

*Lors de ces longs moments de promiscuité avec mon ordinateur pour la rédaction de ce manuscrit, j'ai pensé aux différentes personnes qui, à leur manière, ont contribué à l'aboutissement de ce travail. La liste est longue et je tiens à m'excuser par avance auprès de ceux que j'aurais oubliés.*

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe MEMO (Mécanique-Microstructure-Oxydation-Corrosion) du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT-UMR5085, INP/UPS/CNRS) à l'ENSIACET.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame le Professeur Muriel Veron de l'Institut National Polytechnique de Grenoble pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse. Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs Jérôme Favergeon, Maître de conférences à l'Université Technologique de Compiègne, et Pierre Caron, Maître de recherche à l'ONERA, qui ont accepté d'être rapporteurs de ces travaux.

Je remercie également Georges Cailletaud, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP), Kevin J. Hemker, Professeur à l'Université Johns Hopkins à Baltimore et Joël Douin, Directeur de recherche CNRS au CEMES pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Une pensée particulière au Professeur Kevin J. Hemker pour s'être déplacé de si loin.

Je suis très reconnaissant envers Zéline Hervier, Ingénieur à Turbomeca-SAFRAN, Jonathan Cormier, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique (ENSMA), et Vincent Maurel, Chargé de recherche à l'ENSMP pour leur présence dans le jury et au-delà, leur gentillesse, leur regard attentif sur mes travaux et leur implication. Vos présences dans le jury furent pour moi un grand plaisir. Merci en particulier à Zéline pour ta disponibilité, ta confiance, ta bonne humeur et ton soutien permanent au fil de ces années. Jonathan, merci pour nos discussions et ton aide. Merci.

Le travail présenté dans ce mémoire a été encadré par Eric Andrieu, Professeur à l'ENSIACET et Daniel Monceau, Directeur de recherche au CNRS. Je voudrais leur exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont accordée aussi bien dans l'autonomie conférée que dans le suivi de mes travaux. Daniel, il y a quelques années, tu as su me donner l'envie de découvrir le monde des matériaux et d'entrer à l'ENSIACET ; Eric, tu as été le guide passionné de ce safari éducatif et m'as contaminé par le virus « Matériaux ». Merci à vous deux pour la complémentarité de votre enseignement. J'ai énormément appris à vos côtés d'un point de vue scientifique comme pédagogique. Vos conseils précieux, votre disponibilité et vos encouragements m'ont permis de ne jamais baisser les bras, notamment dans le développement expérimental de cette étude. Je ne vous remercierai jamais assez pour m'avoir donné les rênes de ce challenge captivant qu'était cette thèse. Merci à vous deux pour la dimension humaine de cette relation doctorant – directeurs de thèse. Mes amitiés !

La dynamique collective de l'équipe MEMO a été très stimulante et a fortement contribué à mon désir de poursuivre dans le domaine de la recherche. Je tiens à remercier plus particulièrement Christine Blanc, Bernard Viguié, Dominique Poquillon, Jacques Lacaze, Aurélie Van de Put-Rouaix et Julitte Huez pour nos échanges réguliers et enrichissants. Vous

avez tous su me conseiller et m'aiguiller savamment. Christine et Dominique, merci pour votre présence dans certains moments de doute, pour m'avoir aidé à clarifier mes pensées.

Le développement expérimental de cette étude est le fruit de la participation technique de nombreuses personnes. Je tiens ainsi à témoigner de ma gratitude à Jean-Claude Salabura pour son aide à la conception des bancs d'essais mécaniques. Ronan Mainguy, je te remercie énormément pour ton appui aux (montage – démontage)<sup>N</sup> de TEX-MEX ainsi qu'à la mise au point de la programmation Labview. Merci beaucoup pour ton aide. Je tiens également à remercier Cédric Charvillat et Alexandre Freulon pour les caractérisations DRX, Jérôme Esvan pour les analyses XPS, Philippe de Parseval pour les caractérisations chimiques à la microsonde de Castaing, Marie-Christine pour les analyses en microscopie en transmission mais aussi Joël Alexis (ENIT) pour les différents essais de nano-indentation instrumentée et les cartographies EBSD. Joël, merci pour ta patience, ta rapidité et ton implication dans ce travail. Je tiens également à remercier les différents stagiaires que j'ai pu encadrer, Aniss, Ananth, Mathieu, Alexandre et Daniel pour leur contribution.

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un programme de recherche concerté sur les structures chaudes des turbines aéronautique. Je tiens donc à remercier l'ensemble des partenaires du programme pour leur contribution et l'ambiance au sein du groupe. Je remercie en particulier Elisabeth Ostoja-Kuczynski de Turbomeca-SAFRAN, Pascale Kanouté de l'ONERA et Arnaud Longuet de Snecma SAFRAN. Merci aux différents interlocuteurs de Turbomeca-SAFRAN à qui j'ai pu exposer mes travaux. Je suis ainsi très reconnaissant envers Camille Castaing, Elodie Hourcastagné, Fabrice Crabos, Antoine Organista et Sandrine Lesterlin.

Je remercie très sincèrement les doctorants, stagiaires et amis du laboratoire que j'ai côtoyés pendant ces trois ans dans une ambiance très chaleureuse. Merci pour ces bons moments passés au laboratoire mais aussi en dehors. Je tiens à saluer Vincent, alias « Pepito » (pour ces moments de galère partagés, pour ces parties de Pala endiablées, pour ton amitié...), « Martin Surand », fidèle taquineur de pelote basque et de la balle jaune, Pauline, pour ta joie de vivre permanente et pour nous avoir présenté Seb, Flog, pour ces mois géniaux de collocation et ton amitié, Jonhny B good, pour ton partage quotidien, Koony, pour cette passion commune envers les instruments à 6 cordes, Guillaume, Mathilde et B-Max. Merci également aux plus anciens qui comptent tout autant : Z'leznoff, Boidot, Thomas, Chips, Chti'stophe, Martin R., Aliou...Merci à vous tous.

Merci à mes amis qui ont su m'attendre, me distraire et me soutenir pendant ces trois ans. Merci Pierrot, Jérôme&Marion, Ju&Carole, Gweg&Anne-Lauwe, Walou et Cédric&Leslie.

Une pensée forte à l'ensemble de mes proches, qui m'ont accompagné et encouragé tout au long de ce travail (et bien avant aussi), ce sont intéressés. Merci à mes parents, ma sœur, loulou et ma poupette, mes grands parents. Je remercie aussi l'ensemble des membres de ma future belle-famille: Daniel, Emilie, Cathy de Pau (PoG), JB et Jean-Michel.

Pour finir, merci à celle qui m'a épaulé, motivé, encouragé, celle qui tous les jours m'écartait de cette thématique scientifique et me ramenait à la vie. Merci pour ta patience et de m'avoir supporté malgré les moments parfois difficiles. Anaïs, merci!





## **Table des matières :**

<b>INTRODUCTION :</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1: MATERIAUX A GRADIENT DE MICROSTRUCTURE ET/OU DE PROPRIETES</b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1. Exemples de systèmes à gradient de propriétés</b>	<b>7</b>
1.1. Matériaux à gradient de propriétés avec gradient de microstructure	8
1.2. Matériaux à gradient de propriétés sans gradient de microstructure	10
1.3. Système stationnaire	11
1.4. Système non stationnaire	11
<b>2. Moyens de caractérisations mécaniques locaux actuels</b>	<b>12</b>
2.1. Reconstitution microstructurale	13
2.2. Essais de cisaillement	13
2.3. Essais de compression	14
2.4. Essais de dureté	14
2.5. Essais de flexion ou résonance	15
2.6. Essais de traction	16
<b>3. De la caractérisation de produits minces aux propriétés de volume</b>	<b>20</b>
3.1. Effet Hall-Petch : Surface libre, interface et transition d'échelle	20
3.1.a ) Taille de grains	20
3.1.b ) Surface et interface : conditions limites	21
3.1.b.i ) Surface libre	21
3.1.b.ii ) Transition d'échelles dans un polycristal avec surface libre	22
3.1.b.iii ) Interface et répercussions sur la réponse mécanique	23
3.2. Matériaux nanostructurés : Hall-Petch remis en question	23
3.2.a ) Un adoucissement pour des grains nanométriques : Hall-Petch inverse	23
3.2.b ) Un renforcement extrême : trop petit pour être plastique ?	24
3.3. Propriétés de volumes et produits ultraminces	25
3.3.a ) Un effet statistique	25
3.3.b ) Un effet cinétique	26
3.4. Un ratio surface/volume important	26
3.5. Dégradations surfaciques : Oxydation à haute température	27
3.5.a ) Conséquences mécaniques liées à l'oxydation	27
3.5.a.i ) Croissance anionique : récession métallique	28
3.5.a.ii ) Croissance cationique : injection de lacunes et cavités	28
3.5.a.iii ) Adhérence de la couche d'oxyde et reprise d'effort	30
3.5.b ) Conséquences mécaniques liées à la sublimation	30
3.6. Effets paroi mince sur les propriétés viscoplastiques	30
<b>4. La modélisation au recours des matériaux à gradient de propriétés</b>	<b>32</b>
4.1. Composition chimique et gradient de microstructure	32
4.2. De la microstructure aux propriétés mécaniques	33
4.2.a ) Lois de mélange	33
4.2.b ) Modélisation numérique	34
4.3. Modélisation d'un matériau ou système à gradient de propriétés	34
4.3.a ) La modélisation du comportement du système en service	34
4.3.b ) La modélisation de l'intégrité du système	34

<b>CHAPITRE 2: LE SYSTEME A GRADIENT DE MICROSTRUCTURE ETUDIE « SUPERALLIAGE MONOCRISTALLIN REVETU » .....</b>	<b>37</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>39</b>
<b>1. Elaboration du système et gradient de microstructure initial (superalliage revêtu) .....</b>	<b>40</b>
1.1. Les superalliages monocristallins .....	40
1.1.a ) Du polycristal au monocristal .....	40
1.1.b ) Elaboration des superalliages monocristallins .....	42
1.1.b.i ) Solidification dirigée .....	42
1.1.b.ii ) Traitements thermiques .....	43
1.1.b.iii ) Microstructure et composition chimique : une vision multi-échelle .....	44
1.2. Le revêtement .....	49
1.2.a ) Les revêtements pour pales .....	50
1.2.b ) Elaboration du revêtement .....	51
1.2.b.i ) Le co-dépôt électrolytique de MCrAlY .....	51
1.2.b.ii ) Microstructure et composition chimique « état de réception » .....	51
1.3. La zone d'interdiffusion .....	53
<b>2. Evolutions microstructurales lors de sollicitations à haute température .....</b>	<b>55</b>
2.1. Le superalliage .....	55
2.1.a ) Evolutions dans le volume .....	55
2.1.a.i ) Evolution du paramètre de maille et désaccord paramétrique .....	55
2.1.a.ii ) Dissolution des précipités $\gamma'$ à haute température .....	55
2.1.a.iii ) Réduction du degré d'ordre dans la phase $\gamma'$ .....	57
2.1.a.iv ) Germination et croissance de nouvelles phases : les TCP .....	57
2.1.a.v ) Processus de fluage et évolutions morphologiques de la microstructure $\gamma/\gamma'$ .....	58
2.1.b ) Evolutions surfaciques .....	62
2.1.b.i ) Oxydation à haute température : effet du cyclage thermique .....	62
2.1.b.ii ) Zone affectée par l'oxydation .....	64
2.2. Le revêtement .....	64
2.2.a ) Evolutions microstructurales : oxydation et interdiffusion .....	64
2.2.b ) Oxydation à haute température .....	65
2.3. La zone d'interdiffusion .....	66
<b>3. Comportement mécanique des différentes strates du système .....</b>	<b>70</b>
3.1. Comportement en traction .....	71
3.1.a ) Le superalliage .....	71
3.1.b ) Le revêtement .....	72
3.2. Comportement en fluage .....	73
3.2.a ) Généralités .....	73
3.2.b ) Le superalliage .....	74
3.2.c ) Le revêtement .....	74
3.2.d ) Le système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa .....	75
3.3. Dilatation thermique .....	75
<b>4. Echelles microstructurales des différentes strates du système et impact microstructural et comportemental .....</b>	<b>77</b>
4.1. Le superalliage .....	77
4.2. Le revêtement .....	79
4.2.a ) Particules de CrAlYTa .....	79
4.2.b ) Porosité .....	79
4.2.c ) L'alumine de sablage .....	79
4.3. La zone d'interdiffusion .....	80

<b>CHAPITRE 3: MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>83</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>85</b>
<b>1. Le système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa par co-dépôt électrolytique dans son « état de réception »...</b>	<b>85</b>
1.1. Distinction des différentes zones : Substrat, Revêtement et Zone d'interdiffusion.....	85
1.2. Réception de la matière, traitements thermiques et thermo-mécaniques.....	86
1.3. Composition chimique.....	86
1.4. Microstructure des différentes zones du système.....	89
1.4.a ) Le substrat : MC2.....	89
1.4.b ) Le revêtement NiCoCrAlYTa .....	90
1.4.c ) La zone d'interdiffusion MC2/NiCoCrAlYTa .....	91
<b>2. Développements expérimentaux et méthodes de caractérisation .....</b>	<b>92</b>
2.1. Introduction.....	92
2.2. Essais de vieillissement sous contrainte du système MC2/NiCoCrAlYTa.....	94
2.2.a ) Géométrie des macro-éprouvettes.....	94
2.2.b ) Bancs d'essais.....	95
2.2.b.i ) Banc de fluage vertical.....	95
2.2.b.ii ) Banc de fluage horizontal.....	96
2.2.c ) Procédure d'essai.....	96
2.3. Essais de vieillissement sans contrainte du système MC2/NiCoCrAlYTa.....	97
2.3.a ) Géométrie des coupons.....	97
2.3.b ) Moyen et Procédure d'essai.....	97
2.4. Préparation des éprouvettes d'épaisseur micrométrique : les « micro-éprouvettes ».....	98
2.4.a ) Découpe des macro-éprouvettes et préparation des tranches.....	98
2.4.b ) Amincissement .....	98
2.4.b.i ) Dispositif employé.....	99
2.4.b.ii ) Protocole d'amincissement.....	100
2.4.b.iii ) Adaptation du protocole d'amincissement aux différentes zones à prélever .....	101
2.4.c ) Tolérance acceptée sur les « micro-éprouvettes » .....	102
2.5. Essais mécaniques à température ambiante sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique .....	104
2.5.a ) Géométrie des éprouvettes .....	104
2.5.b ) Bancs d'essais MTS .....	104
2.5.c ) Protocole d'essais .....	105
2.6. Essais mécaniques à haute température sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique .....	106
2.6.a ) Géométrie des éprouvettes .....	106
2.6.b ) Bancs d'essais.....	107
2.6.b.i ) Le choix d'une atmosphère contrôlée : une enceinte ultra-vide.....	107
2.6.b.ii ) Le bâti des machines et l'application de la charge .....	109
2.6.b.iii ) La ligne de traction .....	110
2.6.b.iv ) Différentes solutions d'amarrage .....	113
2.6.b.v ) Le four, la mesure de la température et la régulation thermique .....	114
2.6.b.vi ) Mesure de l'allongement .....	117
2.6.c ) Le choix de l'atmosphère de travail .....	118
2.6.d ) Protocole d'essais.....	118
2.7. Observations et analyses.....	121
2.7.a ) Préparation métallographique .....	121
2.7.b ) Observations microstructurales et analyses chimiques du système étudié.....	122
2.7.b.i ) Microscopie.....	122
2.7.b.ii ) Microsonde .....	122
2.7.c ) Analyse chimique après essais sur micro-éprouvettes.....	123
2.7.c.i ) DRX.....	123
2.7.c.ii ) Raman et infrarouge .....	123
2.7.c.iii ) XPS .....	123
2.7.d ) Analyse topographique et estimation des contraintes résiduelles.....	124
2.7.d.i ) Interférométrie optique.....	124
2.7.d.ii ) AFM .....	124
2.7.d.iii ) Nanoindentation instrumentée pour la mesure de contraintes internes .....	124
2.7.e ) Analyse d'images .....	125



2.7.e.i ) Mesure de la taille de précipités $\gamma'$ et de la fraction surfacique.....	125
2.7.e.ii ) Occurrence de pores et taille .....	126
2.7.e.iii ) Occurrence de phases TCP et taille des précipités.....	126
2.7.e.iv ) Régularité d'une épaisseur d'éprouvette.....	126
2.7.e.v ) Croissance des strates distinctes constitutives du système à gradient de microstructure .....	127

## CHAPITRE 4: EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES DU SYSTEME MC2 REVETU NICOCALYTA ..... 131

### Introduction ..... 133

### 1. Le substrat : le MC2 ..... 134

1.1. Evolution de la microstructure à cœur.....	134
1.1.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa.....	135
1.1.a.i ) Courbes de fluage.....	135
1.1.a.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux .....	136
1.1.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa.....	137
1.1.b.i ) Courbes de fluage.....	137
1.1.b.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux .....	138
1.1.b.iii ) Evolutions microstructurales : germination et croissance de phases TCP .....	139
1.1.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	142
1.2. Evolution microstructurale en surface .....	144
1.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa.....	144
1.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa et 1100°C-100MPa .....	145
1.2.c ) Cinétique de croissance de la zone de déplétion.....	146

### 2. Le revêtement : le NiCoCrAlYTa ..... 149

2.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures.....	149
2.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique .....	150
2.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa.....	150
2.2.a.i ) Evolutions microstructurales.....	150
2.2.a.ii ) Cinétique d'évolution du gradient de microstructure .....	151
2.2.a.iii ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante .....	153
2.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa.....	155
2.2.b.i ) Evolutions microstructurales.....	155
2.2.b.i ) Cinétique d'évolution .....	156
2.2.b.i ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante .....	157
2.2.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	158

### 3. La zone d'interdiffusion : NiCoCrAlYTa / MC2 ..... 159

3.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures.....	159
3.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique .....	159
3.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa.....	159
3.2.a.i ) Evolutions microstructurales.....	159
3.2.a.ii ) Cinétique d'évolution.....	160
3.2.a.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique .....	161
3.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa.....	162
3.2.b.i ) Evolutions microstructurales.....	162
3.2.b.ii ) Cinétique d'évolution .....	164
3.2.b.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique .....	165
3.2.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	167
3.2.c.i ) Evolutions microstructurales.....	167
3.2.c.ii ) Cinétique d'évolution.....	167
3.2.c.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique.....	168

<b>CHAPITRE 5: CARACTERISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE A HAUTE TEMPERATURE DES DIFFERENTES ZONES DU SYSTEME MC2/NICOCRALYTA.....</b>	<b>173</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>175</b>
<b>1. Préparation des éprouvettes ultraminces .....</b>	<b>175</b>
1.1. Gamme d'épaisseur atteignable et extraction localisée.....	175
1.2. Optimisation de la procédure d'amincissement intégrant les tolérances sur les épaisseurs d'éprouvette .....	177
1.3. Etat de surface .....	180
1.4. Ecrouissage induit par le procédé .....	180
1.5. Difficultés rencontrées .....	180
<b>2. Caractérisation mécanique à haute température du gradient de propriétés sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique .....</b>	<b>182</b>
2.1. Essais sous différentes atmosphères contrôlées .....	182
2.1.a ) Essais sous vide.....	183
2.1.b ) Essais sous argon .....	185
2.1.c ) Essais sous « argon amélioré » .....	186
2.1.d ) Effet de l'atmosphère pour un essai de fluage à 950°C-240MPa .....	188
2.2. Essais de traction sur substrat .....	189
2.3. Essais de traction sur revêtement.....	193
2.4. Essais de traction sur zone d'interdiffusion .....	199
2.5. Synthèse des essais de traction : Estimation du gradient de propriétés.....	202
2.6. Gradient de propriétés physiques : Coefficient de dilatation thermique .....	203
 <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES : .....</b>	<b>207</b>
 <b>ANNEXE 1 : DIAGRAMME D'ELLINGHAM .....</b>	<b>213</b>
 <b>ANNEXE 2 : MISE EN EVIDENCE D'INCOMPATIBILITES DE DEFORMATION A HAUTE TEMPERATURE DANS UN SUPERALLIAGE MONOCRISTALLIN A BASE DE NICKEL.....</b>	<b>215</b>
 <b>ANNEXE 3 : EFFET DE L'ETAT METALLURGIQUE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE D'EPROUVETTES DE TRACTION MINCES .....</b>	<b>225</b>
 <b>ANNEXE 4 : CARACTERISATION D'UN ECHANTILLON EN MC2 APRES UN MAINTIEN SOUS VIDE A 950°C ET ESTIMATION DES REPERCUTIONS SUR LA REPONSE EN FLUAGE.....</b>	<b>235</b>



## **Figures et tableaux :**

### **Chapitre 1 : Matériaux à gradient de microstructure et/ou de propriétés**

Figure 1-1: Microstructures de matériaux revêtus: a) Revêtement NiCoCrAlYT <sub>a</sub> déposé sur MC2 [1], b) Système barrière thermique [2] .....	8
Figure 1-2 : Simulation Forge d'un traitement thermomécanique sur un alliage 718 : a) Croissance de grains lors du maintien en température de la billette, b) Recristallisation dynamique après déformation [3] .....	9
Figure 1-3 : Gradient de phases $\gamma/\gamma'$ lié à l'oxydation d'un superalliage monocristallin M247LC 100h à 980°C et gradient de comportement en fluage associé [4, 5] .....	9
Figure 1-4 : Gradient de propriétés mécaniques observé sur un plat laminé d'alliage 718 [6] : a) Profil chimique (analyses GDMS), b) Gradient de propriétés mécaniques (micro-indentations) .....	10
Figure 1-5 : Essai de cisaillement à haute température : a) Principe, b) Echantillon [22] .....	13
Figure 1-6 : Micropiliers pour compression : a) Imagerie avant et après compression [42], b) Positionnement de micropiliers par rapport au motif dendritique [17] .....	14
Figure 1-7 : Essais de flexion sur micro-poutres : a) Essais de flexion 1 point / 2 encastresments sur barrière thermique et couche de liaison [52], b) Essai de flexion sur une micro-poutre usinée au FIB [10] .....	15
Figure 1-8 : Banc d'essai de traction sur micro-éprouvettes : a) Essais sur filaments [8], b) Essais sur micro-éprouvettes plates ou Dog-bone [14] .....	16
Figure 1-9 : Différentes géométries d'éprouvettes de traction : a) Eprouvettes de type Dog-bone [68], b) Dépôt sur éprouvette substrat en polyimide [67], c) Eprouvette cuvetée à 50 $\mu\text{m}$ d'épaisseur [6] .....	17
Figure 1-10 : Essais de traction in situ : a) Platine de traction pour microscope électronique à balayage [70], b) Eprouvette de traction avec support servant de jauge de force [71], c) Traction d'une éprouvette usinée au FIB [72] .....	17
Figure 1-11 : Dispositif d'accroche du banc de micro-traction haute température développé à Johns Hopkins University [68] .....	18
Figure 1-12 : Limite de validité du modèle de Hall-Petch. Effet géométrique sur la limite d'élasticité d'un nickel de haute pureté en fonction de la taille de grains à iso-épaisseur [88] .....	21
Figure 1-13 : Effet géométrique et microstructural sur la réponse mécanique [107] : a) Transition d'échelle liée à l'épaisseur de l'éprouvette pour une taille de grains donnée, b) Représentation 3D des différents domaines de comportement en fonction de la taille de grains et de l'épaisseur d'éprouvette .....	22
Figure 1-14 : Plasticité dans un dépôt nanostructuré induite par la « canalisation » des dislocations. Conditions aux limites : a) Dépôt passivé, b) Dépôt à surface libre [83] .....	23
Figure 1-15 : Hall-Petch revisité pour les matériaux nanocristallins : a) Compilation de limites d'élasticité du cuivre pour différentes tailles de grains [116],	

b) Renforcement de l'aluminium haute pureté pour des tailles de grains inférieures à 60nm [121].....	24
Figure 1-16 : Courbes de traction pour de l'aluminium pur à 99,99% : Comparaison entre comportement nanocristallin et grains grossiers [9] .....	25
Figure 1-17 : Distinctions entre croissance anionique et cationique : a) et b) Identification par suivi de marqueurs respectivement pour un mécanisme cationique et anionique, c) Schématisation des mécanismes en a) et b), d) Devenir d'une section de métal circulaire [134] .....	28
Figure 1-18 : Effet de la croissance d'une couche d'alumine sur produit mince [140]: a) Cavités interfaciales sur FeCrAlY oxydé, b) Schéma de principe de différentes morphologies (a : Marche, b : Ondulations, c : Cavités d'interface, d : Condensation de lacunes sur défaut, e : Cavité réoxydée, f : Carburation de joint de grains) .....	29
Figure 1-19 : Modélisation en champ de phase de l'évolution microstructurale $\gamma+\beta/\gamma$ d'un couple de diffusion Ni-Cr-Al pour différents temps de maintien : a) t=1h, b) t=4h, c) t=25h [163] .....	32

## Chapitre 2 : Le système à gradient de microstructure étudié "superalliage monocristallin revêtu"

Figure 2-1 : Illustration de l'effet de la corrosion sur une pale nue (gauche) et sur une pale revêtue (droite) après 2500h de vol en zone marine à basse altitude [186].....	39
Figure 2-2: Evolutions microstructurales des aubes HP. a) Polycristalline à grains équiaxes, b) Polycristalline à grains colonnaires, c) Monocristalline [200].....	41
Figure 2-3 : a) Principe de solidification monocristalline de type BRIDGMAN [208], b) Visualisation des dendrites à l'échelle d'une section d'aube PWA1484 [209], c) Réseau de dendrites obtenu par décantation lors de la solidification [210] .....	43
Figure 2-4 : Observation au microscope optique de l'effet d'un traitement thermique d'homogénéisation sur la microstructure dendritique d'un superalliage monocristallin CMSX-2 : a) Avant et b) Après un traitement thermique de 3h à 1300°C [216] .....	43
Figure 2-5 : a) Microstructure R1/R2 du MC2 à l'échelle du précipité [217], b) Représentation cristallographique des phases $\gamma$ et $\gamma'$ , et de leur cohérence dans le superalliage .....	44
Figure 2-6 : Répartition d'éléments d'alliage à l'échelle dendritique d'un superalliage René N5 brut de solidification [241]. a) Cartographie EPMA du W et du Re. b) Mesure locale EPMA sur différentes dendrites .....	47
Figure 2-7 : Schéma de principe du fonctionnement du co-dépôt électrolytique [283] .....	51
Figure 2-8 : Microstructure du NiCoCrAlYTa à l'état de réception R1-R2. a) Vue d'ensemble du revêtement. b) Répartition des différentes phases constitutives .....	52
Figure 2-9 : Microstructure typique de la zone d'interdiffusion MC2/NiCoCrAlYTa co-dépôt révélée par attaque « positive » [1] .....	54

Figure 2-10 : Dissolution de la phase $\gamma'$ dans le MC2 : a) Fraction d'équilibre, b) Cinétique de dissolution [208] .....	56
Figure 2-11 : Contraction d'une éprouvette MC2 lors d'un maintien sans charge à 1150°C [318].....	56
Figure 2-12 : Evolution de la fraction volumique de précipités $\gamma'$ et de la phase ordonnée dans l'AM1 [322] .....	57
Figure 2-13 : Phase $\mu$ -TCP dans le MC2 : a) Prévision à l'élaboration [217], b) Diagramme TTT [244], c) Localisation dendritique [325], d) Morphologies plaquettes et globulaire [1] .....	58
Figure 2-14 : Déformation viscoplastique et évolution microstructurale associée au cours d'un essai de fluage à 1050°C-150MPa sur de l'AM1 (tiré de [235] adapté de [307]) ...	59
Figure 2-15 : Reconstitution 3D de la microstructure $\gamma/\gamma'$ par analyse d'images au MEB sur aube sollicitée en service durant plusieurs centaines d'heures [343] .....	62
Figure 2-16 : Comparaison des cinétiques d'oxydation du MC2 nu et revêtu : a) Condition isotherme, b) Condition de cyclage thermique [193] .....	63
Figure 2-17 : Microstructure d'une zone de déplétion associée à l'oxydation lors d'un essai de fluage à 1150°C et 80MPa de 7h [1] .....	64
Figure 2-18 : Microstructure stratifiée d'un NiCoCrAlYTa de 70 $\mu$ m oxydé 900h à 950°C [193].....	65
Figure 2-19 : Diagramme d'occurrence de phases d'un revêtement NiCoCrAlYTa (70 $\mu$ m) co-déposé sur MC2 [193] .....	65
Figure 2-20 : Comparaison de zones d'interdiffusion MC2/NiCoCrAlYTa: a) et b) 1050°C (337h), c) et d) 1150°C (50h).....	66
Figure 2-21 : Schématisation des microstructures d'interdiffusion observées pour des maintiens à différentes températures [193] .....	67
Figure 2-22 : Progression du front de zone de déplétion en fonction de la racine du temps due à l'interdiffusion entre un revêtement NiCoCrAlYTa co-dépôté sur MC2 à 1100°C [193].....	67
Figure 2-23 : Section transverse de zones d'interdiffusion obtenues avec différent traitement de surface après 100 cycles d'1h à 1100°C (TMS-138 aluminisé) : a) sablage (110) → SRZ, b) poli électrolytique (100) →cavités de Kirkendall [364] .....	68
Figure 2-24 : SRZ. a) SRZ dans un alliage de 4 <sup>ème</sup> génération [367], b) Occurrence de SRZ en fonction de la localisation du motif dendritique [365] .....	68
Figure 2-25 : Comportement en traction de superalliages monocristallins en température : a) Limite d'élasticité pour différents alliage [200], b) Rm et Rp0,2% du MC2 [208, 373 ] .....	71
Figure 2-26 : Définition des domaines élastiques, viscoplastiques et plastiques « contrainte-température » pour le superalliage CMSX-4 [200] .....	71
Figure 2-27 : Comportement en traction du NiCoCrAlYTa co-dépôt électrolytique massif en fonction de la température [190] : a) Module d'Young dynamique, b) Limite d'élasticité, contrainte et allongement à rupture.....	73
Figure 2-28 : Coefficient de dilatation du MC2 [382] et du NiCoCrAlYTa co-dépôt massif [190].....	75

Figure 2-29 : Microstructure "état de réception" pour différentes valeurs de désaccord paramétrique [220] .....	78
Figure 2-30 : Différentes familles de pores : a) S-pores [402], b) H-pores [180], c) D-pores [394] .....	79
Figure 2-31 : Défauts d'élaboration du dépôt électrolytique [278] : a) Oxydation des particules de CrAlYTa, b) Morphologie des particules employées pour le sablage .....	80
Tableau 2-1 : Composition chimique (% mass.) de différents superalliages répertoriés par génération .....	42
Tableau 2-2 : Composition chimique du MC2 (% at.) et répartition chimique des différents éléments d'alliage dans chacune des phases après traitements R1-R2 [218] .....	45
Tableau 2-3 : Encadrement du coefficient de distribution $k_i = \frac{C_{iden}}{C_{int}}$ pour des alliages de 2 <sup>nde</sup> et 3 <sup>ème</sup> génération [203] .....	47
Tableau 2-4 : Composition chimique (% at.) du NiCoCrAlYTa .....	52
Tableau 2-5 : Constantes d'oxydation parabolique $k_p$ pour le MC2 .....	63
Tableau 2-6: Cinétiques d'oxydation du NiCoCrAlYTa massif (AMDRY997) mesurées par thermogravimétrie [190] .....	66
Tableau 2-7 : Paramètres de fluage pour différents MCrAlY déposés .....	74

### Chapitre 3 : Matériaux et Méthodes expérimentales

Figure 3-1 : Vue en coupe du système MC2/NiCoCrAlYTa (MEB-BSE). Discrétisation du gradient de microstructure en trois zones .....	85
Figure 3-2 : Ségrégations chimiques à l'échelle dendritique dans le MC2 à l'état de réception (analyses EPMA) .....	87
Figure 3-3 : Cartographies EDX du revêtement observé en électrons rétrodiffusés .....	88
Figure 3-4 : Profils de composition chimique dans le revêtement et le substrat à l'état de réception .....	89
Figure 3-5 : a) Macrostructure dendritique du MC2 à l'état de réception (MEB-BSE), b) Microstructure $\gamma/\gamma'$ du MC2 à l'état de réception (MEB-SE sur échantillon attaqué) .....	90
Figure 3-6: Distribution de la taille de pores dans le superalliage à l'état de réception .....	90
Figure 3-7 : a) Microstructure NiCoCrAlYTa "état de réception" (MEB-BSE), b) Identification des phases du NiCoCrAlYTa à l'état de réception (MEB-BSE) .....	91
Figure 3-8 : Microstructure de la zone d'interdiffusion MC2 / NiCoCrAlYTa "état de réception" : .....	92
Figure 3-9 : Courbes de fluages représentatives d'éprouvettes "paroi mince" nues (ép.=0,8mm) pour les trois couples température/contrainte étudiés .....	93
Figure 3-10 : Géométrie des macro-éprouvettes dédiées au vieillissement sous contrainte .....	94

Figure 3-11 : Banc de fluage vertical : a) Vue d'ensemble, b) Four à lampe et extensométrie laser, c) Macro-éprouvette préparée .....	95
Figure 3-12 : Banc de fluage horizontal : a) Vue d'ensemble, b) Macro-éprouvette et extensométrie laser .....	96
Figure 3-13 : De la macro-éprouvette à la micro-éprouvette .....	98
Figure 3-14 : a) Observation de la tranche d'une éprouvette en MC2 rectifiée (ép. zone utile = 125 $\mu\text{m}$ ). Technique qui a ensuite été abandonnée. b) Photographie du montage d'éprouvette de type ruban (ép. zone utile = 33 $\mu\text{m}$ ). Technique qui a été utilisée dans cette étude .....	99
Figure 3-15 : Dispositif d'amincissement : a) Polisseuse CL50 LOGITECH et son Jig PP5GT, b) Jig PP5GT et support d'éprouvettes de traction .....	100
Figure 3-16 : Evolution du facteur d'impact $k\epsilon$ en fonction de la variation d'épaisseur $\Delta e$ .....	103
Figure 3-17 : Domaine de tolérance d'usinage en vue d'essai de fluage sur éprouvette d'épaisseur micrométrique .....	103
Figure 3-18 : Géométrie des éprouvettes de traction en alliage 718 obtenue après découpe laser puis rectification .....	104
Figure 3-19 : Vue d'ensemble de la machine de fluage poids mort externe .....	106
Figure 3-20 : Vue d'ensemble de la machine de fluage en configuration poids mort externe .....	108
Figure 3-21 : Optimisations de l'atmosphère : a) Trous oblongs pour favoriser le pompage, b) Arrivée d'Ar et getter pour la pression statique .....	109
Figure 3-22 : Application de la force : a) Machine de traction, b) Machine de fluage charge externe, c) Machine de fluage charge interne. ....	110
Figure 3-23 : Détail de la ligne de traction "partie chaude" .....	111
Figure 3-24 : Détail de la ligne de traction "partie froide" : a) Ecran thermique + dérivation thermique, b) Rupture de pont thermique .....	112
Figure 3-25 : Effet de l'incertitude de la force appliquée sur la mesure de la vitesse de déformation : a) Banc de fluage, b) Machine de traction .....	112
Figure 3-26 : Différentes solutions d'amarrage : a) Collage céramique (solution non retenue), b) Mors serrant par retour élastique (solution non retenue), c) Mors auto-serrant avec coins (solution retenue pour le fluage) .....	114
Figure 3-27 : Four à lampes : a) Vue générale, b) Schéma de principe (Vue de dessus) .....	116
Figure 3-28 : Mesure de la température et de l'allongement .....	116
Figure 3-29 : Illustration de la régulation thermique en différents domaines de température .....	117
Figure 3-30 : Mesure de l'allongement de l'éprouvette .....	118
Figure 3-31 : Procédure thermique et atmosphérique pour la mise en place d'un essai de fluage .....	121
Figure 3-32 : Illustration de la mesure de contraintes résiduelles par essais de nanoindentation .....	125
Figure 3-33 : Différentes strates constitutives de la zone d'interdiffusion 950°C-240MPa-150h : a) Cliché MEB-SE sur échantillon attaqué, b et c) Délimitation des zones ...	127



Tableau 3-1 : Composition nominale (% at.) du superalliage MC2 et du revêtement NiCoCrAlYta .....	87
---	----

## Chapitre 4 : Evolutions microstructurales du système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa

Figure 4-1 : Faisceau de courbes de fluage représentatives de la condition 950°C-240MPa (Système revêtu d'un côté, nu de l'autre) .....	135
Figure 4-2 : Microstructure du substrat à 950°C-240MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) E.R.- $\varepsilon$ =0%, b) 41h- $\varepsilon$ =0,3%, c) 100h- $\varepsilon$ =1,8%, d) 240h- $\varepsilon$ =2,1% .....	137
Figure 4-3 : Faisceau de courbes de fluage représentatives de la condition de vieillissement 1050°C-140MPa (Système revêtu d'un côté, nu de l'autre) .....	138
Figure 4-4 : Microstructure du substrat à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h- $\varepsilon$ =0,5%, b) 240h- $\varepsilon$ =0,7% .....	138
Figure 4-5 : Coupe transverse (Plan L-TC) d'une macro-érouvette vieillie 240h à 1050°C sous 140MPa .....	139
Figure 4-6 : Microstructure des phases $\mu$ -TCP pour différents temps de maintien à 1050°C sous 140MPa (Plan L-TL) : a) 50h, b) 100h, c) 150h et d) 240h .....	140
Figure 4-7 : Densité de phases $\mu$ -TCP en fonction de leur taille (diamètre de Feret) pour différents temps de vieillissement sous contrainte (1050°C-140MPa) .....	141
Figure 4-8 : Microstructure $\gamma/\gamma'$ d'un MC2 vieilli 1100°C-1h : Micrographie MEB en électrons secondaires après attaque positive : a) Cœur de dendrite, b) Espace interdendritique .....	143
Figure 4-9 : Répartition de la taille des précipités $\gamma'$ à l'échelle dendritique après vieillissement (1100°C-1h sans contrainte : Plan TL-TC) .....	143
Figure 4-10 : Microstructure du substrat affecté par l'oxydation avec chargement mécanique (Plan L-TC) : a) 950°C-41h, b) 950°C-100h, c) 950°C-240h.....	145
Figure 4-11 : Microstructure du substrat affecté par l'oxydation avec chargement mécanique (Plan L-TC) : a) 1050°C-100h, b) 1100°C-140h.....	146
Figure 4-12 : Evolution de l'épaisseur de la zone de déplétion en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement dans l'air du laboratoire. ....	146
Figure 4-13: Microstructure du revêtement sans chargement mécanique (Plan L-TC): a) Etat de réception, b) 950°C-1h, c) 1050°C-1h, d) 1100°C-1h.....	150
Figure 4-14 : Microstructure du revêtement à 950°C-240MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 41h, b) 100h, c)150h, d) 240h.....	151
Figure 4-15 : Evolution des épaisseurs des strates de microstructures homogènes dans un revêtement NiCoCrAlYTa suite à au vieillissement du système complet à 950°C sous 240MPa .....	152
Figure 4-16 : Microstructure du revêtement après un maintien sans contrainte à 950°C durant 240h.....	154
Figure 4-17: Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans un revêtement NiCoCrAlYTa à 950°C sans contrainte appliquée sur système complet .....	154

Figure 4-18 : Microstructure du revêtement à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 240h .....	156
Figure 4-19 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans un revêtement NiCoCrAlYTa à 1050°C sous 140MPa .....	157
Figure 4-20 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 950°C-240MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 41h, b) 100h, c) 150h, d) 240h .....	160
Figure 4-21 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 950°C sous 240MPa .....	161
Figure 4-22 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 240h de vieillissement à 950°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (240MPa), b) Sans contrainte .....	161
Figure 4-23 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 950°C sans contrainte appliquée .....	162
Figure 4-24 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien, observée au MEB en électrons rétrodiffusés (Plan L-TC): a) 50h, b) 240h .....	163
Figure 4-25 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 240h .....	164
Figure 4-26 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1050°C sous 140MPa .....	165
Figure 4-27 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 240h de vieillissement à 1050°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (140MPa), b) Sans contrainte .....	166
Figure 4-28 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1050°C sans contrainte appliquée .....	166
Figure 4-29 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1100°C-100MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 300h .....	167
Figure 4-30 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1100°C sous 100MPa .....	168
Figure 4-31 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 100h de vieillissement à 1100°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (100MPa), b) Sans contrainte .....	169
Figure 4-32 : Progression de la zone de déplétion en $\gamma'$ liée à l'interdiffusion entre le MC2 et le MCrAlY ou à l'oxydation du MC2 nu .....	170
Tableau 4-1 : Mesures comparatives de déformation viscoplastique à haute et basse température .....	136
Tableau 4-2 : Résultats concernant la taille, la densité et l'orientation des précipités $\mu$ -TCP .....	141
Tableau 4-3 : Comparaison des compositions chimiques du revêtement de notre étude à celui de Raffaitin .....	153
Tableau 4-4 : Comparaison des constantes d'évolution des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion à 950°C .....	155
Tableau 4-5 : Comparaison des constantes d'évolution des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion à 1050°C .....	157

## Chapitre 5 : Evolutions microstructurales du système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa

Figure 5-1 : Observation en coupe transverse d'échantillons amincis : a) Revêtement NiCoCrAlYTa (32 $\mu\text{m}$ ), b) Substrat MC2 (20 $\mu\text{m}$ ) .....	176
Figure 5-2 : Observation au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface revêtement/substrat dans le plan L-TL: a) Vue macroscopique d'une partie de la zone utile, b) Zone de type revêtement, c) Zone de type $\gamma/\gamma'$ à croissance cellulaire, d) Zone interface marquée par l'alumine de sablage (particules noires).....	177
Figure 5-3 : Profils d'épaisseur normalisés pour une configuration donnée le long de la zone utile .....	178
Figure 5-4 : Variation d'épaisseur vraie et relative en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette.....	179
Figure 5-5: Mesure de la zone écrouie par essais de nanoindentation instrumentée sur deux types de matériaux : écrouissables (SS) et peu écrouissable (DP) .....	180
Figure 5-6 : Rupture mécanique d'éprouvettes en MC2 lors de l'amincissement (épaisseur de 17 $\mu\text{m}$ ) .....	181
Figure 5-7 : Tension de vapeur de différents éléments chimiques en fonction de la température.....	183
Figure 5-8 : Aspect de l'enceinte d'essai suite à la sublimation d'éléments d'alliage du MC2 : a) Essai 14h à 950°C, b) Essai 6h à 1050°C, c) Montage visant à quantifier et identifier la volatilisation .....	184
Figure 5-9 : Diagramme RX d'un échantillon oxydé sous air haute pureté (20h à 950°C, 1050°C, 1100°C et 1150°C) .....	186
Figure 5-10 : Zone affectée par l'oxydation selon l'atmosphère "inerte" employée dans l'enceinte : a) Essai sous argon haute pureté, b) Essai sous argon haute pureté "amélioré" .....	187
Figure 5-11 : Analyses Raman correspondant aux différents essais sous atmosphère contrôlée : a) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	188
Figure 5-12 : Effet de l'oxydation et de l'évaporation du MC2 sur la réponse en fluage à 950°C-240MPa : a) Contrainte vue par la zone porteuse, b) Coefficient d'impact sur la vitesse de fluage secondaire .....	188
Figure 5-13 : Essais de traction sur éprouvette Z.S. MC2 à l'état de réception. Observation de la macrostructure dendritique et de la microstructure $\gamma/\gamma'$ .....	189
Figure 5-14 : Propriétés mécaniques du MC2 à haute température : a) $R_{p0,2\%}$ , b) $R_m$ .....	190
Figure 5-15 : Macrostructure dendritique à l'échelle de l'éprouvette. Mise en valeur de l'effet composite D/ID à fibres courtes et longues .....	192
Figure 5-16 : Mise en évidence de la rugosité de l'éprouvette côté surface du système : a) Observation de la tranche polie de l'éprouvette, b) Observation de la surface tiltée sur une éprouvette rompue.....	193
Figure 5-17 : Traction évanescence comparée à la déformation réversible théorique obtenue par Boudot [190] .....	194
Figure 5-18 : Courbes de traction aux températures intermédiaires sur éprouvettes de NiCoCrAlYTa extraites sur systèmes complets.....	195

Figure 5-19 : Comportement mécanique du NiCoCrAlYTa à température intermédiaire et comparaison avec résultats existants (Rp0,2% et Rm) .....	197
Figure 5-20 : Faciès de rupture des éprouvettes de type Z.R. pour différentes températures d'essais.....	198
Figure 5-21 : Grandissement des faciès de rupture des éprouvettes de type Z.R. : a) 700°C, b) 950°C.....	198
Figure 5-22 : Cartographies de l'interface revêtement substrat suite à la préparation des éprouvettes de type Z.I. ....	199
Figure 5-23 : Courbes de traction à hautes températures sur éprouvettes de type zone d'interdiffusion extraites sur système complet MC2/NiCoCrAlYTa .....	200
Figure 5-24 : Comparaison entre le comportement mécanique à haute température du superalliage et celui de la zone affectée par l'interdiffusion.....	201
Figure 5-25 : Schématisation du système : MC2 + Z.I.....	201
Figure 5-26 : Mise en évidence du gradient de propriétés mécaniques du système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa .....	202
Figure 5-27 : Déformation de chacune des microstructures lors de la montée en température sous une précharge de 2N .....	203
Tableau 5-1 : Limite d'élasticité du MC2 en fonction de la température.....	193
Tableau 5-2 : Limite d'élasticité du MC2 et de la zone d'interdiffusion en regard du chargement mécanique représentatif d'un profil d'aube de turbines .....	202

## Annexe 1 : Diagramme d'Ellingham

Figure A1-1 : Diagramme d'Ellingham .....	213
---	-----

## Annexe 2 : Mise en évidence d'incompatibilités de déformation à haute température dans un superalliage monocristallin à base de nickel

Figure A2-1 : Répartition des dendrites mise en évidence au MEB en électrons rétrodiffusés : a) Observation normale à la sollicitation mécanique (TL-TC), b) Observation de la surface de l'échantillon (TL-L).....	216
Figure A2-2 : Distribution des éléments d'alliage à l'échelle de la dendrite (EPMA en % mass.) .....	217
Figure A2-3 : Microstructure $\gamma/\gamma'$ après un maintien d'1h à 1100°C sans contrainte : a) Cœur de dendrite, b) Région interdendritique. ....	218
Figure A2-4 : Essais de fluage à 1100°C-100MPa pour différentes épaisseurs de MC2 .....	219
Figure A2-5 : Observation des surfaces des échantillons de 170 $\mu\text{m}$ d'épaisseur présentant des vitesses de fluage secondaire différentes (Plan L-TL) .....	220

Figure A2-6 : Hétérogénéité de déformation observe sur un échantillon après fluage (microscope optique) .....	221
Figure A2-7 : Analyse en interférométrie optique .....	222
Figure A2-8 : Précipitation à l'échelle dendritique de phases TCP à la suite d'essais de fluage 1100°C-100MPa : a) Vue mésoscopique de la surface après 13h d'essais, b) Grandissement dans un bras secondaire de dendrite émergent en surface (13h), c) Coupe transverse d'une éprouvette après 35h d'essais .....	223

### **Annexe 3 : Effet de l'état métallurgique sur le comportement mécanique d'éprouvettes de traction minces**

Figure A3-1 : Dimensions des éprouvettes employées : a) Plan des éprouvettes après découpe laser et rectification des tranches, b) Ecart d'épaisseur par rapport à l'épaisseur moyenne le long de la zone utile.....	226
Figure A3-2 : Microstructure des différents lots de matières : a) Microstructure polycristalline à grains fins, b) A grains moyens, c) A grains grossiers.....	228
Figure A3-3 : Observation MET et clichés de diffraction des différents lots .....	228
Figure A3-4 : Distribution de la taille des grains suite aux différents traitements thermiques .....	229
Figure A3-5 : a) Courbes de traction « Contrainte vraie / Déformation plastique vraie » de référence pour les différents lots, b) Loi de Hall-Petch pour les différents états métallurgiques .....	230
Figure A3-6 : Courbes de traction contrainte vs. déformation pour différentes épaisseurs d'éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP .....	231
Figure A3-7 : Contraintes à différents niveaux de déformation plastique en fonction de l'épaisseur des éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP.....	231
Figure A3-8 : Contrainte maximale et allongement à rupture en fonction de l'épaisseur des éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP.....	232
Tableau A3-1 : Composition chimique de l'alliage 718 (% massique) .....	226
Tableau A3-2 : Traitements thermiques et caractéristiques métallurgiques pour les différents lots d'éprouvettes .....	227
Tableau A3-3 : Synthèse des transitions de comportement polycristal → multicristal pour chacune des grandeurs mécaniques.....	232

### **Annexe 4 : Caractérisation d'un échantillon en MC2 après un maintien sous vide à 950°C et estimation des répercussions sur la réponse en fluage**

Tableau A4-1: Comparaison des compositions chimiques obtenues en XPS par rapport à celle du métal de base .....	236
---	-----





## **Introduction :**

Un système à gradient de propriétés est un matériau hétérogène voire non homogène, présentant des propriétés mécaniques, physiques et/ou chimiques différentes suivant une ou plusieurs directions de ce système. Le gradient en question peut être issu des procédés de fabrication ou bien hérité de mécanismes de vieillissement. Un matériau revêtu, un alliage métallique oxydé ou encore une pièce traitée en surface sont des exemples de systèmes à gradient de propriétés. Ces systèmes se retrouvent dans de nombreuses applications industrielles, que le gradient de propriétés soit volontairement élaboré ou qu'il soit le fruit d'un vieillissement. Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier un système largement utilisé dans la fabrication des aubes de turbines à gaz aéronautiques, le système « superalliage revêtu ». Plus particulièrement, nous avons travaillé sur le système MC2 revêtu de NiCoCrAlYTa obtenu par co-déposition électrolytique. Ce système est employé par la société Turbomeca-SAFRAN.

L'amélioration de la durée de vie des aubes de turbines motive depuis de nombreuses années une dynamique de recherche impressionnante. Nos travaux de thèse s'inscrivent dans la thématique « Durée de vie des structures chaudes » portée par un projet fédérateur de recherche dénommé MAIA (Méthodes Avancées en Ingénierie méCAnique).

Les conditions de fonctionnement imposent aux aubes de turbines des sollicitations mécaniques, thermiques et environnementales particulièrement sévères. Pour répondre au cahier des charges techniques de cet élément de structure, de nombreuses innovations ont jalonné l'histoire. Les dernières en date concernent l'utilisation d'éléments chimiques (Re, Ru) qui améliorent nettement la tenue en fluage aux plus hautes températures d'utilisation. De plus, afin de limiter la corrosion de ces pièces, divers revêtements ont été développés. L'épaisseur de ces revêtements est bien entendue optimisée pour d'une part, répondre efficacement à la sollicitation de type corrosion et d'autre part, limiter la masse tournante qui pourrait pénaliser la tenue en fluage. La mise en œuvre de ce système suppose l'optimisation des traitements thermiques permettant d'optimiser l'accrochage du revêtement sans détériorer la fonction mécanique du substrat. Malgré toutes ces innovations, ces systèmes multicouches vieillissent en cours d'utilisation et leur tenue mécanique est affectée par le vieillissement du système.

Le procédé de dépôt et les traitements thermiques qui l'accompagnent, favorisent l'interdiffusion des différents éléments chimiques entre le revêtement et le substrat. Il en résulte une zone d'interdiffusion, qui affecte le comportement mécanique du substrat et/ou l'adhérence de la barrière thermique. En service, la microstructure des différentes zones (le superalliage, le revêtement et la zone d'interdiffusion) évolue du fait de l'action combinée des sollicitations mécaniques et thermiques. Ainsi, les gradients de propriétés qui avaient guidés le choix des matériaux et des procédés au moment de la mise en œuvre des systèmes se trouvent bouleversés par le vieillissement. La variation de la composition chimique du système dans les différentes zones, impacte directement les coefficients de dilatation, les propriétés mécaniques ou bien encore, les paramètres de maille des phases du système.



La modification des propriétés mécaniques d'un superalliage du fait de la présence d'un revêtement a été largement étudiée. Ces études ont eu pour but d'estimer l'épaisseur de superalliage qui doit être considérée, en première approche, comme non porteuse de la charge et ce, indépendamment de la taille et de la microstructure de la zone d'interdiffusion. Cependant, afin d'améliorer les modèles prédictifs de durée de vie, une étude visant à caractériser les propriétés locales de chaque zone, et plus particulièrement aux interfaces, s'est avérée indispensable. Pour caractériser les gradients de propriétés en respectant l'échelle des évolutions de microstructure, différents moyens de caractérisation des propriétés mécaniques et physiques locales sont exploitables à la température ambiante. Cependant, pour ce qui concerne l'étude de ces mêmes propriétés à haute température, d'autres outils se doivent d'être développés. Un des objectifs de notre étude était de caractériser à l'échelle locale les propriétés mécaniques en traction et en fluage ainsi que la dilatabilité des différentes zones constitutives des systèmes neufs et vieillies. Les outils de caractérisation comme la base de données relative à chacune des strates composant le système n'étaient pas disponibles jusqu'à ce jour. Cette étape étant franchie, une reconstruction couche par couche du système deviendrait envisageable au même titre que la modélisation du comportement thermomécanique de ces systèmes intégrant des lois de comportement locales identifiées sur chaque strate composant le système.

Dans le chapitre 1, nous présentons tout d'abord différentes catégories de matériaux à gradient de propriétés. Nous avons également dressé un état de l'art des techniques expérimentales actuelles permettant de caractériser les propriétés locales d'un système à gradient de propriétés. Cette revue des connaissances est indispensable pour le positionnement des bancs d'essais développés dans le cadre de cette étude par rapport à ceux déjà existants.

Le chapitre 2 introduit le système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa utilisé. Cette étude bibliographique met en avant l'effet des procédés d'élaboration sur la microstructure des différents matériaux constitutifs du système. Notre attention s'est aussi portée sur l'évolution de la microstructure de ces matériaux exposés à des conditions de sollicitation représentatives de celles rencontrées lors du fonctionnement. Cette revue nous a permis de rassembler les données disponibles dans la bibliographie concernant les propriétés mécaniques (traction et fluage) et physiques (dilatométrie) intrinsèques à chaque couche constituant le gradient de propriété. Cette collecte sera utilisée en tant que base de comparaison vis-à-vis des résultats obtenus sur éprouvettes ultraminces.

L'analyse microstructurale et chimique du système MC2/NiCoCrAlYTa est détaillée dans la première partie du chapitre 3. Dans une deuxième partie, les techniques expérimentales développées et mises au point dans ce travail sont présentées. Le détail de la procédure d'abrasion et du développement des bancs d'essais constitue la majeure partie de cette section. Leur exploitation permet de quantifier couche par couche le gradient de propriétés physiques et mécaniques existant dans un tel système. Les techniques de vieillissement des systèmes et de caractérisations annexes complètent ce chapitre à dominante expérimentale.

Dans le chapitre 4, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur le vieillissement du système en conditions similaires à celles d'une aube de turbines en service. Une étude quantitative de la croissance des différentes zones affectées est présentée. Nous mettons en avant l'effet du chargement mécanique sur les évolutions microstructurales des différentes couches.

L'objet du chapitre 5 est de fournir une base de données, encore inexistante à ce jour, relative aux propriétés mécaniques et physiques à différentes températures, intrinsèques des différentes couches constitutives de ce gradient de microstructure. Les résultats obtenus sont confrontés aux caractéristiques relevées dans la littérature pour le superalliage et le revêtement.

Enfin, nous apportons des conclusions à cette étude, quant au domaine d'application et à la pertinence des techniques expérimentales mises en œuvre pour décrire le comportement de volume de matériaux à partir de produits minces. Parmi les avancées significatives on peut citer la possibilité de mesurer les propriétés à haute température. Nous proposons in fine plusieurs perspectives d'études aussi bien sur le système étudié que sur la transposition de la technique expérimentale à d'autres systèmes voire même à d'autres thématiques de recherche.



# **Chapitre 1: Matériaux à gradient de microstructure et/ou de propriétés**

<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>1. Exemples de systèmes à gradient de propriétés .....</b>	<b>7</b>
1.1. Matériaux à gradient de propriétés avec gradient de microstructure .....	8
1.2. Matériaux à gradient de propriétés sans gradient de microstructure .....	10
1.3. Système stationnaire.....	11
1.4. Système non stationnaire.....	11
<b>2. Moyens de caractérisations mécaniques locaux.....</b>	<b>12</b>
2.1. Reconstitution microstructurale .....	13
2.2. Essais de cisaillement .....	13
2.3. Essais de compression.....	14
2.4. Essais de dureté .....	14
2.5. Essais de flexion ou résonance .....	15
2.6. Essais de traction .....	16
<b>3. De la caractérisation de produits minces aux propriétés de volume .....</b>	<b>20</b>
3.1. Effet Hall-Petch : Surface libre, interface et transition d'échelle .....	20
3.1.a ) Taille de grains.....	20
3.1.b ) Surface et interface : conditions limites.....	21
3.1.b.i ) Surface libre .....	21
3.1.b.ii ) Transition d'échelles dans un polycristal avec surface libre.....	22
3.1.b.iii ) Interface et répercussions sur la réponse mécanique .....	23
3.2. Matériaux nanostructurés : Hall-Petch remis en question .....	23
3.2.a ) Un adoucissement pour des grains nanométriques : Hall-Petch inverse .....	23
3.2.b ) Un renforcement extrême : trop petit pour être plastique ? .....	24
3.3. Propriétés de volumes et produits ultraminces.....	25
3.3.a ) Un effet statistique .....	25
3.3.b ) Un effet cinétique.....	26
3.4. Un ratio surface/volume important .....	26
3.5. Dégradations surfaciques : Oxydation à haute température.....	27
3.5.a ) Conséquences mécaniques liées à l'oxydation.....	27
3.5.a.i ) Croissance anionique : récession métallique .....	28
3.5.a.ii ) Croissance cationique : injection de lacunes et cavités .....	28
3.5.a.iii ) Adhérence de la couche d'oxyde et reprise d'effort.....	30
3.5.b ) Conséquences mécaniques liées à la sublimation .....	30
3.6. Effets paroi mince sur les propriétés viscoplastiques .....	30
<b>4. La modélisation au recours des matériaux à gradient de propriétés.....</b>	<b>32</b>
4.1. Composition chimique et gradient de microstructure .....	32
4.2. De la microstructure aux propriétés mécaniques .....	33
4.2.a ) Lois de mélange .....	33
4.2.b ) Modélisation numérique.....	34
4.3. Modélisation d'un matériau ou système à gradient de propriétés.....	34
4.3.a ) La modélisation du comportement du système en service.....	34
4.3.b ) La modélisation de l'intégrité du système .....	34



## **Introduction**

Ce premier chapitre a pour objectif de situer le contexte technique et scientifique de cette étude. Cette dernière dépasse l'analyse spécifique du système étudié, à savoir un superalliage monocristallin à base de nickel revêtu d'un co-dépôt MCrAlY. Ce système servira de support. En effet, bien d'autres systèmes auraient pu constituer le support de cette étude. Un état de l'art de différents systèmes à gradient de propriétés sera présenté.

Les matériaux à gradient de propriétés sont prisés dans de nombreux domaines industriels du fait de leurs fonctionnalités cumulées. Certains matériaux sont soumis à des conditions environnementales sévères qui peuvent conduire à des dégradations surfaciques (atmosphère, température, tribologie, etc.). Ces conditions environnementales génèrent des modifications progressives des propriétés du matériau de base (électroniques, magnétiques, thermiques, mécaniques). C'est pourquoi, les modèles de comportement des matériaux et de durabilité des structures requièrent une quantification des propriétés mécaniques locales. Dans le cadre de cette thèse, ces analyses locales seront réalisées grâce à des essais de traction et de fluage uniaxiaux. La légitimité de ce choix fera l'objet de discussion suite à une revue de différentes techniques d'analyses mécaniques locales existantes.

## **1. Exemples de systèmes à gradient de propriétés**

Un matériau à gradient de propriétés est caractérisé par l'évolution continue ou discontinue d'une propriété physique du matériau dans une direction de l'espace. Cette variation de comportement est induite par une modification de composition chimique, de microstructure (taille et morphologie de grains, fraction volumique et morphologie de phases), d'architecture et/ou de l'état de contraintes résiduelles. Les propriétés qui sont souvent mesurées sont les grandeurs électriques, thermiques (coefficient d'expansion thermique, pouvoir isolant, etc.), magnétiques et mécaniques. Les systèmes à gradient de propriétés peuvent être souhaités, en vue d'améliorer certaines propriétés d'un substrat par exemple (FGM : Functionally Graded Materials), ou être subis, lors d'une dégradation surfacique en service (oxydation/corrosion, écrouissage, érosion tribologique, etc.). Les systèmes à gradient de propriétés sont nombreux et touchent des domaines d'applications divers et variés.

Un exemple courant d'un système à gradient de propriétés est un matériau revêtu. Par extension, il peut s'agir de systèmes multicouches ou de systèmes à revêtements superposés. L'idée de systèmes multicouches est d'ailleurs celle que nous souhaitons considérer dans notre étude. En effet, un système à gradient de propriétés peut être discrétisé en différentes strates avec des propriétés propres à chacune d'entre elles. Tester indépendamment ces strates devrait permettre de reconstituer ce «millefeuille» microstructural avec son gradient de propriétés.

Le fait d'attribuer à un système à gradient de propriétés, une hétérogénéité de microstructure semble évident mais non nécessaire. Un gradient de propriétés n'est pas obligatoirement la manifestation d'une variation microstructurale. De plus, les systèmes à gradient de propriétés peuvent dans certains cas évoluer dans le temps. C'est pourquoi nous scinderons les systèmes à gradient de propriétés, en différentes familles:

- ceux à microstructure hétérogène ;
- ceux à microstructure homogène ;
- ceux stationnaires ;
- ceux non stationnaires.

De nombreux exemples peuvent illustrer chacune des familles et sont autant de systèmes qui auraient pu être des supports pour cette étude. L'objectif n'est pas ici d'énumérer tous les systèmes à gradient de propriétés, mais de montrer des cas courants dans des applications industrielles et aussi de présenter les concepts qui sont utilisés pour les décrire et les étudier dans la bibliographie.

### 1.1. Matériaux à gradient de propriétés avec gradient de microstructure

Cette catégorie de systèmes est la plus intuitive. La corrélation entre microstructure et propriétés mécaniques est une base dans l'étude du comportement des matériaux. Dans cette famille, nous retrouvons aussi bien les systèmes revêtus (par dépôts ou par diffusion), que les systèmes à gradients de taille de grains ou de phases.

- **Les systèmes revêtus.** Les revêtements sont couramment utilisés dans l'industrie de manière à protéger le substrat contre diverses agressions environnementales (oxydation/corrosion, érosion tribologique) ou encore à abaisser la température d'une pièce chaude (les systèmes barrière thermique). Suivant le type de revêtement et d'application, celui-ci peut interdiffuser ou non avec le substrat et donc générer respectivement un gradient progressif ou abrupt de propriétés. La Figure 1-1.a) met en évidence le système étudié dans le cadre de cette thèse : un revêtement NiCoCrAlYTa déposé par co-dépôt électrolytique sur un superalliage monocristallin à base de nickel (MC2) [1]. La Figure 1-1.b) révèle un autre type de système à gradient de propriétés largement utilisé dans l'industrie aéronautique, les systèmes barrière thermique [2]. Ce système est constitué d'une sous-couche (aluminure de Ni, par exemple) utilisée vis-à-vis de la protection contre l'oxydation/corrosion à haute température mais aussi pour l'adhésion de l'isolant thermique (zircone yttrée). Autres exemples de systèmes revêtus, les revêtements abrasables jouent le rôle de segments d'étanchéité dans les moteurs de manière à augmenter leur rendement. Une zone affectée par soudage ou brasage constitue également un gradient de propriétés courant.

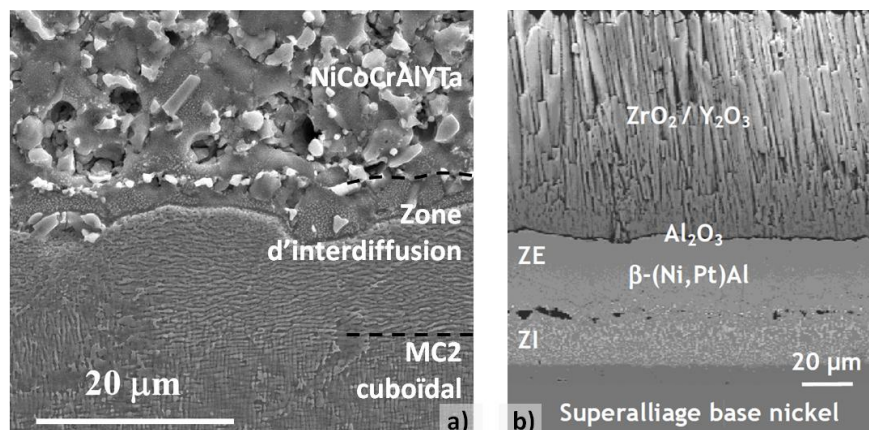
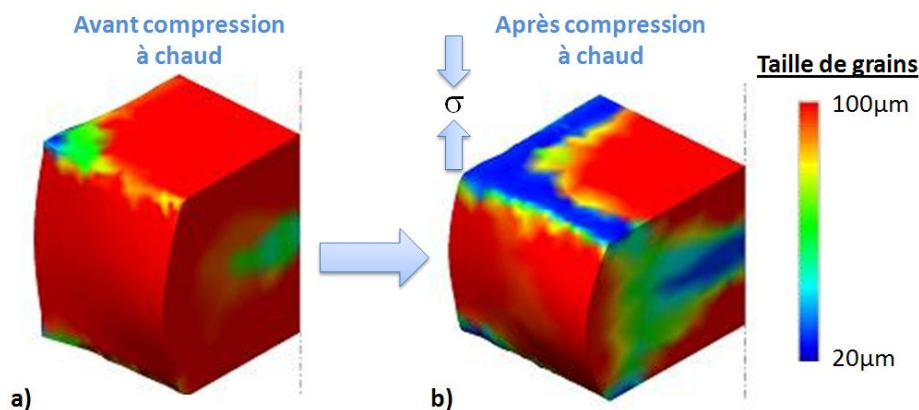


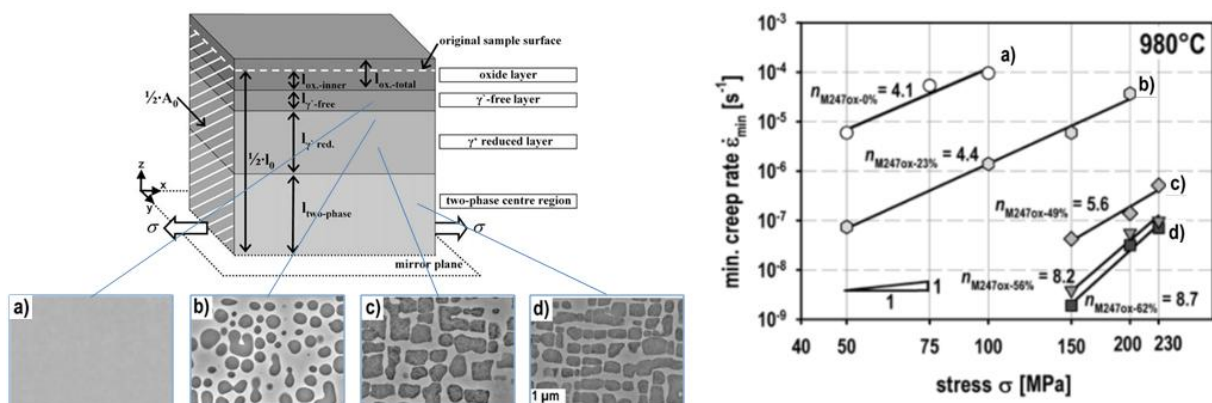
Figure 1-1: Microstructures de matériaux revêtus: a) Revêtement NiCoCrAlYTa déposé sur MC2 [1], b) Système barrière thermique [2]

- **Les matériaux à gradient de taille de grains.** La taille et la morphologie des grains d'un matériau est tributaire du traitement thermomécanique induit lors du procédé de mise en forme. Le laminage, le forgeage ou le matriçage génèrent des champs de déformation et des champs thermiques hétérogènes à l'échelle de la pièce. Des différences de comportement sont souvent constatées entre peau et cœur d'une pièce finie. Le fibrage métallurgique est une marque de l'écoulement de matière lors du procédé de mise en forme, et des variétés microstructurales. Du fait des phénomènes de recristallisation statique et dynamique, le forgeage peut conférer des tailles de grains, voire même une microstructure intragranulaire différente selon leur localisation sur la pièce. La Figure 1-2 représente le résultat d'une simulation de compression à haute température sur un Inconel 718 réalisée sous Forge QForm [3].



**Figure 1-2 : Simulation Forge d'un traitement thermomécanique sur un alliage 718 :**  
a) Croissance de grains lors du maintien en température de la billette,  
b) Recristallisation dynamique après déformation [3]

- **Les matériaux à gradient de phases.** Dans le cas des superalliages monocristallins à base de nickel, la microstructure cuboïdale  $\gamma/\gamma'$  est représentative de son état à réception. L'oxydation de ces matériaux aluminos-formeurs à des températures supérieures à 950°C consomme l'aluminium de l'alliage. Ceci engendre une zone de déplétion en précipités  $\gamma'$ , riches en aluminium, et parfois une évolution progressive de la fraction volumique de précipité  $\gamma'$  jusqu'au cœur du substrat [4, 5]. Bensch a étudié ce gradient de microstructure et de propriétés (Figure 1-3). Le détail de cette étude se trouve dans la partie 2.1..



**Figure 1-3 : Gradient de phases  $\gamma/\gamma'$  lié à l'oxydation d'un superalliage monocristallin M247LC 100h à 980°C et gradient de comportement en fluage associé [4, 5]**



## 1.2. Matériaux à gradient de propriétés sans gradient de microstructure

Comme énoncé précédemment, un système à gradient de propriétés n'est pas forcément marqué par des différences de microstructure. Bien entendu, une modification locale de comportement est forcément attribuée à un paramètre changeant (composition chimique, densité de dislocations, etc.). Peut-on pour autant parler de modification de l'état microstructurale? Différents exemples permettent d'illustrer cette catégorie de matériaux :

- **Les matériaux écrouis par élaboration ou traitement de surface.** Prenons un exemple très simple, celui d'une poutre déformée en flexion dans le domaine plastique. Suite à cette déformation, la microstructure n'a pas fondamentalement changée dans l'épaisseur de l'éprouvette. Cependant, des différences de comportement (mécanique, en corrosion, en diffusion) sont notables entre régions de peau (côté concave et convexe) et de cœur. De même, les traitements de surfaces, tels que le sablage, le surfaçage ou la rectification d'une pièce induisent un état de compression en surface dont le champ de contrainte est complexe.
- **Les alliages à gradients de composition chimique.** Même si elle n'entraîne pas de transformation de phase, une variation de composition chimique peut provoquer une variation de propriétés. Par exemple, le pouvoir renforçant d'un élément en solution solide peut être impacté par la variation de composition chimique. Ce genre de systèmes peut être obtenu par diverses voies, que ce soit par traitement de diffusion, par dégradation en service (oxydation/ corrosion/ irradiation), par une élaboration induisant des ségrégations chimiques. Brucelle [6] a noté un écart de comportement mécanique sur un plat d'alliage 718 attribué à un gradient de composition chimique (Figure 1-4). Un gradient de microstructure sur un grain a été confirmé par observations MET en coupe transverse. Le grain de peau est marqué par des cellules de dislocations, signe d'une forte déformation.
- Prenons également l'exemple de l'oxydation du zirconium et du titane. La solubilité de l'oxygène dans ces métaux est suffisamment importante pour donner un caractère ionique à une liaison initialement métallique, fragilisant ainsi la surface.

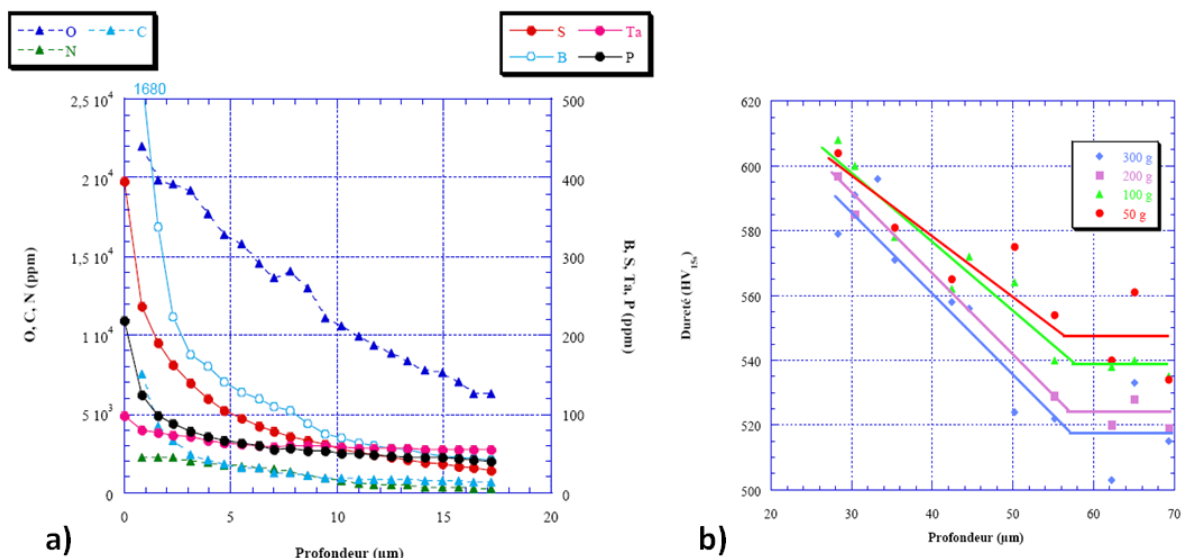


Figure 1-4 : Gradient de propriétés mécaniques observé sur un plat laminé d'alliage 718 [6] :  
a) Profil chimique (analyses GDMS), b) Gradient de propriétés mécaniques (micro-indentations)

### 1.3. Système stationnaire

Un système stationnaire est un système dont la microstructure n'évolue pas dans le temps. L'intégrité du système n'est pas pour autant garantie dans le temps. Ceci implique juste le caractère inerte du dépôt vis-à-vis du substrat. Un exemple concret peut être un revêtement céramique ou téflon servant de lubrifiant solide sur les poêles de cuisson.

### 1.4. Système non stationnaire

Les matériaux ayant subi des dégradations surfaciques (oxydation/corrosion) sont de bons exemples de systèmes non stationnaires. En effet, ces phénomènes endommageants continuent régulièrement jusqu'à la ruine du système. L'interdiffusion d'un revêtement avec le matériau sur lequel il est déposé illustre également ce genre de problématique. Les propriétés et le gradient de propriétés vont donc évoluer dans le temps.

#### Synthèse

*Les systèmes à gradient de propriétés sont nombreux et touchent divers secteurs industriels. Un gradient de propriétés mécaniques n'est pas nécessairement lié à un gradient de microstructure. Les modifications peuvent être en deçà des échelles microstructurales quotidiennement prises en compte dans l'industrie.*

*Souvent, les propriétés de surfaces d'une pièce sont déterminantes quant à sa durée de vie (initiation de fissures en sollicitations mécaniques, oxydation/corrosion, etc.). Les traitements de surface, les revêtements protecteurs sont des solutions à ce problème. Cependant, elles influencent localement les propriétés du matériau massif et peuvent parfois évoluer avec le temps. La modélisation de cette modification localisée de comportement requiert une base de données nouvelle. Pour ce faire, l'emploi et le développement d'outils de caractérisation adaptés sont nécessaires.*

## **2. Moyens de caractérisations mécaniques locales actuels**

La modélisation du comportement de pièces en service et la prévision de leur durée de vie requièrent des bases de données de plus en plus précises. L'identification des lois de comportement de chacune des strates d'un système à gradient de propriétés suscite un intérêt grandissant pour optimiser ces simulations numériques. Pour ce faire, le développement et l'emploi de techniques de caractérisations mécaniques locales sont nécessaires. Les essais mécaniques sur filaments (« whiskers ») ont permis le développement d'outils de caractérisation adaptés, et ce pour différentes températures et sous atmosphère contrôlée [7, 8]. Les microsystèmes électromécaniques et de la micro-opto-électronique ont connu un essor considérable dans les années 80. Ils ont fait grandement avancer les outils et les techniques dédiés à la quantification des propriétés mécaniques de pièces aux dimensions micrométriques [9]. L'originalité et le niveau technologique de ces caractérisations sont dignes des enjeux visés. Des essais de traction sur micro-éprouvettes, de flexion sur micro-poutres, de nano-indentation, de compression sur micropiliers, de vibration acoustique sur lame, etc. ont été mis en place. De plus, la délicatesse de ces échantillons requiert une préparation adaptée. L'emploi de l'amincissement ionique (FIB : « Focused Ion Beam ») [10-13], de techniques lithographiques [14-16], d'abrasion ionique [17, 18] ou d'emboutissage électrochimique (EDM : Electric Discharge Machine) couplé au polissage tripode [19-21] témoignent des efforts réalisés. Néanmoins, les sollicitations thermomécaniques de ces microsystèmes sont loin de celles subies par une aube de turbines ou bien d'autres applications à haute température. Certains bancs d'essais ont été adaptés ([19] adapté de [14]) ou spécialement conçus [22-25] dans le but de répondre à cette nouvelle problématique à haute température.

Cette étude a pour but de fournir les lois de comportement représentatives du volume de la strate considérée via des essais mécaniques sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique. L'objectif ne se limite pas à réaliser un essai mécanique à haute température sur échantillon ultramince. Au-delà de ce résultat, il s'agit de valider la représentativité des résultats obtenus. Pour cela, il faut limiter et maîtriser les effets de surface (oxydation notamment) pour des géométries d'éprouvettes ayant un rapport surface/volume compris entre 10 et 100 mm<sup>-1</sup>, et ce pour des essais relativement long (fluage).

De nombreux essais ont déjà été réalisés sur éprouvettes dites « parois minces » sur matériaux semblables au superalliage étudié [5, 24, 26-36]. Ces essais ont été effectués sur des épaisseurs d'éprouvettes comparables, voire plus élevées, que celles de notre étude. Ces essais, exécutés sous atmosphère oxydante, n'avaient pas la même vocation. Le but était de constater et d'amplifier l'effet délétère de l'oxydation sur la réponse mécanique des superallages. Réduire l'épaisseur initiale de l'éprouvette revient dans ce cas à donner plus d'importance à la zone non porteuse dépourvue de précipités  $\gamma'$  mais également à une concentration en lacunes plus importantes du fait de l'injection de lacunes liées à l'oxydation cationique [37]. Souhaitant nous affranchir de ces endommagements surfaciques, ces travaux sur « parois minces » présentent un but opposé au notre. C'est pourquoi nous occulterons ces articles dans cette partie et les présenteront dans le chapitre suivant.

## 2.1. Reconstitution microstructurale

Du fait de l'oxydation à haute température, les pièces en superalliage monocristallin à base de nickel ont une microstructure qui évolue dans le temps. Une zone de déplétion en phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al durcissante est constatée en surface. Il peut s'en suivre une variation continue de la fraction volumique de cette phase jusqu'à atteindre le taux de phase à cœur. Cette proportion de phase à cœur peut également être affectée et ne pas être représentatif à celle d'équilibre si le produit est suffisamment mince. Bensch [5] a identifié le gradient de composition chimique et de microstructure qui découle de cette dégradation surfacique (Figure 1-3.a)). Il a par la suite élaboré cinq nuances d'alliages dont les compositions chimiques sont représentatives du gradient de composition chimique de la zone affectée par l'oxydation. Un traitement thermique standard a été effectué sur les barreaux. La microstructure de chacune des nuances est présentée sur la Figure 1-3.a). Bien que le pourcentage volumique de précipités des différentes nuances modèles soit en accord avec celui noté le long du gradient de microstructure, la taille et la morphologie des précipités diffèrent. Cependant, ces paramètres microstructuraux ont un impact sur la réponse en fluage des superallages monocristallins [38, 39]. De plus, cette technique ne prend pas en compte l'injection éventuelle de lacunes liée à la formation de la couche d'oxyde [40]. Des essais de fluage ont été menés sur éprouvettes conventionnelles de manière à quantifier le gradient de propriétés en fluage qui en découle (Figure 1-3.b)). Bensch met bien en évidence un gradient de propriétés. Néanmoins celui-ci peut être masqué par les arguments précédemment avancés (taille et morphologies de précipités, injection de lacunes).

## 2.2. Essais de cisaillement

Majerus [22] a développé dans le cadre de sa thèse des essais de cisaillement à haute température pour estimer le comportement mécanique de la couche de liaison sur un système barrière thermique complet. L'échantillon est posé sur une gorge. Seule la barrière thermique est en appui sur la gorge. Un poinçon impose une force maîtrisée sur le substrat. Ainsi, la sous-couche est sollicitée en cisaillement. Le principe et les échantillons employés sont illustrés respectivement sur les Figure 1-5.a) et Figure 1-5.b). Cette technique teste un système complet et ne permet pas de discrétiser le gradient de propriétés. Les essais sont relativement faciles à mettre en œuvre. Les dimensions des échantillons permettent une manipulation pratique.

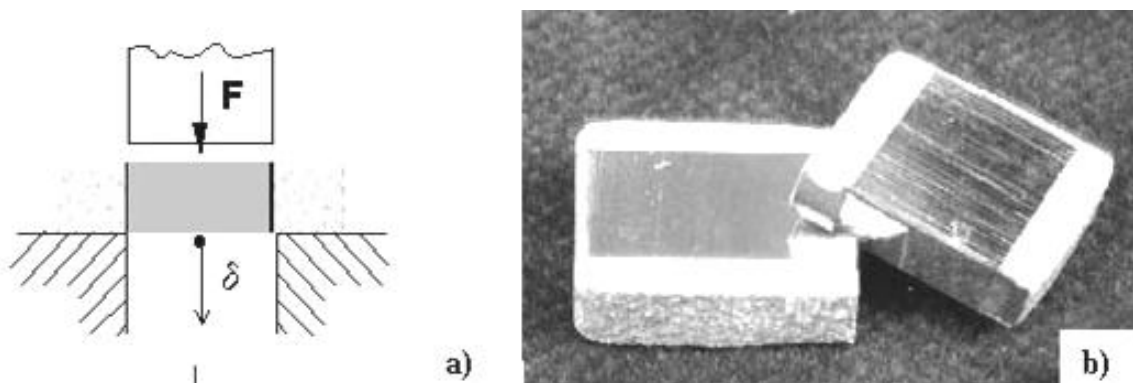


Figure 1-5 : Essai de cisaillement à haute température : a) Principe, b) Echantillon [22]

### 2.3. Essais de compression

Le FIB permet des usinages avec une précision inégalée à ce jour (<5nm de taille de sonde). La manufacture de micropiliers (Figure 1-6.a)) via cet outil a été très utile dans le monde conjoint des mécaniciens et des métallurgistes. La quantification de l'effet de taille des échantillons en fonction des microstructures étudiées ainsi que la détermination de la transition élastoplastique ont fait l'objet de nombreuses études [12, 41-43]. Cette technique permet de se positionner avec une grande résolution spatiale vis-à-vis de la microstructure. Il est par exemple possible de solliciter un grain dans un polycristal, d'isoler une dendrite ou un espace interdendritique dans un superalliage monocristallin (Figure 1-6.b) [17]). Un nano-indenteur à pointe plate permet l'application de la charge. L'utilisation d'un micro-indenteur instrumenté haute température permet la réalisation d'essais de compression à différentes températures sur des micropiliers [44]. Schaeffer travaille actuellement sur l'emploi de cette méthode pour la caractérisation de revêtements durs (Projet CORDIS Septembre 2011 à mars 2013 [45]). La préparation de ce type d'échantillons et la réalisation des essais nécessitent un FIB et un micro-indenteur à haute température, deux appareils à haute valeur technologique. De plus, l'usure de l'indenteur à très haute température est néfaste pour les mesures ; ce qui rend le procédé relativement coûteux. Les volumes sollicités sont relativement faibles, trop faibles vis-à-vis de certaines échelles microstructurales (taille de phases, de grains, de particules, de pores, etc.). La caractérisation d'un comportement macroscopique sur une microstructure « grossière » est donc difficile. De plus, les effets d'environnement sont d'autant plus marqués que le produit est mince. C'est pourquoi, effectuer des essais mécaniques sur des échantillons sensibles à l'environnement et avec de telles dimensions peut s'avérer délicat à mettre en œuvre.

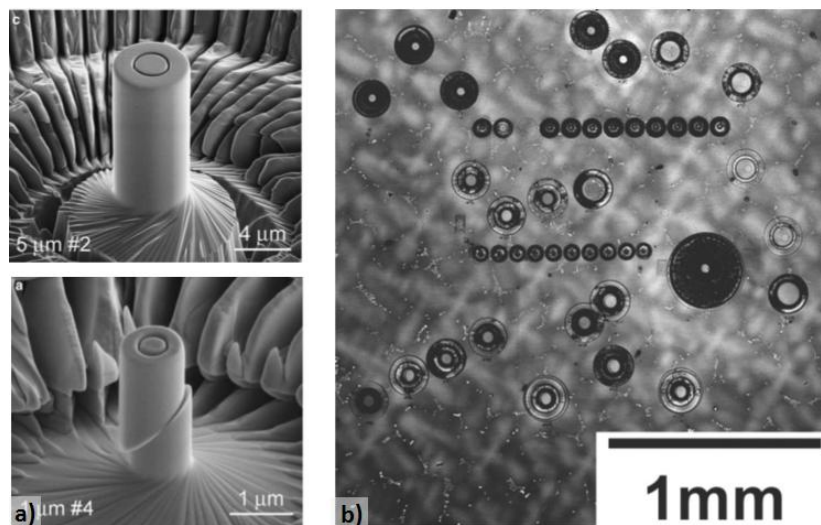


Figure 1-6 : Micropiliers pour compression : a) Imagerie avant et après compression [42],  
b) Positionnement de micropiliers par rapport au motif dendritique [17]

### 2.4. Essais de dureté

Un micro-indenteur est un outil couramment utilisé dans le monde des métallurgistes, notamment pour quantifier des gradients de propriétés mécaniques à température ambiante (Figure 1-4.b) [6]). L'emploi de nano ou micro-duromètre instrumenté permet d'extraire plus d'informations mécaniques à l'aide de la courbe déplacement force. Durst [46] a par exemple étudié la différence de comportement mécanique entre un précipité  $\gamma'$  et la matrice  $\gamma$  qui l'entoure pour différentes nuances de

superalliages. Ceci a permis de mettre en évidence le renforcement en solution solide par l'addition de rhénium. Arnoux et Milhet [47, 48] ont mesuré la différence de comportement mécanique entre dendrite et interdendrite à température ambiante. Rico a fait état du gradient de propriétés existant à température ambiante sur un système barrière thermique [49].

Deux micro-indenteurs ont été développés à l'ONERA par Passilly [23, 50] dans le but de mesurer ce gradient de propriétés dans les systèmes barrière thermique. La conception de ces appareillages a pris en compte les effets environnementaux (enceinte ultra vide (UHV : Ultra High Vacuum)). Le premier appareil permettait des mesures jusqu'à des températures inférieures à 1000°C. L'amélioration de ce modèle permet d'atteindre actuellement des températures proches de 1200°C [23, 50]. Villemiane [2] a pu utiliser cet appareil dans le cadre de sa thèse pour identifier le comportement mécanique de différentes sous-couches de systèmes barrière thermique. Les problèmes d'usure de l'indenteur en température et de mesure très localisée peuvent poser problèmes quant à la détermination des propriétés globales d'une strate multiphasée.

### 2.5. Essais de flexion ou résonance

Les techniques d'usinage précédemment décrites permettent également la réalisation de micro-poutres de différentes géométries (section carrée ou rectangulaire [10], section ronde ou encore un cantilever en V évidé [13] ou plein [15]) ou de lames. Différents essais mécaniques peuvent être réalisés sur ces échantillons, à savoir :

- Des essais de flexion 1 point / 2 encastresments ([51] et Figure 1-7.a) [52]) ou 2 points / 2 encastresments sur lame [52]. Des essais de flexion 3 ou 4 points conventionnels sur lames. L'application de la force s'exerce soit par un nano-indenteur instrumenté [51], soit par une ligne de micro-traction modifiée motorisée par un actionneur piézoélectrique [52]. Le profil en z peut être mesuré par interférométrie optique [51] ou par corrélation d'images [52] (en plus du déplacement de l'actionneur).
- Des essais de flexion (Figure 1-7.b) [10]) par l'application d'une force via un nano-indenteur [10, 13, 15, 53, 54].
- Des essais de flexions par résonance d'un cantilever AFM [55].
- Des essais de résonance [13, 56].

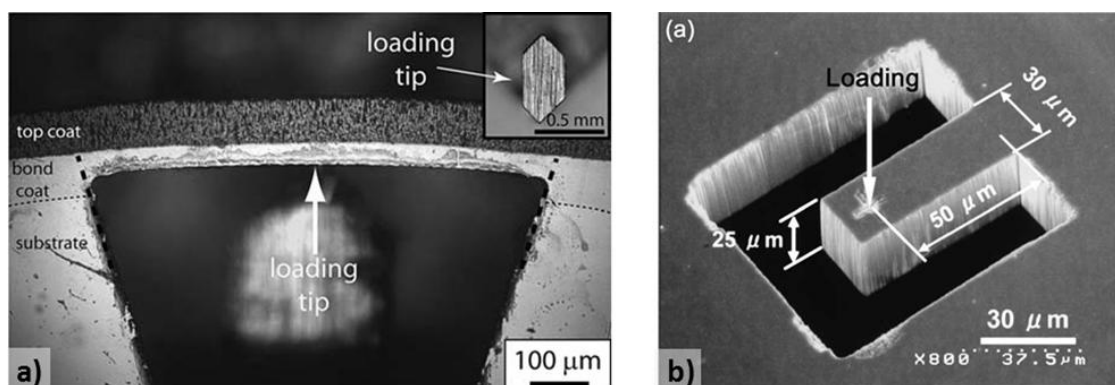


Figure 1-7 : Essais de flexion sur micro-poutres :

- a) Essais de flexion 1 point / 2 encastresments sur barrière thermique et couche de liaison [52],  
 b) Essai de flexion sur une micro-poutre usinée au FIB [10]

Eskner [57] a réalisé des essais de flexion à haute température sur des pastilles d'un revêtement aluminure de diffusion. Il avait pour but de déterminer ses propriétés mécaniques ainsi que sa température de transition ductile-fragile. Les essais ont été réalisés jusqu'à 860°C dans une atmosphère non mentionnée.

Le champ de contraintes d'un essai de flexion est plus complexe que pour un essai de traction uniaxiale. Si le matériau considéré présente un gradient de comportement dans l'épaisseur, la grandeur mesurée est dépendante du sens de l'échantillon.

## 2.6. Essais de traction

La caractérisation de fils et filaments issus de l'industrie du filage et tréfilage peut être considérée comme des essais de traction avant-gardistes sur micro-sections [7-8]. Les premières identifications ont mis en évidence certains effets d'échelles relatifs à la réduction de section des fils que nous traiterons plus loin (partie 3.3.b). Brenner a conçu un banc d'essai sous atmosphère contrôlée en température dont l'application de la force est réalisée à l'aide d'un solénoïde amorti par effet ballast (Figure 1-8.a) [8]).

Suite à cette période, l'engouement pour les microsystemes a fortement contribué au développement d'essais de traction uniaxiale sur micro-éprouvettes. Sharpe a mis au point un banc d'essai mécanique initialement prévu pour la traction de micro-éprouvettes en polysilicone (Figure 1-8.b) [14]). Le déplacement du mors mobile est appliqué par un actionneur piézoélectrique. La mesure dimensionnelle est réalisée localement par interférométrie laser (ISDG : Interferometric *Strain/* Displacement. Gage) sur deux marqueurs (Indents ou dépôt de lignes d'or espacés de 300  $\mu\text{m}$ ) [14] ou macroscopiquement par corrélation d'images [58]. Ce banc d'essais a permis l'étude de divers matériaux à température ambiante [14, 58-66]. La géométrie dernièrement employée est de type Dog-bone (Figure 1-9.a)).

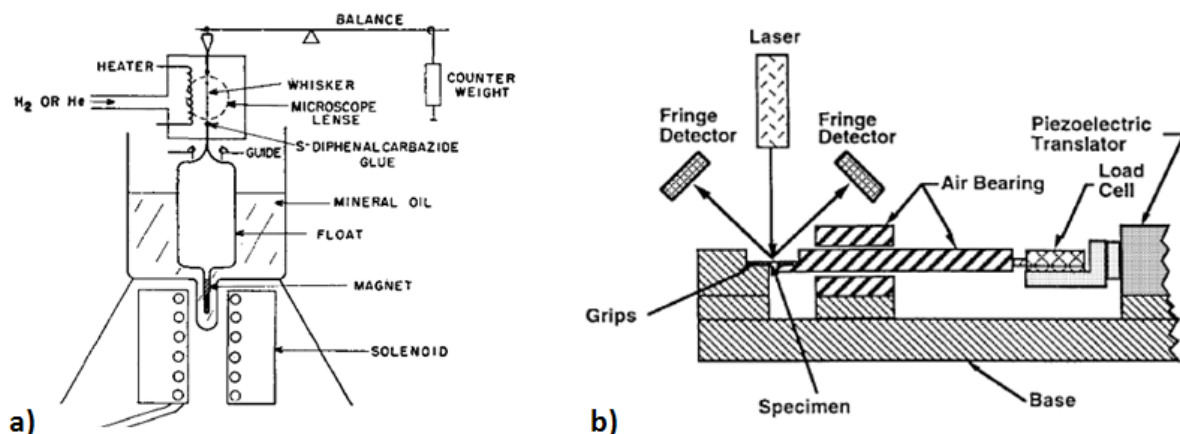


Figure 1-8 : Banc d'essai de traction sur micro-éprouvettes : a) Essais sur filaments [8], b) Essais sur micro-éprouvettes plates ou Dog-bone [14]

D'autres essais de traction originaux ont été réalisés à température ambiante :

- Matériau déposé (Cu) sur une éprouvette-substrat en polyimide (Figure 1-9.b) [67]).
- Eprouttes plates dont la zone utile a été rectifiée à l'aide d'une méthode douce dédiée au cuvetage (Figure 1-9.c) [6]).



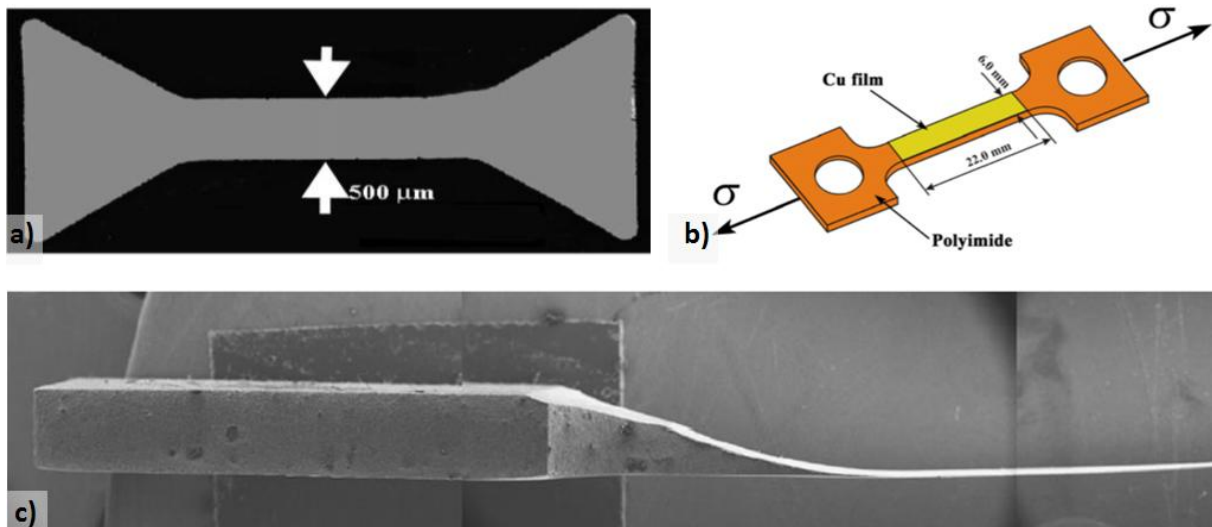


Figure 1-9 : Différentes géométries d'éprouvettes de traction :  
a) Epreuves de type Dog-bone [68], b) Dépôt sur éprouvette substrat en polyimide [67],  
c) Epreuve cuvetée à 50 µm d'épaisseur [6]

- Essais in-situ au MEB [69-71], au MET, au FIB [69, 72]. Certaines platines incluent un micro capteur de force usinée par lithographie ou au FIB [69, 71]. Gravier [16] a utilisé comme actionneur mécanique la contrainte résiduelle d'un dépôt. L'ablation du substrat par voie lithographique permet l'application de la charge.

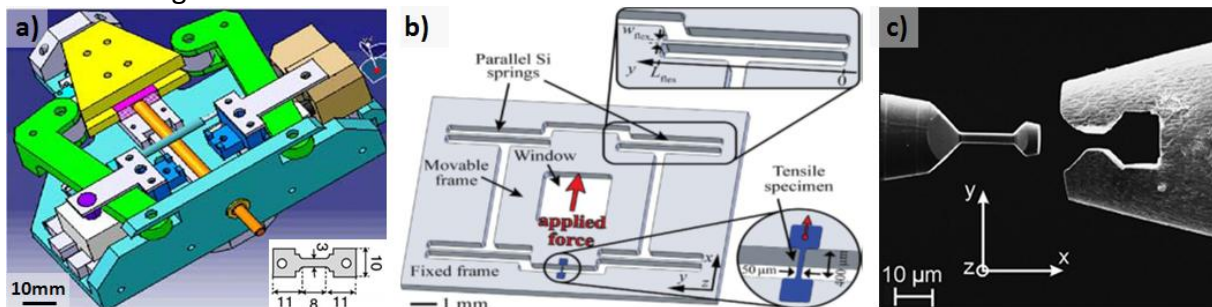


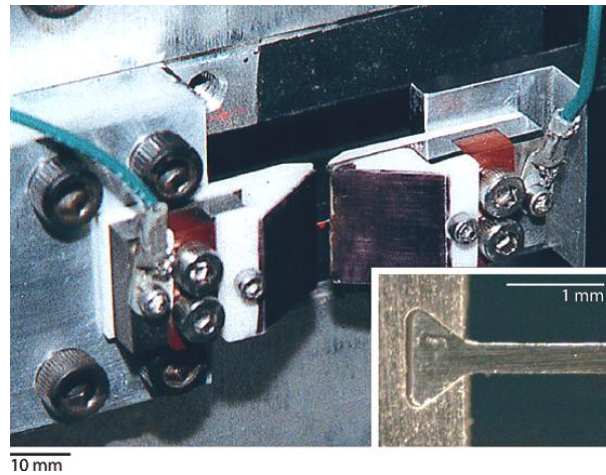
Figure 1-10 : Essais de traction in situ : a) Platine de traction pour microscope électronique à balayage [70], b) Epreuve de traction avec support servant de jauge de force [71],  
c) Traction d'une éprouvette usinée au FIB [72]

- Essai sur un poil de gastrophysa viridula (setae) à l'aide d'un cantilever d'AFM. La préparation et l'essai mécanique ont été réalisés in situ au FIB [73].
- Essai sous diffraction de rayons X. L'application de la force se fait manuellement à l'aide d'un micromètre [74].

Le banc développé par Sharpe a subi quelques évolutions permettant la réalisation d'essais micro-mécaniques de traction uniaxiale à haute température [19-21, 68, 75, 76]. L'éprouvette est chauffée par effet Joule. La mesure pyrométrique de la température a été calibrée à l'aide de thermocouples [19]. Le gradient thermique sur la zone utile a été estimé à moins de 3°C sur la zone de mesure d'allongement. Une photographie du dispositif complet figure dans la publication de Oh et Sharpe [75]. La Figure 1-11 montre le système d'accroche de l'éprouvette. La plupart des essais réalisés sur ce banc ne mentionne pas de soin particulier apporté sur le contrôle de l'atmosphère au niveau de l'éprouvette, notamment pour les essais de fluage. Une seule publication mentionne une atmosphère



« inerte » d'argon [76]. Ce dispositif peut cependant fonctionner sous atmosphère d'argon ou sous vide secondaire.



**Figure 1-11 : Dispositif d'accroche du banc de micro-traction haute température développé à Johns Hopkins University [68]**

D'autres essais de traction/fluage à haute température sous atmosphère contrôlée ont été menés sur des échantillons de tailles réduites :

- Des essais in-situ réalisés dans des MET [77-79]. Les essais sont réalisés sous vide secondaire. Certaines éprouvettes sont revêtues d'un film d'épaisseur nanométrique d'alumine pour limiter l'oxydation.
- Des essais de fluage sous atmosphère contrôlée [24]
- Des essais sur bancs conventionnels [25, 80]
- Des essais par microscopie acoustique [81]

### *Synthèse*

*La miniaturisation de certains produits industriels et le développement de systèmes de matériaux multicouches-multifonctionnels ont contribué au développement des techniques de caractérisations mécaniques à petite échelle. Ces outils sont nécessaires à la détermination des lois de comportement à l'échelle locale.*

*Inspirés du monde mécanique macroscopique, des essais de cisaillement, de flexion, de compression et de traction ont été mis en place pour solliciter des échelles microscopiques voire même nanoscopiques. Chacune des techniques employées présentent des avantages et inconvénients. Les principaux critères et difficultés à considérer sont : la préparation de l'échantillon, le coût des équipements, le contrôle de la température et de l'atmosphère lors des essais à haute température, et l'adaptation de la technique à la quantification des gradients de propriétés.*

*En particulier, on peut noter que les premiers dispositifs ont tout d'abord été développés pour fonctionner à température ambiante. Le besoin d'étendre les caractérisations mécaniques à plus haute température a conduit à l'adaptation de ces outils. Le contrôle de l'atmosphère pour ne pas influencer sur les résultats mécaniques, le mode de chauffage permettant de limiter les gradients de température dans les zones utiles des éprouvettes, les techniques de mesures dimensionnelles et thermiques sont des points délicats à prendre en compte lors de la conception de tels outils.*

*Dans le cadre de cette étude, les micro-éprouvettes employées dans les essais de traction/fluage uniaxial sont des éprouvettes ultrafines. Elles présentent des dimensions macroscopiques ( $L=35$  mm et  $l=2$  mm) mais une épaisseur représentative des échelles microstructurales à étudier.*

### 3. De la caractérisation de produits minces aux propriétés de volume

Rappelons que l'objectif de la thèse est de quantifier mécaniquement un gradient de propriétés établi sur une centaine de micromètres. L'emploi de produits minces est assez controversé, surtout pour les essais dédiés aux hautes températures sur matériaux métalliques. Le rapport surface sur volume est d'autant plus important que les sections d'éprouvettes sont réduites. C'est pourquoi, les propriétés surfaciques (surface libre, diffusion surfacique, oxydation, etc.) peuvent impacter considérablement la mesure des propriétés volumiques que nous souhaitons acquérir. De plus, il est primordial de mettre en regard l'échelle microstructurale à quantifier vis-à-vis des dimensions de l'éprouvette. Un effet de taille altérant la mesure des propriétés mécaniques est à prendre en compte pour la définition du volume élémentaire représentatif minimal d'analyse. Les parties suivantes traiteront de différents effets pouvant poser problème quant à l'identification des propriétés volumiques à partir de produits minces. Ces thématiques ont suscité un grand intérêt de recherche aussi bien chez les métallurgistes que chez les mécaniciens [12, 82, 83].

#### 3.1. Effet Hall-Petch : Surface libre, interface et transition d'échelle

L'étude du comportement mécanique de matériaux monocristallins et polycristallins a mis en exergue des effets de taille. Les recherches menées sur ce sujet ont attribué cet effet aux conditions aux limites d'un échantillon : surface libre ou contrainte. Surface et volume ne vont pas évoluer de la même manière face à une sollicitation mécanique pour une raison de confinement. Afin de mieux comprendre l'effet de la présence de la surface, nous allons nous servir de la relation d'Hall-Petch comme analogie pour mettre en regard les transitions d'échelles observées notamment sur matériaux polycristallins.

##### 3.1.a) Taille de grains

Hall [84] et Petch [85] ont mis en évidence dans les années 50 l'effet renforçant des microstructures à grains fins. Pour se faire, ils ont déterminé la contrainte à partir de laquelle un matériau cristallin se déforme de manière irréversible :

$$\sigma = \sigma_0(\varepsilon) + \frac{k_{HP}(\varepsilon)}{\sqrt{d}}$$

Où  $\sigma_0$  correspond à la contrainte de friction subie par les dislocations dans un monocristal infini, et  $d$  la taille de grains. Sa valeur est dépendante des mécanismes de déformation mis en jeu.  $k_{HP}$ , constante de Hall et Petch ( $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{-1/2}$ ), représente la sensibilité du matériau au renforcement à cause de la présence d'un joint de grains. Elle est étroitement liée à l'énergie de faute d'empilement du matériau. Initialement appliquée à la limite d'élasticité d'un matériau, cette équation a été généralisée par Armstrong [86] à des niveaux de déformation supérieurs, rendant ainsi variables les valeurs de ces deux paramètres en fonction de la déformation.  $k_{HP}(\varepsilon)$  augmente dans un premier temps du fait des glissements simples générant ainsi des contraintes intergranulaires. A déformation plastique plus élevée, l'activation des glissements multiples relaxe une partie de ces contraintes intergranulaires faisant stabiliser puis chuter ce coefficient. Les glissements déviés confortent la décroissance de  $k_{HP}(\varepsilon)$ .  $\sigma_0$  n'évolue pas pendant les prémices de la déformation plastique, à savoir lors de la percolation et de l'homogénéisation grain à grain

de la déformation plastique.  $\sigma_0$  augmente ensuite lors de l'activation des glissement multiples et déviés provoquant un fort écrouissage de par la formation d'un réseau dense de dislocations [87].

### 3.1.b) Surface et interface : conditions limites

#### 3.1.b.i) Surface libre

Le modèle d'Hall-Petch est basé sur la notion de confinement de grains et omet totalement les grains émergents, bornés par une surface libre. Un effet purement géométrique, celui de l'épaisseur de l'éprouvette, peut donc mettre en défaut ce modèle. La Figure 1-12 témoigne la perte de linéarité de la relation de Hall-Petch (en  $d^{-1/2}$ ,  $d$  étant la taille de grains) lorsque la section de l'éprouvette compte moins de 4 grains dans l'épaisseur (nickel haute pureté [88]). Ensuite, lorsque le diamètre des grains devient supérieur à l'épaisseur de l'échantillon, le comportement mécanique suit celui d'un monocristal plan et se stabilise.

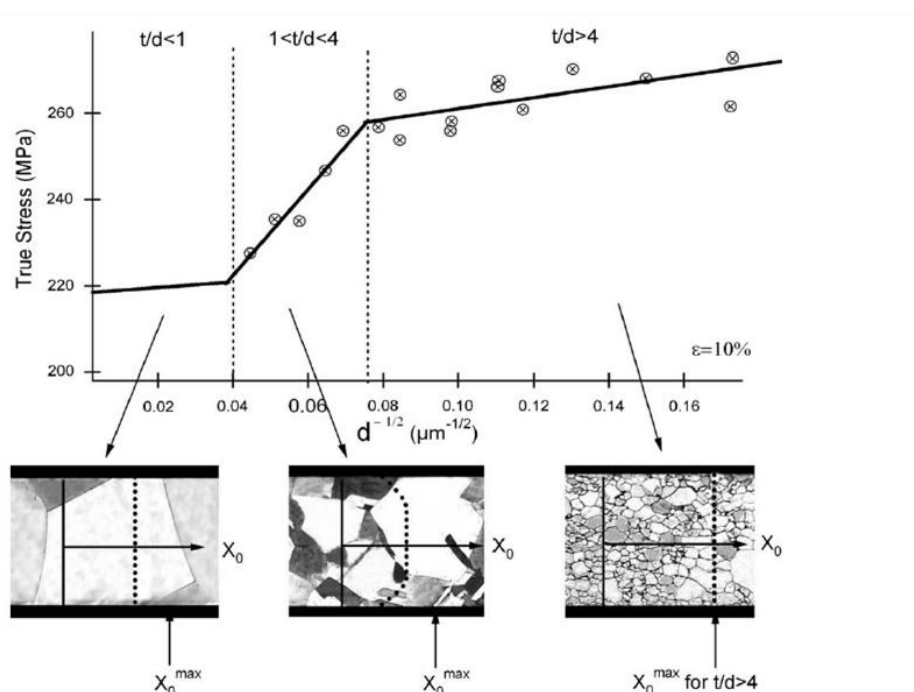


Figure 1-12 : Limite de validité du modèle de Hall-Petch. Effet géométrique sur la limite d'élasticité d'un nickel de haute pureté en fonction de la taille de grains à iso-épaisseur [88].

Les déformations de surface et proche-surface ont suscité un fort investissement de recherche aussi bien sur les monocristaux de très haute pureté ou alliés que sur les alliages industriels polycristallins. L'ensemble des études menées convergent vers un effet adoucissant de la surface. Fourie [89-91] et Mughrabi [92, 93] ont mis en évidence ce phénomène dans les années 70. Le paysage de dislocations entre cœur et peau est différent et ce, sur environ 200  $\mu m$  pour un monocristal de cuivre de haute pureté [92] et 90  $\mu m$  pour un polycristal de cuivre [94]. La plus faible densité de dislocations en zone de proche-surface (2,5 fois plus faible [92]) est la conséquence d'une surface, monocristalline comme polycristalline, moins contrainte [95-99]. Le stade de déformation est ainsi plus avancé à cœur. En effet, lorsque le cœur est en stade II de déformation, la peau ne semble être marquée que par des glissements simples représentatifs du stade I. Le décalage de stades persiste pour des niveaux de déformation plus élevés. Les travaux de Quicili [100] puis Barbe

[101, 102] ont permis de retrouver cet adoucissement par des modélisations numériques DD (Dynamique des Dislocations) et de le quantifier à 10-15%.

Cet adoucissement en surface peut être attribué à la combinaison de différents effets [77]. Tout d'abord, une dislocation proche d'une surface libre est soumise à une force image. Cette force est induite par le champ de contrainte nul en condition de limite : la surface libre. Cette force tend à attirer les dislocations situées à une distance inférieure au libre parcours moyen vers cette surface. Il est important de regarder le niveau de contrainte local appliqué par rapport à cette force image avant de la négliger. L'ordre de grandeur de ces forces est sensiblement celui vu par les dislocations mobiles. C'est pourquoi, la prise en compte de cet effet est triviale dans l'étude de produits minces. Ainsi, des dislocations parallèles à la surface peuvent être éliminées en surface, diminuant la densité de dislocations. L'émergence de ces dislocations [103] empêche la formation de dipôle de dislocations et donc l'écrouissage lié au glissement multiple et à la formation d'un réseau dense de dislocations.

### 3.1.b.ii) Transition d'échelles dans un polycristal avec surface libre

Thompson semble le premier auteur à définir cet effet d'adoucissement dû à la surface comme une transition d'échelle dans les matériaux polycristallins [95]. Il a introduit un rapport épaisseur d'éprouvette/taille de grain ( $t/d$ ) délimitant différents domaines d'appellation de comportement. Le rapport  $t/d$  correspond en fait au nombre de grains dans l'épaisseur d'éprouvette. En diminuant ce rapport  $t/d$ , un comportement polycristallin transite vers un comportement multicristallin. Cette transition opère à partir du moment où la contrainte d'écoulement du matériau baisse significativement. Cette transition est une propriété intrinsèque du matériau et semble tributaire de sa microstructure et de son énergie de faute d'empilement. Miyazaki [97] semble montrer que le rapport  $t/d$  diminue avec l'augmentation de l'énergie de faute d'empilement. Dans la littérature [87, 95, 97, 104-106], le paramètre  $t/d$  varie entre 2,5 et 30. Lorsqu'un voire quelques grains forment l'épaisseur de l'éprouvette, la contrainte d'écoulement avoisine la valeur de celle du monocristal. Elle est au maximum 1/3 plus petite que celle du polycristal, selon le critère de Taylor.

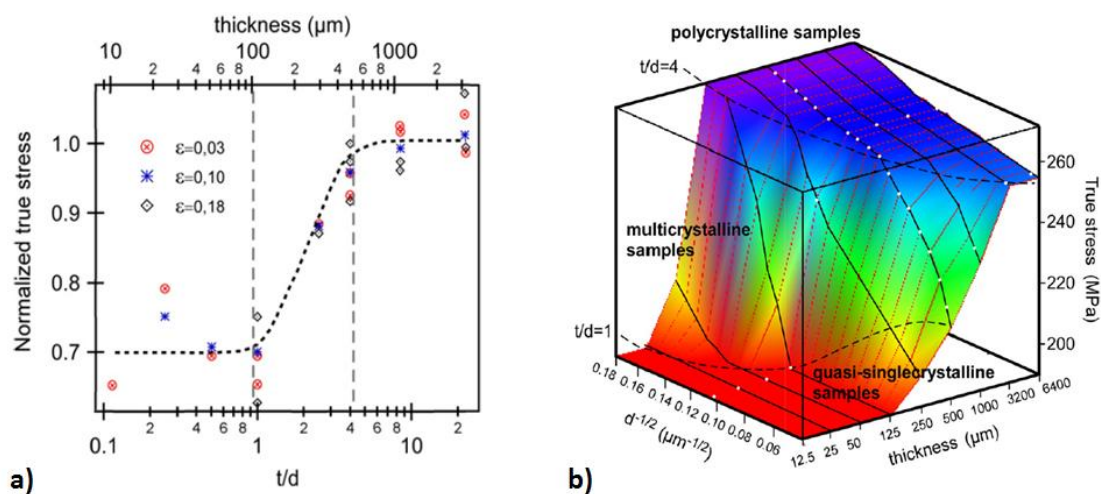


Figure 1-13 : Effet géométrique et microstructural sur la réponse mécanique [107] :

- a) Transition d'échelle liée à l'épaisseur de l'éprouvette pour une taille de grains donnée,
- b) Représentation 3D des différents domaines de comportement en fonction de la taille de grains et de l'épaisseur d'éprouvette

### 3.1.b.iii ) Interface et répercussions sur la réponse mécanique

Une interface représente une frontière entre deux cristaux distincts. Les surfaces écrouies, oxydées (selon l'adhérence de cette couche) ou revêtues sont des exemples concrets d'interfaces observables sur des micro-éprouvettes. L'effet force image vis-à-vis d'une interface dépend des constantes élastiques des deux milieux et de la géométrie de l'interface. De ce fait, l'interface peut avoir un rôle attractif ou répulsif. Cet effet de force image n'a cependant pas d'impact sur la possibilité de franchissement de cette interface. L'interface joue le rôle de barrière à la propagation d'une dislocation et induit un écrouissage lors de chargement mécanique : l'effet Bauschinger [108]. Si l'interface a un module inférieur à celui du matériau massif, l'effet d'échelle ainsi que l'effet Bauschinger sont réduits. A contrario, un module d'interface équivalent voire supérieur à celui du matériau massif a un fort effet sur le renforcement du substrat. Les dislocations s'empilent à l'interface entraînant une augmentation de l'énergie de déformation stockée et ainsi de l'effet Bauschinger. La contrainte d'écoulement d'une éprouvette passivée ou revêtue (dépôt rigide et adhérent suffisamment fin pour négliger une quelconque reprise d'effort) est plus élevée que pour cette même éprouvette nue. Ceci a été constaté pour des éprouvettes d'épaisseur inférieure à la centaine de nanomètres. De plus, la contrainte d'écoulement est d'autant plus importante que le substrat passivé est fin [108-111].

Ce phénomène vaut également pour des dépôts d'épaisseur nanométriques en épitaxie avec le substrat [67, 83, 112, 113]. Plus le film est fin, plus la contrainte nécessaire à la déformation plastique de ce film est importante, et ce pour films passivés ou non. Les dislocations germent à l'interface substrat/dépôt du fait de l'accommodation des deux réseaux cristallins. Elles sont ensuite « canalisées » et confinées dans l'épaisseur du dépôt. La plasticité est assurée par la formation d'une boucle ajustée à l'épaisseur du film selon les schémas de principe de la Figure 1-14.

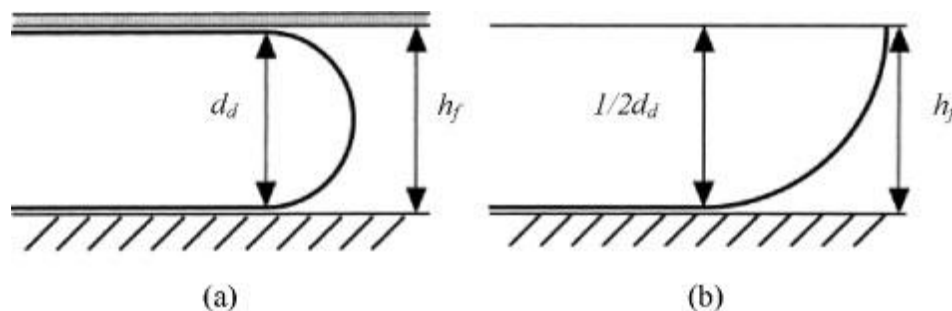


Figure 1-14 : Plasticité dans un dépôt nanostructuré induite par la « canalisation » des dislocations. Conditions aux limites : a) Dépôt passivé, b) Dépôt à surface libre [83]

### 3.2. Matériaux nanostructurés : Hall-Petch remis en question

Le comportement mécanique des matériaux nanocristallins est complexe. Les caractérisations mécaniques des matériaux polycristallins montrent une certaine dispersion. En deçà d'une certaine échelle de microstructure, des tendances contradictoires sont observées : un adoucissement ou un renforcement important avec l'affinement des grains.

#### 3.2.a ) Un adoucissement pour des grains nanométriques : Hall-Petch inverse

Lorsque les grains deviennent très petits, les mécanismes d'empilements de dislocations aux joints de grains ou encore l'écrouissage intragranulaire ne permettent plus d'expliquer les propriétés des matériaux. Pour des microstructures fines, le volume modifié

par la présence des joints de grains n'est plus négligeable devant le volume intragranulaire. De ce fait, le glissement intergranulaire peut ne plus être négligeable. Les échantillons peuvent fluer à température ambiante et les mécanismes de déformation à plus haute température peuvent être gouvernés par le glissement aux joints de grains. Un écart à la loi d'Hall-Petch est ainsi constaté. Il en résulte un adoucissement des propriétés mécaniques pour des tailles de grains de quelques dizaines de nanomètres : la loi Hall-Petch inverse [83, 114-116]. Ces phénomènes ont été observés sur des microstructures nanocristallines instables vis-à-vis d'une contrainte appliquée. Les nanocristaux vont croître dans un champ de contrainte [117-120]. La Figure 1-15.a) témoigne d'une transition de comportement pour le cuivre à une taille de grains de 25 nm [116]. Néanmoins, il est important de garder en tête que la limite d'élasticité d'une microstructure nanocristalline reste tout de même plus importante que pour une microstructure à grains micrométriques ou grossiers.

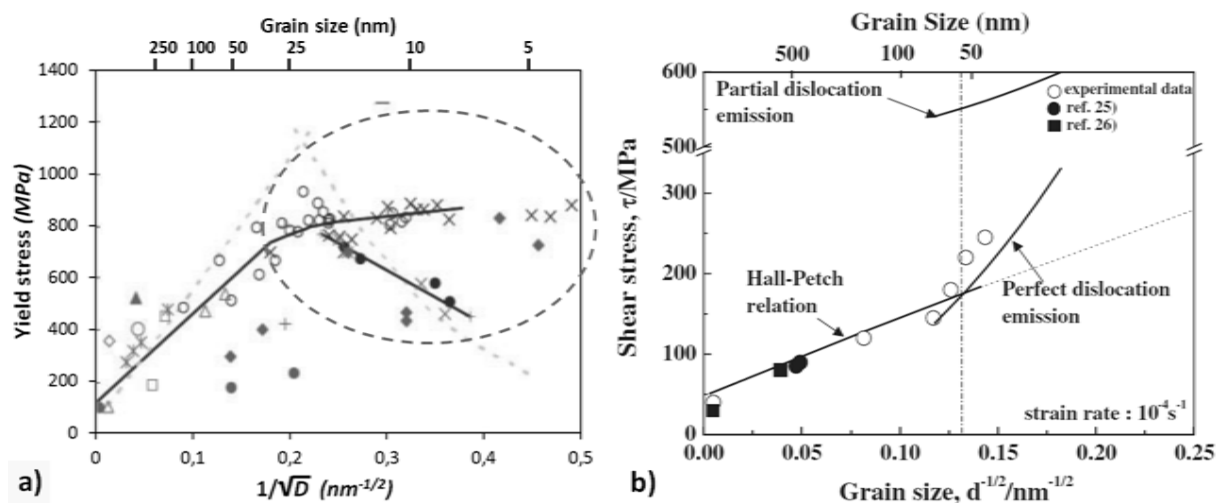


Figure 1-15 : Hall-Petch revisité pour les matériaux nanocristallins :

- a) Compilation de limites d'élasticité du cuivre pour différentes tailles de grains [116],
- b) Renforcement de l'aluminium haute pureté pour des tailles de grains inférieures à 60nm [121]

### 3.2.b) Un renforcement extrême : trop petit pour être plastique ?

La croissance de nanograins sous chargement mécanique explique l'adoucissement constaté vis-à-vis de la loi d'Hall-Petch. La stabilisation de cette microstructure est possible par la présence de défauts et d'impuretés (oxides, pores, carbures, etc.), ancrant les joints de grains. Lorsque cette microstructure est stabilisée, la limite d'élasticité de matériaux de très haute pureté ou alliés augmente considérablement et ce, au détriment de la ductilité [61, 69, 119, 122, 123] (Figure 1-16). L'aluminium de haute pureté peut ainsi présenter un comportement quasi-élastique, proche d'un cristal parfait. Haque [69] mesure une limite d'élasticité 63 fois plus élevée pour un aluminium nanocristallin de très haute pureté que pour ce même matériau à microstructure grossière. Choi [121] a également montré que le comportement de l'aluminium de haute pureté s'écarte des prévisions de Hall-Petch en dessous d'une certaine taille de grains (Figure 1-15.b)). En effet, lorsque la taille des nanograins devient inférieure à celle des cellules de dislocations, les mécanismes de déformation changent. L'empilement des dislocations aux joints de grains devient impossible et la déformation est rendue possible par l'émission de dislocations partielles ou parfaites provenant des joints de grains.

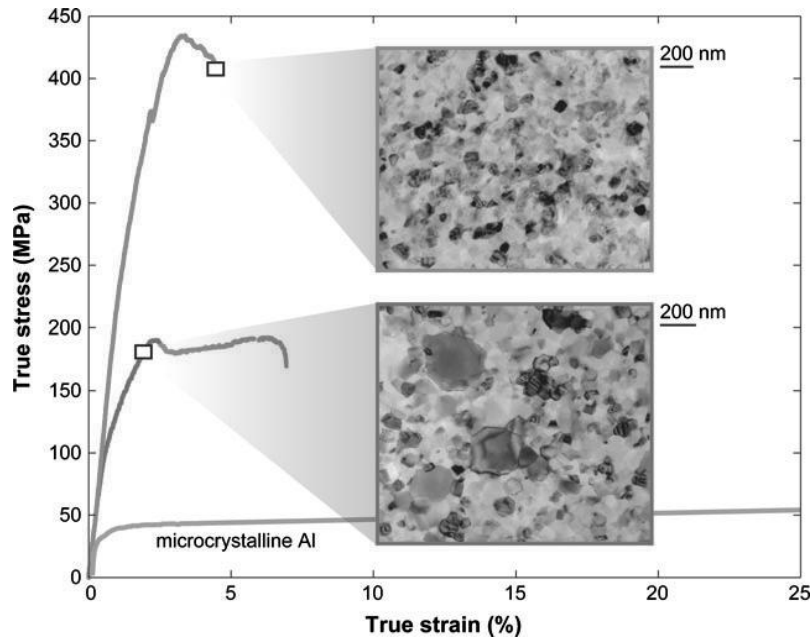


Figure 1-16 : Courbes de traction pour de l'aluminium pur à 99,99% : Comparaison entre comportement nanocristallin et grains grossiers [9]

### 3.3. Propriétés de volumes et produits ultraminces

Les produits ultraminces peuvent atteindre des propriétés mécaniques élevées [82, 124, 125]. Différentes théories permettent d'expliquer l'augmentation de propriétés mécaniques de produits miniatures. Dans cette partie, nous détaillerons les effets statistiques d'occurrence de défauts et des volumes activés sur la dynamique des dislocations.

#### 3.3.a) Un effet statistique

La statistique joue en faveur de la réduction de section. Ce constat a été émis dans un premier temps au XV<sup>ème</sup> siècle par Leonard de Vinci puis repris par Mariotte en 1686 [82]. De Vinci constate qu'avec des cordes d'une même section, la corde la plus longue s'avère la plus faible. Mariotte ajoute que ces cordes vont pouvoir supporter la même charge malgré leur taille. Cependant, la présence de défauts étant plus grande sur une grande corde, celle-ci rompra plus tôt que la corde courte. De même, la réduction de taille et la miniaturisation des éprouvettes diminuent la probabilité de présence de défauts dans le volume de matière considéré. Griffith [126] a montré qu'une fibre de verre de 3,3  $\mu\text{m}$  de diamètre a une contrainte à la rupture 11,6 fois plus élevée qu'une fibre de 106  $\mu\text{m}$  de diamètre. Il attribue la faiblesse des fibres de grandes sections à la présence de défauts. Grâce à l'interprétation de résultats de traction sur du fil de coton, Peirce [127] a formulé un modèle de « maillon faible ». Weibull [128] a finalement marqué les esprits en introduisant un nouveau type de loi de distribution. Cette loi répond à l'effet stochastique d'occurrence de défauts dans de petits éléments de matière. L'activation des défauts dans le matériau est dépendante de la contrainte appliquée selon une loi parabolique d'exposant  $m$ , le module de Weibull. Ce module correspond à la dispersion de la population de défauts dans le matériau. Un faible module correspond à une grande disparité de défauts. Ce genre de raisonnement statistique était constamment mis à l'écart par les mécaniciens des matériaux métalliques pour le dimensionnement des pièces. Néanmoins, depuis les années 80, un nouveau regard a été



apporté sur ce phénomène pour répondre à la théorie d'échelle déterministe dédiée aux applications nucléaires.

$$\lambda = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m$$

Un défaut donné est d'autant plus impactant que le volume est petit [129]. Différentes théories ont utilisé cette notion d'endommagement tel que Griffith [126] ou Rabotnov-Kachanov notamment. Une première loi d'endommagement a été proposée par Kachanov [130] de manière à modéliser le fluage uniaxial. Rabotnov [131] a par la suite modifié l'équation de Kachanov pour établir une loi d'endommagement en fluage pur :

$$\dot{D} = \left( \frac{\sigma}{A} \right)^r (1 - D)^{-k}$$

Avec  $A$ ,  $k$  et  $r$ , des paramètres dépendant du matériau et de la température.

### 3.3.b) Un effet cinétique

La validité du modèle transition d'échelle émis par Thompson [95] ou encore par Taylor n'est plus avérée à l'échelle du micromètre et en dessous. Des essais sur fils [7, 8], micropiliers monocristallins (entre 500 nm et 8  $\mu$ m de diamètre) [132] ou sur éprouvettes minces de traction [72] ont mis en exergue un effet renforçant sur produits ultraminces. Greer [132], indique une limite d'élasticité 50 fois plus forte à cette échelle comparée à celle pour le même matériau massif (or). Brenner [8], quant à lui, constate des niveaux de contrainte supérieurs à 13 GPa pour de l'acier. Ce phénomène semble être attribué à la carence en dislocations. Lorsque les dimensions d'un échantillon sont suffisamment petites (inférieures à la taille nécessaire pour une source de Frank-Read), l'annihilation des dislocations mobiles par émergence aux surfaces libres est plus probable que leur multiplication et leur entrelacement avec les dislocations voisines. L'écrouissage vient du manque de dislocations. La germination perpétuelle de nouvelles dislocations et leur mobilité requiert une forte énergie, supérieure à la simple mobilité et l'interaction de dislocations préexistantes [132, 133]. Ces résultats tendent vers la valeur de contrainte théorique en cisaillement dans un cristal parfait.

### 3.4. Un ratio surface/volume important

Les forces de Van der Waals, les forces gravitationnelles et de tension de surface sont négligées pour des objets de taille standard. Le ratio surface/volume étant d'autant plus grand pour les échantillons de faible épaisseur, il est trivial de tenir compte de ces considérations pour les échantillons ultraminces. En effet, la manipulation de tels échantillons peut s'avérer délicate. Ces attentions sont bien intégrées dans la manufacture et le dimensionnement de microsystèmes électromécaniques.

La surface d'un échantillon est un défaut. La minimisation de l'énergie de surface d'un échantillon (feuillard, fil) donne lieu à un état de compression de la matière. Selon le couple « contrainte superficielle – température » employé, l'échantillon est susceptible de se contracter. Il est ainsi possible de mesurer la tension superficielle d'un matériau dans un milieu donné par essai de fluage diffusion.

### 3.5. Dégradations surfaciques : Oxydation à haute température

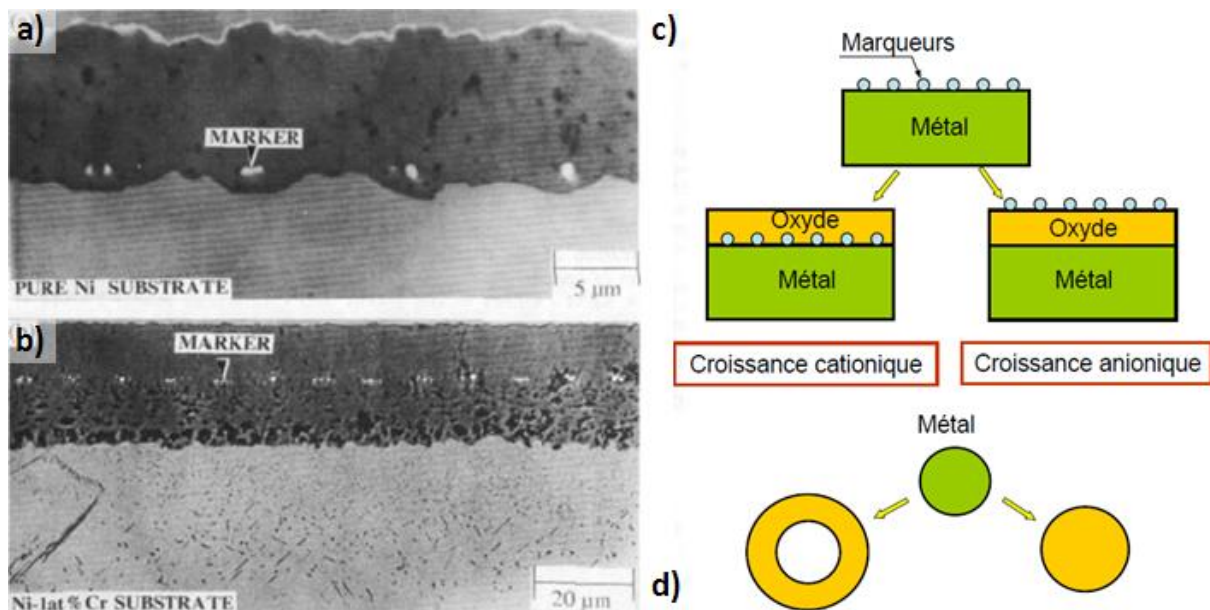
Le rapport surface/volume important pour les produits minces pose d'autres problèmes à haute température que ceux cités dans la sous partie précédente. Selon l'atmosphère employée, les matériaux métalliques peuvent être sujets à de l'oxydation, de la nitruration et à de la sublimation à haute température.

Thermodynamiquement, un oxyde est plus stable à basse température. En se référant au diagramme d'Ellingham (Annexe 1), les pressions partielles d'oxygène nécessaires à la formation de l'alumine et de la chromine sont respectivement  $10^{-29}$  mbar et  $5.10^{-18}$  mbar à 1100°C. A plus basse température, bien que les cinétiques de croissance de ces oxydes soient plus faibles, ceux-ci peuvent se former à plus basse pression partielle. La présence de l'oxyde est le fruit de la formation de l'oxyde (thermodynamique) et de sa croissance (cinétique). C'est pourquoi, l'oxydation d'alliages alumino-formeurs ou chromino-formeur est difficilement évitable à haute température dans les environnements communément employés (Pression d'argon ( $1-5.10^{-3}$  mbar pour une pression totale de 1bar), d'argon hydrogéné (atmosphère réductrice), vide secondaire ( $10^{-6}-10^{-7}$  mbar), etc.).

L'effet combiné de la température et d'une faible pression totale peut amener à la sublimation du matériau d'étude. La sublimation dépend de la volatilité de chacun des éléments constitutifs de l'alliage (Diagramme de tension de vapeur : Figure 5-7). Un vide secondaire ne permet pas d'éviter la formation de l'alumine. La compétition entre oxydation et sublimation est à prendre en considération. Un film homogène et dense d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , faisant office barrière de diffusion d'éléments métalliques, peut être pressenti comme inhibiteur de la sublimation du métal sous-jacent.

#### 3.5.a) Conséquences mécaniques liées à l'oxydation

Les alliages utilisés dans les domaines aéronautiques, nucléaires, de valorisation des déchets, etc. sont majoritairement alumino ou chromino-formeurs. Nous montrerons l'impact des différents mécanismes de croissance de couche d'oxyde (anionique ou cationique) sur la réponse mécanique d'éprouvettes. Le suivi de marqueurs a permis d'illustrer ces deux types de croissance (Figure 1-17.a-c)). L'oxydation est un phénomène sélectif. Les éléments oxydables sont puisés progressivement, ce qui entraîne la récession du métal. Malgré la distinction entre croissance anionique et croissance cationique, les mécanismes d'oxydation sont complexes et peuvent provoquer différents types de récession. Le résultat le plus marquant est celui de l'oxydation homogène et adhérente d'une bille métallique. Le fruit de cette oxydation est dépendant du type de croissance. La récession du métal entraîne la formation d'une cavité à cœur par croissance de type cationique et d'une bille pleine pour la croissance de type anionique (Figure 1-17.d)).



### 3.5.a.i) Croissance anionique : récession métallique

La croissance anionique est régie par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, soit par lacunes d'oxygène dans l'oxyde soit en sites interstitiels. La réaction entre l'oxygène et le métal a lieu à l'interface métal/oxyde. Il y a récession du métal au profit de la croissance de la couche d'oxyde. Le rapport de Pilling Bedworth (PBR : Pilling Bedworth Ratio) permet de témoigner de l'état de compaction ou traction de l'oxyde, mais en aucun cas du niveau de récession de l'oxyde.

$$PBR = \frac{V_{oxyde}}{V_{métal}} = \frac{1}{a} \cdot \frac{M_{oxyde}}{M_{métal}} \cdot \frac{\rho_{métal}}{\rho_{oxyde}}$$
, avec  $M$ , la masse molaire,  $\rho$ , la masse volumique et  $a$ , le nombre de moles de métal contenues dans une mole d'oxyde.

### 3.5.a.ii) Croissance cationique : injection de lacunes et cavités

La croissance cationique est gouvernée par la diffusion d'un ou plusieurs cations métalliques au travers de la couche d'oxyde recouvrant le métal ou l'alliage métallique sous-jacent [135]. La création de ces cations génère des lacunes à l'interface métal/oxyde, dont le devenir pourra affecter les propriétés d'éprouvettes minces :

- La condensation de lacunes à l'interface métal/oxyde donne lieu à des cavités microscopiques voire plus grosse encore [136-141]. L'interface joue le rôle de puits de lacunes. Ce phénomène a été constaté par Dunnington [136] sur un acier. L'oxydation d'un FeCrAlY illustre très bien cette cavitation (Figure 1-18 [140]).

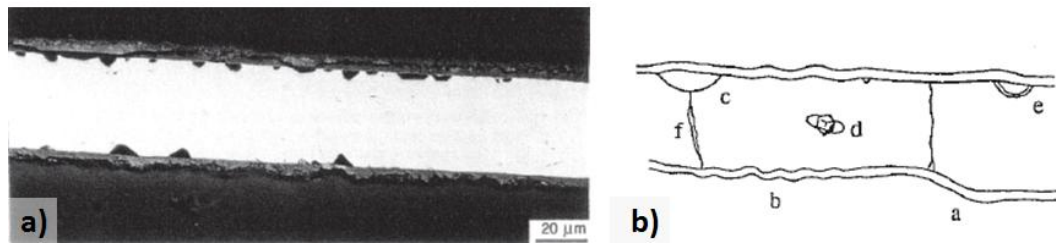


Figure 1-18 : Effet de la croissance d'une couche d'alumine sur produit mince [140]: a) Cavités interfaciales sur FeCrAlY oxydé, b) Schéma de principe de différentes morphologies (a : Marche, b : Ondulations, c : Cavités d'interface, d : Condensation de lacunes sur défaut, e : Cavité réoxydée, f : Carburation de joint de grains)

- L'annihilation des lacunes par montée ou glissement de dislocations [142-144]. La présence de dislocations peut être liée aux dislocations d'interface métal/oxyde du fait de l'accommodation de réseaux cristallins ou d'un chargement mécanique externe (essai mécanique).
- L'injection de lacunes dans le substrat [139, 143, 145, 146]. L'excédent de lacunes survivant à l'annihilation à l'interface métal/oxyde peut diffuser sur de longues distances vers le cœur du matériau du fait de la grande mobilité des lacunes. Elles peuvent ensuite coalescer pour former des cavités [139, 145-148] ou s'éliminer à une surface libre [149]. Perusin [149] a mis en évidence et quantifié l'injection de lacunes dans du nickel de haute pureté. Le gravage thermique des joints de grains peut être observé suite à des traitements thermiques du fait de la tension de surface du métal dans un gaz donné. Perusin a comparé le gravage des grains d'un échantillon oxydé sur une face (1 face air, 1 face Ar/H<sub>2</sub>) par rapport à celui d'un échantillon de référence non oxydé (2 faces Ar/H<sub>2</sub>). La face non oxydée de l'échantillon testé présente un gravage thermique plus important que celui de l'échantillon de référence. La récession plus conséquente de métal témoigne de la fuite de lacunes par une diffusion plus rapide dans les joints de grains. Un échantillon oxydé entièrement (2 faces) présente des cavités à cœur, notamment aux joints de grains.
- Les incompatibilités de déformations entre métal/oxyde, si la couche d'oxyde est suffisamment épaisse et flue peu. Il y a donc formation de marches et d'ondulations (Figure 1-18.b)).
- L'oxydation sélective peut également jouer sur les transformations de phases (par exemple, une consommation en Al pour former de l'alumine sur un superalliage  $\gamma/\gamma'$  entraînera la dissolution des précipités de  $\gamma'$  sous la couche d'oxyde) ou encore sur le durcissement en solution solide.

Les deux derniers points (incompatibilités de déformation et oxydation sélective) sont également valables pour une croissance d'oxyde de type anionique.

### 3.5.a.iii ) Adhérence de la couche d'oxyde et reprise d'effort

Les dislocations d'interface ont tendance à ancrer l'oxyde sur le métal en accommodant les deux réseaux cristallins [143]. Lorsque l'oxyde est adhérent, une reprise d'effort de celui-ci peut décharger le matériau à tester. Plus la couche d'oxyde est épaisse, plus elle va déléster le substrat de la charge appliquée. La ductilité de l'oxyde n'excède pas 1% de déformation à température ambiante [150, 151]. Au-delà de ce niveau de déformation, l'oxyde se fissure et laisse à nu le métal sous-jacent. Lorsque les vitesses de déformation sont relativement faibles ( $\dot{\epsilon}=10^{-8}\text{s}^{-1}$ ), le système a la possibilité de cicatrifier [152, 153]. La reprise d'effort a un effet notable sur les produits minces. Poirier [154] a constaté sur des produits minces s'oxydant une diminution de la vitesse de fluage jusqu'à s'annuler pour certaines éprouvettes. Germdis a quantifié analytiquement l'impact de l'oxyde sur la réponse en fluage d'un feuillard par l'intermédiaire d'un modèle composite à deux barres [140]. Il constate que les effets d'environnement sur produits minces sont occultés pour les fortes et moyennes contraintes sur un feuillard de FeCrAlY. En ce qui concerne les faibles contraintes (temps longs), les vitesses de fluage sont d'autant plus faibles pour les produits minces. Le constat inverse a été remarqué sur superalliages monocristallins du fait de la transformation de phases associée à l'oxydation [5, 24, 26-36].

### 3.5.b ) Conséquences mécaniques liées à la sublimation

Comme indiqué précédemment, les alliages métalliques peuvent être sujet à de la sublimation sous vide à haute température. Un métal solide est en équilibre avec sa phase vapeur. La tension de vapeur est la grandeur thermodynamique qui permet de quantifier la pression de phase vapeur en équilibre avec le solide pour une température considérée (Figure 5-7). L'alliage va s'évaporer jusqu'à ce que la pression de vapeur d'équilibre soit atteinte dans le gaz environnant. Tout dépend ensuite des conditions expérimentales. Si l'atmosphère est statique, l'évaporation peut s'arrêter, mais s'il y a un flux de gaz, un pompage du gaz (vide), un gradient de température induisant un flux de matière dans le gaz, l'évaporation va se poursuivre. Il convient alors de la quantifier pour évaluer ses conséquences sur la réponse mécanique de l'éprouvette. De plus, comme pour l'oxydation, l'évaporation est un phénomène sélectif. Certains éléments vont s'évaporer plus que d'autres. La sublimation peut donc entraîner des transformations de phases et la modification de solutions solides sous la surface.

## 3.6. Effets paroi mince sur les propriétés viscoplastiques

Différents mécanismes de fluage peuvent expliquer la viscoplasticité d'un matériau : le « fluage diffusion » et le « fluage dislocations ». En ce qui concerne le « fluage dislocations », les explications phénoménologiques précédemment décrites dans les parties 3.1. à 3.3. sont valables. Pour le fluage diffusion, les joints de grains et les surfaces jouent le rôle de court-circuit de diffusion. Les microstructures fines ont une vitesse de fluage supérieure du fait d'une plus grande proportion de joints de grains. La diffusion aux joints de grains, bien qu'accrue par rapport à la diffusion dans le volume, est plus faible que la diffusion surfacique. C'est pourquoi, un adoucissement en surface peut être attribué à cette diffusion plus élevée.

### *Synthèse*

*La caractérisation de produits minces a mis en évidence des transitions de comportement mécanique liées aux effets d'échelles. Bien entendu, un produit mince est caractérisé par un rapport surface/volume élevé. C'est pourquoi, les effets surfaciques peuvent avoir des répercussions notables sur la réponse mécanique et altérer la caractérisation des propriétés de volume. Une surface libre ne va pas avoir le même rôle qu'une interface métal/oxyde adhérente vis-à-vis du devenir d'une dislocation.*

*Dans le cas de matériaux polycristallins, différentes transitions d'échelles opèrent en réduisant l'épaisseur de matière et donc le nombre de grains dans l'épaisseur : le comportement polycristallin, multicristallin puis monocristallin. Une surface libre a un caractère adoucissant vis-à-vis du comportement mécanique.*

*Sur échantillon de très faibles dimensions (quelques micromètres et moins), la fuite des dislocations par les surfaces peut engendrer une carence en dislocations. La déformation induit ainsi la germination de nouvelles dislocations, ce qui retarde la plasticité.*

*L'oxydation d'un échantillon est une dégradation superficielle. Cependant, des répercussions volumiques peuvent être constatées et impactantes sur la tenue mécanique. La sélectivité chimique de ce phénomène peut modifier en proche surface la microstructure du matériau alors que l'injection de lacunes peut quant à elle affecter le comportement à cœur du fait de la mobilité élevée des lacunes.*

*La caractérisation de produit mince semble donc délicate, surtout à haute température. Elle nécessite la détermination d'une épaisseur limite répondant à la thématique de volume élémentaire représentatif minimal. Des aspects microstructuraux (taille de grains, phases, etc.) mais aussi d'oxydation ou d'évaporation doivent être pris en compte.*

#### 4. La modélisation au recours des matériaux à gradient de propriétés

Durant ces vingt dernières années, la modélisation des phénomènes physiques a connu un essor important grâce à la capacité grandissante des machines de calculs. Les intérêts industriels quant à la prédiction du comportement, de l'endommagement et ainsi de la durée de vie de pièces réelles suscitent une attention particulière. A ce jour, différents axes de modélisation sont menés en parallèle mais très peu ont une vision globale d'un gradient de propriétés. Chacune des modélisations est spécifique à un point :

- L'effet de la composition chimique sur le gradient de microstructure
- L'effet de la microstructure sur les propriétés locales du gradient de propriétés
- La modélisation du système sous sollicitations extérieures

##### 4.1. Composition chimique et gradient de microstructure

La microstructure est étroitement liée à la composition chimique et aux traitements thermomécaniques lors de l'élaboration. Un gradient de composition chimique peut ainsi induire un gradient de microstructure. Les alliages industriels ont des compositions chimiques complexes pouvant faire intervenir une dizaine d'éléments chimiques. Le développement des bases de données thermodynamiques et cinétiques permet la modélisation de « couples » de diffusion. La dénomination couple ne s'applique pas forcément qu'à la paire de deux éléments chimiques mais plutôt à la juxtaposition de deux matériaux distincts. Par exemple, Campbell et Boettinger [155] ont contribué au développement des bases de données des superalliages à base de nickel en vue de simuler la diffusion lors des traitements d'homogénéisation des superalliages à base de nickel. D'autres études ont permis le calcul de diagrammes d'équilibre binaires et ternaires [156]. Ces mêmes auteurs donnent quelques règles nécessaires à l'extrapolation des diagrammes pour des alliages multicomposants. Le couplage de ces deux méthodes permet de quantifier le profil de composition chimique et la fraction volumique associée de chaque phase. Les configurations de modélisation sont alors infinies et permettent de se substituer aux expériences [157-161]. Cependant, les propriétés d'un matériau sont aussi dépendantes de la morphologie des phases. La modélisation en champ de phases permet également de prédire la morphologie des phases et leur évolution [162-164].

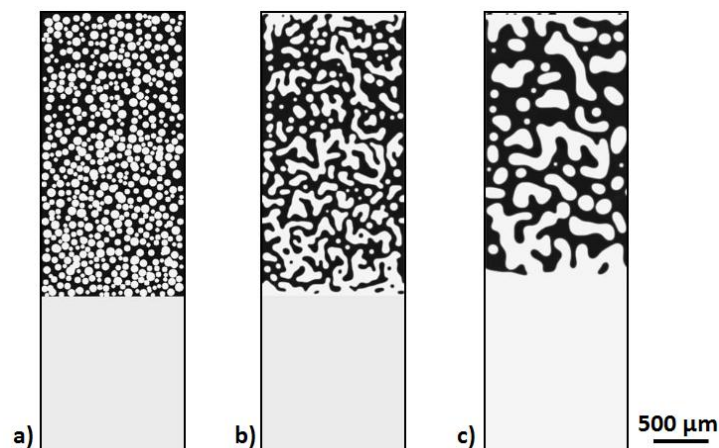


Figure 1-19 : Modélisation en champ de phase de l'évolution microstructurale  $\gamma+\beta/\gamma$  d'un couple de diffusion Ni-Cr-Al pour différents temps de maintien : a)  $t=1h$ , b)  $t=4h$ , c)  $t=25h$  [163]

#### 4.2. De la microstructure aux propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont intimement liées à la microstructure sollicitée. La nature des phases, leurs pourcentages, leurs morphologies sont des paramètres qui vont jouer sur les propriétés mécaniques. Différentes voies peuvent être utilisées pour modéliser le comportement de matériaux multiphasés : loi de mélange ou modélisation numérique de la microstructure [165, 166].

##### 4.2.a) Lois de mélange

Différentes lois de mélange existent et découlent des travaux menés sur composites. Nous présenterons par la suite les lois les plus couramment utilisées et remaniées. D'autres modèles sont détaillés dans la revue bibliographique de Birman [166]. Maxwell [167] et Rayleigh [168] ont mentionné ce genre d'homogénéisation en vue d'expliquer les propriétés électromagnétiques de matériaux hétérogènes. La microstructure multiphasée, hétérogène est réduite à un milieu homogène équivalent selon la grandeur étudiée (électrique, magnétique, mécanique, thermique). Dans le domaine mécanique, différentes loi de mélanges existent pour estimer le module d'Young moyen et sont décrites ci-dessous. Leur formulation dépend bien entendu des hypothèses et des conditions aux limites.

- Modèle de Voigt [169]: modèle à deux barres en série

$$X_c = X_a f_a + X_b f_b$$

- Modèle de Reuss [170]: modèle à deux barres en parallèle

$$\frac{1}{X_c} = \frac{f_a}{X_a} + \frac{f_b}{X_b}$$

- Modèle de Hirsch-Dougill: modèle pour composite particulière variant comme une fonction affine du modèle de Voigt et de Reuss.

$$X_c = x(X_a f_a + X_b f_b) + (1 - x) \left[ \frac{X_a X_b}{X_a f_a + X_b f_b} \right]$$

- Les approches de Tsai-Pagano ou de Popovics sont des cas particuliers du modèle de Hirsch-Dougill :

$$E_{c_{Hirsch-Dougill}} = \frac{3}{8} E_{c_{Voigt}} + \frac{5}{8} E_{c_{Reuss}} \text{ et } E_{c_{Popovics}} = \frac{1}{2} (E_{c_{Voigt}} + E_{c_{Reuss}})$$

- Modèle de Hashin-Shtrikman [171]: Ce modèle est valable pour des composites isotropes (fibres continues et alignées [172] ou particules réparties aléatoirement [173]).

- Modèle auto-cohérent [174]: La théorie élastique d'Eshelby [175] a fortement inspiré ce genre de modèle pour les solides hétérogènes. La théorie s'applique sur une particule noyée dans un milieu continu.

- Modèle de Mori-Takana [176]: En reprenant également le modèle d'Eshelby, Mori-Tanaka dégage un champ effectif. L'emploi d'un tenseur de 4<sup>ème</sup> ordre décrit la déformation moyenne d'une inclusion par rapport à la matrice mais aussi l'interaction entre fibres.

- Modèle bridging [177]: Approche micro-mécanique issue de la méthode de Mori-Tanaka pour des matériaux composites fibreux.



### 4.2.b) Modélisation numérique

L'estimation globale d'une microstructure hétérogène par voie numérique suscite une description fine de la microstructure et nécessite de connaître les propriétés de chacune des phases. Différentes techniques numériques permettent d'arriver à l'obtention du comportement homogène : l'analyse par éléments finis FEA (Finite Elements Analysis), la méthode généralisée de cellules standard GMC ou de haute fidélité HFGMC (High Fidelity Generalized Method of Cells), ou encore le développement asymptotique pour l'homogénéisation cellulaire VAMUCH (Variational Asymptotic Method for Unit Cell Homogenization). Le modèle le plus couramment utilisé est celui par éléments finis.

En plus d'avoir une réponse moyenne du matériau multiphasé, ce genre de modélisation permet d'avoir une estimation des incompatibilités de déformation et ainsi des champs de contraintes associés. Pour se faire, chacune de ces méthodes micro-mécaniques emploient des arrangements périodiques ou aléatoires de phases sur un volume élémentaire représentatif. Par exemple, Weissenbek [178] a modélisé par éléments finis l'effet d'une distribution fine de particules renforçantes d'oxydes piégées dans une matrice métallique. Il a comparé ses résultats avec le modèle de Mori et Tanaka. Le fait de connaître le champ de contrainte/déformation autour des inclusions rend possible la prédiction de l'endommagement localisé. Le Graverend a par exemple étudié l'effet de phases TCP [179, 180] et de la porosité [180] sur le champ de contrainte de la « matrice  $\gamma/\gamma'$  » environnante du MC2.

### 4.3. Modélisation d'un matériau ou système à gradient de propriétés

Un matériau à gradient de propriétés est très souvent discrétisé en strates homogènes. L'identification des lois de comportement de chacune de ces couches (par homogénéisation ou modélisation numérique, par caractérisation mécanique) rend possible la modélisation globale d'un système à gradient de propriétés. Les exemples de modélisations sont nombreux mais deux familles de modélisations se dégagent :

- La modélisation du comportement en service
- L'endommagement du système à gradient de propriétés amenant à sa ruine.

#### 4.3.a) La modélisation du comportement du système en service

Un matériau à gradient de propriétés est un matériau fonctionnel. La combinaison de matériaux distincts permet d'améliorer les propriétés électriques, magnétiques, mécaniques, thermiques du système global. La simulation du comportement en service d'un matériau à gradient de propriétés permet de limiter considérablement le nombre d'expériences en vue d'optimiser sa fonction (efficacité, rendement). Elle a pour principale vocation l'optimisation dimensionnelle de la pièce vis-à-vis des sollicitations endurées. Un matériau fonctionnel inefficace représente un coût de matière première, de conception et d'élaboration considérable.

#### 4.3.b) La modélisation de l'intégrité du système

La modélisation de l'intégrité et de l'endommagement du système est un besoin industriel majeur. Superposer des couches dont les propriétés sont différentes les unes des autres n'est pas sans conséquence. Un mauvais dimensionnement peut entraîner la ruine du système sous des conditions de service normales voire accidentelles. La modélisation par éléments finis est un outil puissant pour ce genre d'application. Les problèmes de

dégradation rencontrés sont souvent d'origine thermomécanique. Les écarts de coefficient de dilatation et la difficulté d'accommodation mécanique (plasticité ou viscoplasticité) peut amener à différents types de ruines : l'ondulation de surface avec (wrinkling) ou sans décohésion (buckling), la fissuration transverse ou la délamination.

Par exemple, l'écaillage des barrières thermiques est un problème récurrent et déterminant dans le choix des sous-couches. Une barrière thermique déposée sur une aube de turbines est une masse tournante supplémentaire qui n'a pas de vertu mécanique. Sa fonction est d'imposer un gradient thermique correct pour que le substrat opère à une température convenable, plus froide. L'écaillage partiel de ces barrières thermiques amène à la ruine du système du fait de l'échauffement local et de la masse tournante supplémentaire. En service, ce système évolue du fait de l'oxydation. La croissance de la couche d'alumine TGO se fait au détriment de la consommation d'aluminium de la sous couche et de transformation de phase associées ( $\beta \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ ). Ces transformations de phases imposent des changements de volume au cours du temps (loi parabolique). Néanmoins, les transformations de phases liées au cyclage thermique sont plus dévastatrices. Le TGO est fragile et son coefficient de dilatation est faible. La phase  $\gamma$  est plus ductile que les phases  $\gamma'$  et  $\beta$ . C'est pourquoi, la prise en compte de ces paramètres évolutifs dans les analyses par éléments finis permet une meilleure estimation des durées de vie de tels systèmes.

### Synthèse

*Les matériaux fonctionnels représentent un coût considérable en matière première, en procédé et en conception. L'optimisation du dimensionnement des matériaux à gradient de propriétés et la durabilité de ces systèmes requiert une attention particulière. Pour limiter les campagnes d'essais lourdes et coûteuses, la modélisation numérique est une voie économique et prévisionnelle. Différents niveaux de modélisation sont nécessaires pour une bonne description de ces systèmes :*

*Composition chimique + procédé + sollicitations  $\rightarrow$  Microstructure*

*Microstructure + composition chimique  $\rightarrow$  Propriétés locales*

*Sollicitation + système complet + lois de comportement locales  $\rightarrow$  Propriétés globales, endommagement*



## **Chapitre 2: Le système à gradient de microstructure étudié**

### **« superalliage monocristallin revêtu »**

<b>Introduction .....</b>	<b>39</b>
<b>1. Elaboration du système et gradient de microstructure initial (superalliage revêtu) .....</b>	<b>40</b>
1.1. Les superalliages monocristallins .....	40
1.1.a ) Du polycristal au monocristal .....	40
1.1.b ) Elaboration des superalliages monocristallins.....	42
1.1.b.i ) Solidification dirigée .....	42
1.1.b.ii ) Traitements thermiques .....	43
1.1.b.iii ) Microstructure et composition chimique : une vision multi-échelle .....	44
1.2. Le revêtement.....	49
1.2.a ) Les revêtements pour pales .....	50
1.2.b ) Elaboration du revêtement .....	51
1.2.b.i ) Le co-dépôt électrolytique de MCrAlY .....	51
1.2.b.ii ) Microstructure et composition chimique « état de réception » .....	51
1.3. La zone d'interdiffusion .....	53
<b>2. Evolutions microstructurales lors de sollicitations à haute température .....</b>	<b>55</b>
2.1. Le superalliage .....	55
2.1.a ) Evolutions dans le volume.....	55
2.1.a.i ) Evolution du paramètre de maille et désaccord paramétrique.....	55
2.1.a.ii ) Dissolution des précipités $\gamma'$ à haute température .....	55
2.1.a.iii ) Réduction du degré d'ordre dans la phase $\gamma'$ .....	57
2.1.a.iv ) Germination et croissance de nouvelles phases : les TCP .....	57
2.1.a.v ) Processus de fluage et évolutions morphologiques de la microstructure $\gamma/\gamma'$ .....	58
2.1.b ) Evolutions surfaciques .....	62
2.1.b.i ) Oxydation à haute température : effet du cyclage thermique.....	62
2.1.b.ii ) Zone affectée par l'oxydation.....	64
2.2. Le revêtement.....	64
2.2.a ) Evolutions microstructurales : oxydation et interdiffusion .....	64
2.2.b ) Oxydation à haute température .....	65
2.3. La zone d'interdiffusion .....	66
<b>3. Comportement mécanique des différentes strates du système .....</b>	<b>70</b>
3.1. Comportement en traction.....	71
3.1.a ) Le superalliage.....	71
3.1.b ) Le revêtement .....	72
3.2. Comportement en fluage .....	73
3.2.a ) Généralités .....	73
3.2.b ) Le superalliage.....	74
3.2.c ) Le revêtement.....	74
3.2.d ) Le système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa.....	75
3.3. Dilatation thermique .....	75
<b>4. Echelles microstructurales des différentes strates du système et impact microstructural et comportemental .....</b>	<b>77</b>
4.1. Le superalliage .....	77
4.2. Le revêtement.....	79
4.2.a ) Particules de CrAlYTa .....	79
4.2.b ) Porosité .....	79
4.2.c ) L'alumine de sablage .....	79
4.3. La zone d'interdiffusion .....	80



## Introduction

L'un des objectifs de cette thèse est de statuer sur la faisabilité de caractériser mécaniquement un système à gradient de propriétés à partir d'essais réalisés indépendamment sur les différentes strates constitutives de ce système. Le système support à notre étude est un superalliage monocristallin, sur lequel est déposé un revêtement métallique de protection. Plus précisément, nous avons étudié le superalliage MC2 revêtu d'une couche d'alliage NiCoCrAlYTa par co-dépôt électrolytique. Ce système est couramment employé dans les turbines à gaz aéronautiques ou terrestres. Il est notamment utilisé par Turbomeca-SAFRAN pour les aubes de turbines haute pression (HP) des moteurs d'hélicoptères.

Le superalliage MC2 a été développé par l'ONERA [181, 182] dans le but de répondre aux attentes de Turbomeca-SAFRAN quant aux propriétés de résistance au fluage et à la fatigue, à des températures comprises entre 600 et 1100°C. Les aubes de turbines se composent de deux parties : une partie en forme de pied de sapin<sup>1</sup> par laquelle elles sont assemblées au disque de turbines et un profil d'aube<sup>2</sup>. Ces aubes sont soumises à deux types de sollicitations mécaniques critiques. Les pieds de sapin sont soumis à de la fatigue alors que les profils d'aubes sont plutôt sollicités en fluage. Dans notre cas, nous allons nous intéresser au profil d'aube. Celui-ci subit principalement un effort constant de traction suivant l'axe principal de l'aube, dû à la force centrifuge, provoquant le fluage de la pièce. La pièce est également soumise à des températures élevées, qui, combinées au caractère oxydant (O<sub>2</sub>) et corrosif (NaCl, SO<sub>2</sub>) de son environnement, entraînent une dégradation du système. Cette dégradation peut être sévère (Figure 2-1) en service et engendrer une diminution de ses propriétés mécaniques [4, 5, 34-37, 40, 183-185].

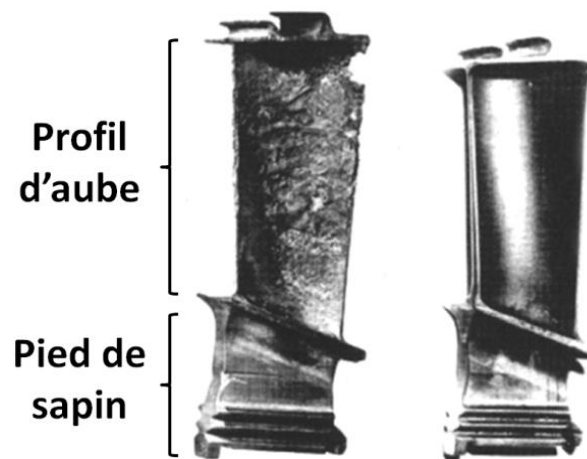


Figure 2-1 : Illustration de l'effet de la corrosion sur une pale nue (gauche) et sur une pale revêtue (droite) après 2500h de vol en zone marine à basse altitude [186]

L'emploi d'un revêtement NiCoCrAlYTa permet l'amélioration de la résistance aux attaques environnementales (oxydation haute température et corrosion à basse et moyenne température). Sa fonction est surfacique : protéger le superalliage des agressions

<sup>1</sup> Le pied de sapin correspond à la partie basse de l'aube. De par sa forme, il assure la fixation de l'aube au disque de turbine

<sup>2</sup> Le profil d'aube correspond à la partie supérieure de l'aube. Elle assure la conversion énergétique de la poussée des gaz de combustion en rotation du rotor

environnementales. Le superalliage a, quant à lui, une fonction volumique : apporter la résistance mécanique nécessaire à haute température. Pour autant, le revêtement est un apport de matière supplémentaire ; une masse tournante, à priori considérée comme non porteuse de l'effort mécanique.

Le revêtement et le substrat vont interdiffuser à haute température. La microstructure et la composition chimique du substrat vont ainsi être modifiées sur quelques dizaines de micromètres. La question de l'influence de ce dépôt sur la réponse mécanique du système complet à haute température se pose [1, 184, 187-193]. L'objectif de cette nouvelle étude est d'apporter un moyen permettant de quantifier les évolutions locales du comportement mécanique de ce système. Cette revue bibliographique présentera le système MC2/NiCoCrAlYTa depuis son élaboration jusqu'à ses évolutions en conditions représentatives des sollicitations en service. Nous décrirons les dégradations de chacune des couches du système en fonction du temps, à savoir :

- la zone substrat (Z.S.), c'est-à-dire le MC2 à cœur ;
- le revêtement (Z.R.), soit le NiCoCrAlYTa initialement déposé ;
- la zone d'interdiffusion (Z.I.) qui est le fruit de l'interdiffusion des deux premières couches, et le siège de nombreuses hétérogénéités microstructurales.

La microstructure de la zone d'interdiffusion va être gouvernée par la microstructure et la composition chimique à la fois du revêtement et du substrat. Les hétérogénéités de chacun des matériaux vont se répercuter sur la microstructure de cette zone de mélange.

## **1. Elaboration du système et gradient de microstructure initial (superalliage revêtu)**

Les « superalliages » sont des matériaux métalliques dont la composition chimique et la microstructure ont été adaptées pour supporter des contraintes mécaniques élevées à haute température. Ils ont également une assez bonne tenue en oxydation et en corrosion. Cependant, il est difficile d'élaborer le matériau parfait répondant à ces deux besoins (tenue mécanique et environnementale). De ce fait, les revêtements NiCoCrAlYTa s'avèrent nécessaires afin de protéger le superalliage des agressions environnementales. Les techniques d'élaboration du système complet seront détaillées dans cette partie, de l'élaboration du superalliage et du revêtement, aux traitements thermiques.

### **1.1. Les superalliages monocristallins**

Nous verrons dans cette partie l'historique du développement de tels matériaux et leur intérêt pour des applications à haute température.

#### **1.1.a) Du polycristal au monocristal**

Historiquement, les superalliages à base de nickel découlent de l'amélioration de la composition chimique d'aciers austénitiques pour des applications mécaniques à des températures excédant 600°C. En effet, Chevenard [194] a montré que l'ajout d'aluminium

et de titane dans des aciers riches en nickel entraînait la précipitation de la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, et que celle-ci avait un pouvoir renforçant plus important que la martensite. L'excellent comportement mécanique de ces alliages dans une gamme de température de 600 à 1100°C est le fruit aussi bien d'une optimisation de leur composition chimique que de leur microstructure [195-199]. Les performances mécaniques des superalliages monocristallins à base de nickel résultent de leur microstructure biphasée particulière. Celle-ci est constituée d'une matrice  $\gamma$ -Ni (solution solide à base de nickel de structure CFC) renforcée par des précipités cuboïdaux  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) (phase intermétallique ordonnée de structure L1<sub>2</sub>).

Les fabricants et les utilisateurs de turbines à gaz (pour l'aéronautique et la production d'électricité) ont participé au développement des superalliages. Les compositions chimiques ont été optimisées pour conserver de bonnes propriétés mécaniques malgré des températures de fonctionnement de plusieurs dizaines de degrés Celsius supérieures. Des procédés d'élaboration novateurs ont été mis au point, comme la solidification dirigée. En effet, face à des conditions de service (thermiques comme mécaniques) de plus en plus sévères, les aubes polycristallines à grains équiaxes ont été dans un premiers temps (années 60) remplacées par des aubes à grains orientés colonnaires, pour finalement aboutir aux aubes monocristallines (années 70) d'orientation cristalline <001> (Figure 2-2).

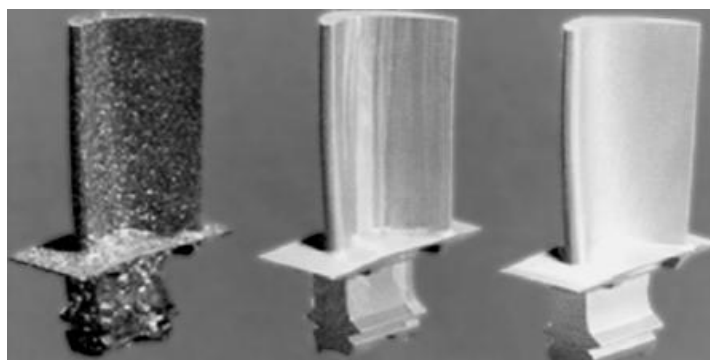


Figure 2-2: Evolutions microstructurales des aubes HP. a) Polycristalline à grains équiaxes, b) Polycristalline à grains colonnaires, c) Monocristalline [200]

Éliminer les joints de grains transverses à l'axe principal de sollicitation mécanique augmente considérablement la résistance à la fatigue à haute température [195]. Conjointement, la composition chimique des superalliages a été optimisée [197, 199, 201]. Les éléments renforçant la cohésion des grains (C, B, ..) ont été retirés, des éléments réfractaires tels que le rhénium et le ruthénium ont été ajoutés pour augmenter la température de solvus et ainsi améliorer les propriétés à plus haute température. L'augmentation de la résistance en fluage est due à l'augmentation de la fraction volumique de phase  $\gamma'$  à haute température et par le renforcement en solution solide. Par la suite, d'autres éléments ont été rajoutés dans le but d'améliorer l'aptitude à la solidification monocristalline (grains parasites « Freckle », porosités, ségrégations chimiques, etc.) [202, 203]. Au cours des différentes générations d'alliage, un panel de nuances a été élaboré pour répondre aux besoins spécifiques des différents motoristes [201]. La composition nominale de quelques superalliages monocristallins mentionnés dans ce document est reportée dans le Tableau 2-1. Le nickel n'y apparaît pas car il constitue la base. La distinction entre les différentes générations provient du type et de la quantité d'éléments présents dans les alliages et non des propriétés intrinsèques des alliages. Les alliages de première génération



sont, par exemple, dépourvus de rhénium. Celui-ci a été introduit dans les alliages de seconde génération, avec des teneurs ne dépassant pas 3% massique (soit 1% atomique). Les alliages de troisième génération possèdent entre 3 et 6% massique de rhénium (soit 2% atomique). L'ajout de ruthénium concerne les alliages de quatrième génération [204-206].

**Tableau 2-1 : Composition chimique (% mass.) de différents superalliages répertoriés par génération**

<i>Alliage à base de nickel</i>		<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Re</i>	<i>Ru</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Ta</i>	<i>Autres</i>
1 <sup>ère</sup> Génération	AM1	7,8	6,5	2	5,7	-	-	5,2	1,1	7,9	
	AM3	8	5,5	2	5,7	-	-	6	2	3,5	
	CMSX-2	8	4,6	0,6	7,9	-	-	5,6	1	6	
	CMSX-6	8	4,6	0,6	7,9	-	-	5,6	1	6	0,1 Hf
	René N4	9	8	2	6	-	-	3,7	4,2	4	0,5 Nb
	PWA 1480	10	5	-	4	-	-	5	1,5	12	
	MC2	8	5	2	8	-	-	5	1,5	6	
2 <sup>nde</sup> Génération	CMSX-4	6,5	9	0,6	6	3	-	5,6	1	6,5	0,1 Hf
	PWA 1484	5	10	2	6	3	-	5,6	-	8,7	0,1 Hf
	René N5	7	8	2	5	3	-	6,2	-	7	0,2 Hf
3 <sup>ème</sup> Génération	CMSX-10	2	3	0,4	5	6	-	5,7	0,2	8	0,03 Hf 0,1 Nb
	René N6	4,2	12,5	1,4	5,4	5,4	-	5,75	-	7,2	0,15 Hf 0,05 C
	TMS 75	3	12	2	6	5	-	6	-	6	0,1 Hf
4 <sup>ème</sup> Génération	MCNG	4	-	1	5	4	4	6	0,5	5	0,1 Hf
	TMS-138	3,2	5,8	2,8	5,9	5	3,6	5,9	-	5,6	0,1 Hf

### 1.1.b) Elaboration des superalliages monocristallins

#### 1.1.b.i) Solidification dirigée

L'obtention d'un monocristal nécessite des conditions de solidification particulières. Le métal fondu a la composition de l'alliage souhaité. Il est disposé dans un moule en céramique posé sur une sole refroidie. L'ensemble de ce dispositif est placé dans un four imposant un gradient de température. Le choix de l'orientation du monocristal est rendu possible par l'utilisation d'un sélecteur de grain (Figure 2-3.a)). L'orientation choisie pour les aubes de turbines est la direction <001>, correspondant aux meilleures propriétés en fluage et à une très bonne résistance à la fatigue thermique [207]. Le tirage du moule et le gradient thermique imposé au niveau du front de solidification vont entraîner une croissance dendritique (Figure 2-3.b) et c)). Ce procédé, développé dans les années 60 chez Pratt & Whitney (US) [195], est appelé procédé de Bridgman-Stockbarger.

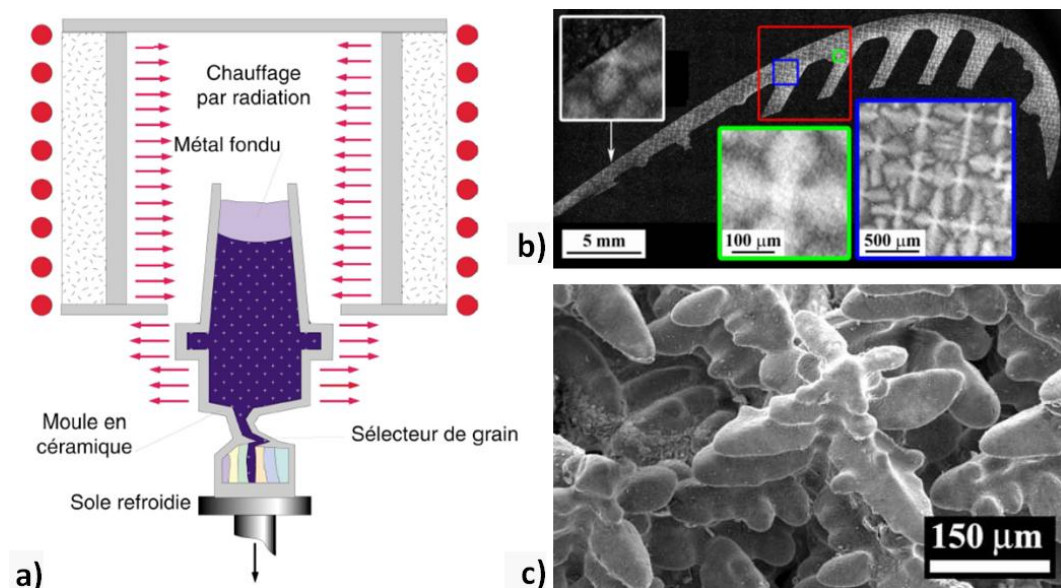


Figure 2-3 : a) Principe de solidification monocristalline de type BRIDGMAN [208],  
b) Visualisation des dendrites à l'échelle d'une section d'aube PWA1484 [209],  
c) Réseau de dendrites obtenu par décantation lors de la solidification [210]

#### 1.1.b.ii) Traitements thermiques

A la suite de sa solidification, le superalliage monocristallin est marqué par différentes échelles d'hétérogénéités qu'il est important d'estomper [198, 211-214]. Pour se faire, un traitement thermique d'homogénéisation est effectué à une température permettant la remise en solution totale de la microstructure  $\gamma/\gamma'$  sans pour autant générer de zone de brûlure (fusion partielle de zones de microségrégation chimique). Ce traitement d'homogénéisation « T » est adapté à la fois à la nuance employée mais aussi à des obligations industrielles. Le temps nécessaire à l'homogénéisation « parfaite » d'un monocristal est relativement long (100h dans [215]) et est inadapté aux contraintes de la production industrielle. Un compromis est fait (3h à 1300°C dans le cas du MC2) de manière à obtenir un niveau de ségrégation chimique acceptable. Il devrait en résulter ainsi une homogénéité des tailles de précipités lors des traitements thermiques d'optimisation, mais ceci est notamment démenti par Grosdidier [211]. Le refroidissement contrôlé post traitement « T » est nécessaire à la bonne répartition, taille et morphologie des précipités  $\gamma'$ . La Figure 2-4 met en évidence les écarts de ségrégation chimique avant et après traitement « T ».

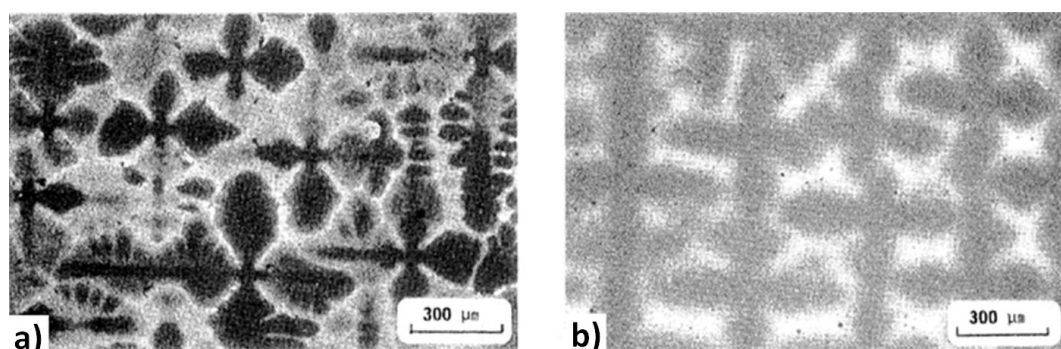


Figure 2-4 : Observation au microscope optique de l'effet d'un traitement thermique d'homogénéisation sur la microstructure dendritique d'un superalliage monocristallin CMSX-2 :  
a) Avant et b) Après un traitement thermique de 3h à 1300°C [216]

Les traitements d'optimisation microstructurale, appelés « R1/R2 », permettent la croissance des précipités  $\gamma'$  en vue d'une réponse mécanique optimale dans les conditions de service [198]. Ils dépendent des différentes nuances d'alliages, et sont parfois intégrés et adaptés aux étapes d'élaboration du système complet, c'est-à-dire le système revêtu. En effet, le traitement R1, qui est le traitement de précipitation de la phase  $\gamma'$  au sein du superalliage, va faire croître les « germes » issues du refroidissement contrôlé du traitement d'homogénéisation « T » et leur donner une morphologie cuboïdale et une taille de 350 à 450 nm. Ce traitement, de 6h à 1080°C pour le MC2, est également destiné à provoquer l'adhésion du dépôt sur le substrat par interdiffusion. Le refroidissement à l'air après traitement « R1 » génère une reprécipitation de petits  $\gamma'$  secondaires de taille nanométrique dans les couloirs de matrice  $\gamma$ . Bien que ces précipités présentent un durcissement supplémentaire à moyenne et basse température (650°C), ils détériorent considérablement la ductilité et la sensibilité à la ténacité à moyennes et hautes températures. Le traitement « R2 » (20h à 870°C pour le MC2) est un traitement de coalescence pendant lequel les précipités primaires, environ 15-20 fois plus gros, croissent au détriment des petits précipités secondaires [207].

### 1.1.b.iii ) Microstructure et composition chimique : une vision multi-échelle

#### Microstructure

La microstructure cuboïdale du superalliage MC2 est observable sur la Figure 2-5.a) en microscopie électronique en transmission en champ sombre en sélectionnant une tache de surstructure de la phase  $\gamma'$ . Les précipités  $\gamma'$ , cohérents avec la matrice  $\gamma$  (Figure 2-5.b)) sont parfaitement alignés les uns par rapport aux autres, créant un réseau de couloirs de phase  $\gamma$  orientés suivant les directions  $\langle 001 \rangle$ . L'étroitesse des couloirs de la matrice entrave le mouvement des dislocations, et limite ainsi la déformation plastique. Suite aux traitements R1/R2, la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  est proche de 70% [181]. La morphologie cubique des précipités est due au champ de contraintes induit par la cohabitation des deux phases en épitaxie (Figure 2-5.b)).

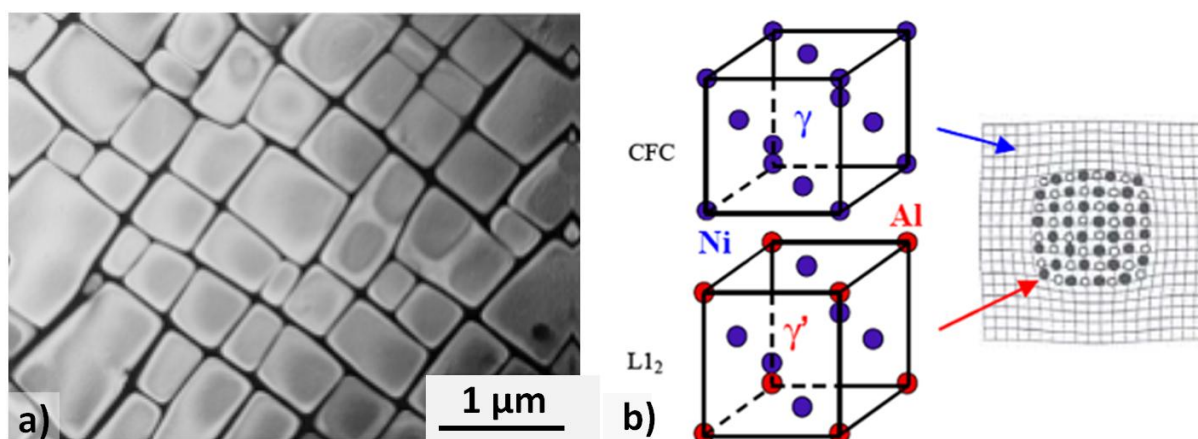


Figure 2-5 : a) Microstructure R1/R2 du MC2 à l'échelle du précipité [217],  
b) Représentation cristallographique des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ , et de leur cohérence dans le superalliage

#### Composition chimique

La composition chimique moyenne du MC2 est présentée dans le Tableau 2-2. Les éléments chimiques constituant le superalliage se répartissent entre les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  afin

de respecter l'équilibre thermodynamique entre ces phases. Des mesures de composition de la matrice et des précipités réalisés par Duval sont également données dans le Tableau 2-2 [218]. On s'aperçoit que Al, Ti, Ta ségrègent fortement dans la phase  $\gamma'$  alors que les autres éléments se localisent préférentiellement dans la matrice  $\gamma$ . Le rapport de la concentration atomique d'un élément dans la phase  $\gamma'$  par rapport à celle dans la phase  $\gamma$  est appelé le coefficient de partage, noté  $k_i^{\gamma'/\gamma}$  et défini selon l'expression suivante :

$$k_i^{\gamma'/\gamma} = x_i^{\gamma'} / x_i^{\gamma}$$

$x_i^{\gamma}$  et  $x_i^{\gamma'}$  correspondent respectivement à la concentration atomique de l'élément  $i$  dans les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ . La teneur en W des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  présentée dans le Tableau 2-2 est supérieure à sa teneur moyenne dans l'alliage. La microsonde atomique, de par le faible volume de matière analysée, et un moyen d'analyse local. Une teneur moyenne en W de 3,4% atomique pourrait expliquer ce partage entre  $\gamma$  et  $\gamma'$ , teneur mesurable en cœur de dendrite.

**Tableau 2-2 : Composition chimique du MC2 (% at.) et répartition chimique des différents éléments d'alliage dans chacune des phases après traitements R1-R2 [218]**

éléments	Ni	Cr	Co	Mo	W*	Al	Ti	Ta
$x_{MC2}$ (at%)	66,5	9,3	5,1	1,3	2,6	11,2	1,9	2,0
$x_{\gamma-MC2}$ (at%)	55,4	25,9	9,1	2,75	4,1	2,9	0,3	0,3
$x_{\gamma'-MC2}$ (at%)	70,9	1,8	3,5	0,6	3,1	14,8	3,1	2,2
$k_i^{\gamma'/\gamma}$	-	0,07	0,38	0,22	0,76	5,1	10	7,3

\*teneur en W dans  $\gamma$  et  $\gamma'$  certainement mesurées dans une zone enrichie en W (dendrites).

### **Effet de la chimie et du réseau cristallin sur le paramètre de maille : le désaccord paramétrique**

Le paramètre de maille d'une phase dépend de sa composition chimique et de sa conformation allotropique. C'est pourquoi, Fredholm [219] a mis en regard l'effet de l'addition d'éléments sur l'expansion des mailles  $\gamma$ -Ni ( $a_{Ni}^{\gamma}=3,524\text{\AA}$ ) et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al ( $a_{Ni_3Al}^{\gamma'}=3,567\text{\AA}$ ) dans un superalliage CMSX-2 à 20°C. Ces expressions ont été revisitées par Caron [220] qui a introduit d'autres éléments chimiques tels que le rhénium, le ruthénium et le cobalt que l'on retrouve dans les alliages de nouvelles générations. Ces équations ont été établies à l'aide d'une méthode décrite par Watanabe [221] faisant appel au coefficient de Vegard de chaque élément :

$$a^{\gamma} = a_{Ni}^{\gamma} + 0,11x_{Cr}^{\gamma} + 0,0196x_{Co}^{\gamma} + 0,478x_{Mo}^{\gamma} + 0,444x_{W}^{\gamma} + 0,7x_{Nb}^{\gamma} + 0,7x_{Ta}^{\gamma} + 0,179x_{Al}^{\gamma} + 0,422x_{Ti}^{\gamma} + 0,441x_{Re}^{\gamma} + 0,3125x_{Ru}^{\gamma}$$

$$a^{\gamma'} = a_{Ni_3Al}^{\gamma'} + 0,003 - 0,004x_{Cr}^{\gamma'} + 0,208x_{Mo}^{\gamma'} + 0,194x_{W}^{\gamma'} + 0,262x_{Re}^{\gamma'} + 0,1335x_{Ru}^{\gamma'} + 0,258x_{Ti}^{\gamma'} + 0,5x_{Ta}^{\gamma'} + 0,46x_{Nb}^{\gamma'}$$

De ces relations découlent une différence de paramètre de maille entre  $\gamma$  et  $\gamma'$  pour le MC2. Le désaccord paramétrique  $\delta$ , ou misfit, donne l'accommodation nécessaire entre les deux réseaux au niveau de l'interface précipité/matrice. Il s'évalue selon l'équation :

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

La valeur du désaccord paramétrique contrôle la microstructure  $\gamma/\gamma'$ , et plus précisément la morphologie cuboïdale de la phase  $\gamma'$ . Selon le signe du désaccord paramétrique, cette accommodation va générer des contraintes locales de traction ou de compression, qui ont fait l'objet de nombreuses études. Le signe du désaccord paramétrique est négatif à haute température pour la plupart des superalliages à base de nickel alors qu'il peut s'avérer positif à température ambiante [222]. Ceci s'explique par le fait que le coefficient de dilatation de la phase  $\gamma$  est supérieur à celui de la phase  $\gamma'$  [223]. Différents moyens expérimentaux ont été mis en place de manière à quantifier cette incompatibilité de réseau : la diffraction des rayons X [220, 224-229] et des neutrons [230-235], la CBED (« Convergent Beam Electron Diffraction » ou « Diffraction d'électrons à faisceau convergent ») [236] ou encore la mesure de la périodicité des dislocations dans le réseau d'interface  $\gamma/\gamma'$  [220, 222, 237, 238]. Bien que la valeur du désaccord paramétrique soit de l'ordre de  $10^{-3}$  pour la plupart des superalliages, des répercussions sur le comportement mécanique et sur l'évolution morphologique des précipités  $\gamma'$  sont avérées.

### **Ségrégations et répartitions chimiques**

La solidification dendritique entraîne une hétérogénéité de composition chimique à l'échelle des dendrites. Les conditions d'élaboration ainsi que la composition chimique moyenne de l'alliage contrôlent la croissance dendritique de la phase  $\gamma$  lors de la solidification. Les éléments  $\gamma$ -gènes vont donc avoir tendance à se retrouver en cœur de dendrite. Les coefficients de diffusion et les coefficients de partage des éléments chimiques étant différents, cela va générer des ségrégations chimiques lors de la solidification. L'amplitude de ces ségrégations dépend fortement des conditions de solidification et de refroidissement. Une solidification rapide va provoquer une distance interdendritique relativement petite et des gradients de concentration chimique importants. Lors de solidifications à plus faible vitesse, une redistribution des solutés par diffusion dans le solide déjà formé peut avoir lieu [239]. Ces contrastes chimiques ont fait l'objet de nombreuses études sur des états bruts de solidification par analyse à la microsonde de Castaing [203, 240, 241], et plus spécifiquement depuis l'introduction de rhénium dans les alliages de seconde génération. L'introduction de cet élément réfractaire causait le phénomène de « Freckles » observé si l'écart de composition entre les dendrites, ainsi que la distance entre les axes primaires de dendrite, étaient trop grands. Du fait de leur partition entre les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ , le titane, le tantale et l'aluminium ont tendance à ségréger dans les sillons interdendritiques alors que les teneurs en tungstène, chrome, cobalt sont plus élevées en cœur de dendrite (Figure 2-6). En ce qui concerne le molybdène, Pollock [203] trouve des résultats opposés à Caldwell sur LMSX-1 [240] et Durand-charre sur AM1 [207]. Selon Pollock, le molybdène ségrége préférentiellement en cœur de dendrite, résultat en accord avec Duval [218], qui montre une ségrégation préférentielle de cet élément dans  $\gamma$ .

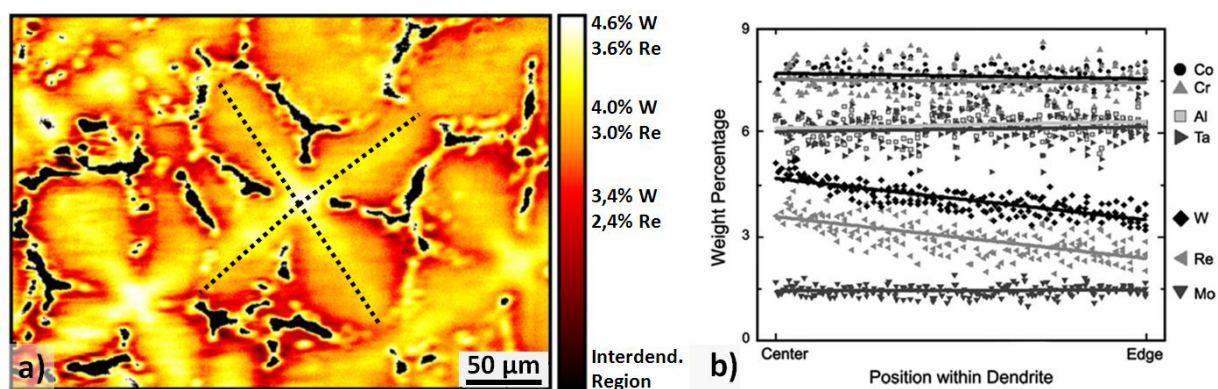


Figure 2-6 : Répartition d'éléments d'alliage à l'échelle dendritique d'un superalliage René N5 brut de solidification [241]. a) Cartographie EPMA du W et du Re.  
b) Mesure locale EPMA sur différentes dendrites

Le coefficient de distribution  $k_i$  caractérise le niveau de ségrégation à l'échelle dendritique [213, 242] :

$$k_i = C_i^{den} / C_i^{int}$$

$C_i^{den}$  et  $C_i^{int}$  correspondent respectivement aux concentrations massiques de l'élément  $i$  en cœur de dendrite et dans la zone interdendritique. Pollock et Tin [203] ont fait une revue de différents superallages de deuxième et troisième génération (modèles et commerciaux) de manière à encadrer le coefficient de distribution des différents éléments d'alliage (Tableau 2-3). Caldwell et al. ont montré que l'ajout de n'importe quel élément d'addition, excepté le cobalt et le molybdène, renforce la ségrégation de celui-ci [240]. L'ajout de cobalt (4 à 12% massique) et/ou de molybdène (0 à 1,6% massique) tend à minimiser les ségrégations des autres éléments, hormis le nickel.

Pour obtenir une composition plus homogène, un traitement thermique dit « d'homogénéisation » est nécessaire. Ayrault [243] montre l'effet de la durée du traitement thermique « T » à 1315°C, sur la répartition des éléments chimiques W, Ta, Ti, Co et Mo, dans le CMSX-2. Les teneurs en Ti et Mo tendent à s'uniformiser plus rapidement que celles de Ta et W. D'autres études confirment cette tendance [198, 211-214, 244].

Tableau 2-3 : Encadrement du coefficient de distribution  $k_i = C_i^{den} / C_i^{int}$  pour des alliages de 2<sup>nde</sup> et 3<sup>ème</sup> génération [203]

Eléments	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Re
$k_i$	-	1,05- 1,17	1,03- 1,13	1,13- 1,46	1,28- 1,58	0,81- 0,95	-	0,67- 0,80	1,23- 1,60

La microstructure optimisée du MC2 est biphasée  $\gamma/\gamma'$ . Du fait des traitements thermiques standards réalisés sur une macrostructure non homogène, des différences de taille et de forme des précipités de phase  $\gamma'$  ont pu être observés sur différents alliages [211]. La cohérence entre les précipités et la matrice est contrôlée par la composition chimique locale. Il est donc important de connaître la répartition chimique de chacun des éléments dans chacune des deux phases après les traitements d'homogénéisation et de revenu ( $k_i^{\gamma'/\gamma}$ ). Les compositions chimiques atomiques des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  du MC2 ont été déterminées par sonde atomique, et sont mentionnées dans le Tableau 2-2 [218]. Amouyal



[245] observe par sonde atomique tomographique et démontre par le calcul du premier principe d'énergies de formation par substitution, que W est  $\gamma'$ -gène dans le ternaire Ni-Cr-W ( $k_{W(Ni-Al-Cr-W)}^{\gamma'/\gamma} > 1$ ). L'ajout de Ta tend à rejeter W dans la phase  $\gamma$  ( $k_{W(Ni-Al-Cr-W-Ta)}^{\gamma'/\gamma} < 1$ ). Ceci peut avoir des répercussions fortes à l'échelle dendritique quant à la distribution des éléments par phase, et donc au paramètre de maille respectif de chaque phase (ségrégation de W en cœur de dendrite et déplétion en Ta). D'autres techniques telles que l'extraction de précipités [246], peuvent être employées pour déterminer les compositions chimiques des deux phases.

La composition chimique locale différente entre dendrites et région interdendritique donne lieu à des différences de paramètres de maille des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ . Des valeurs différentes de désaccord paramétrique ont été constatées entre dendrite et espace interdendritique [225-227, 229, 236, 247]. Le désaccord paramétrique s'avère être plus marqué en cœur de dendrite qu'en sillon interdendritique, du fait notamment de la ségrégation du tungstène et du rhénium. La contrainte élastique d'accommodation de réseau cristallin entre  $\gamma$  et  $\gamma'$  est donc différente dans les deux régions dendritiques [248] et laisse présager une différence de comportement entre elles à haute température. Les répercussions de cette ségrégation sont présentées en Annexe 2.

### **Effet de la chimie sur le comportement des superalliages**

L'effet des éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques visées est très important [197, 249, 250]. Différents aspects peuvent être dégagés, à savoir, le renforcement de la matrice, la fraction volumique de précipités, la tenue à la corrosion et à l'oxydation à haute température et la stabilisation d'autres phases. Dans le cadre de notre étude, les teneurs en éléments d'alliage sont importantes à :

- L'échelle mésoscopique dans le substrat : entre dendrites et zone interdendritique ;
- L'échelle microscopique des précipités  $\gamma'$  et de la matrice  $\gamma$  ;
- L'échelle de la profondeur du superalliage affecté par l'interdiffusion avec un revêtement ;
- L'échelle de la profondeur du superalliage affecté sous la couche d'oxyde par la déplétion en éléments oxydables.

Une teneur élevée en aluminium favorise la tenue à l'oxydation à haute température par la formation d'une couche d'alumine  $\alpha$  dense, continue et protectrice en surface. De plus, l'aluminium a la vertu de durcir l'alliage par la stabilisation de la structure L1<sub>2</sub>- $\gamma'$ .

D'autres éléments  $\gamma'$ -gènes, tels que le titane et le tantale, viennent augmenter la fraction volumique de précipités  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et durcir cette phase en se substituant à l'aluminium. L'ajout de ces éléments accroît l'énergie de paroi d'antiphase par rapport à celle de faute d'empilement, induisant une augmentation de la quantité de fautes d'empilement formées à plus basse température. Ceci améliore la durée de vie en sollicitation de fluage [251]. En plus d'améliorer les propriétés mécaniques des superalliages (traction et fluage), le tantale contribue à l'augmentation de leur ductilité [252].

Le cobalt,  $\gamma$ -gène, renforce la phase  $\gamma$  par durcissement en solution solide. Il augmente légèrement la température de solidus mais diminue largement la température de

solvus. La variation de la teneur en cobalt entre 0 et 10% massique présente peu d'effet sur la fraction volumique de précipités, sur les coefficients de partage des autres éléments d'alliage, ou encore sur le désaccord paramétrique, contrairement au tungstène et au tantale [246]. Khan montre que l'ajout de cobalt (jusqu'à 7,5%) est néfaste pour les propriétés mécaniques entre 750 et 1050°C [253]. A contrario, l'ajout d'une quantité plus importante en cobalt (>10 % massique) est bénéfique pour le comportement en fluage des superalliages à base de nickel polycristallins [254, 255] et ralentit la coalescence des précipités  $\gamma'$  [1].

Le chrome, fortement  $\gamma$ -gène, favorise le comportement vis-à-vis de la corrosion et de l'oxydation par la formation d'oxydes protecteurs. Il participe cependant à la formation de phases topologiquement compactes (TCP : Topologically Close Packed). Ces phases sont néfastes sous certaines conditions de sollicitation du fait de leur caractère fragile (Partie 2.1.a.iv ) ).

Le molybdène apporte un durcissement de la solution solide  $\gamma$  essentiellement, alors que le tungstène participe au renforcement des deux phases. Ces deux éléments, à même titre que le chrome et le tantale, contribuent à la formation de phases  $\mu$ -TCP en conditions de service.

D'autres formes de durcissement existent, en plus du durcissement en solution solide et du durcissement par formation de précipités entravant le chemin des dislocations. En effet, la composition chimique impacte directement le paramètre de maille de chacune des phases et peut donc entraîner une augmentation de l'énergie de paroi d'antiphase.

De plus, à haute température, la diffusion des éléments est à prendre en compte pour certains mécanismes thermiquement activés, tels que la coalescence et la déformation viscoplastique. Des valeurs de coefficients de diffusion des différents éléments d'alliage dans le nickel ont été mesurées par interdiffusion [256-258] ou calculées [155, 259]. La faible mobilité du tungstène, d'un ordre de grandeur inférieure aux autres éléments dans le nickel cubique à faces centrées ( $D_W^{Ni} \ll D_{Mo}^{Ni} < D_{Co}^{Ni} < D_{Cr}^{Ni} < D_{Ta}^{Ni} \ll D_{Ti}^{Ni} < D_{Al}^{Ni}$ ), a donc un impact aussi bien sur l'homogénéisation du monocristal que sur les hétérogénéités de comportement qui en découle.

## 1.2. Le revêtement

Les aubes de turbines haute pression sont des pièces soumises à des conditions de services extrêmes (mécaniques, thermiques et environnementales), et ce pour des durées de vie de plusieurs milliers d'heures. La composition chimique et la microstructure des superalliages monocristallins ont été optimisées surtout pour le comportement mécanique. Il s'en suit des faiblesses des alliages du point de vue de la résistance à la corrosion et l'oxydation à haute température. L'ajout d'un revêtement protecteur est devenu une étape nécessaire lors de la conception des pièces. Dissocier les fonctions de tenue mécanique et de tenue à la corrosion a permis de continuer dans un premier temps à dimensionner les pièces d'après leur comportement mécanique. Mais la question de l'interaction entre le revêtement et le comportement mécanique de la pièce est vite apparue comme une source de dégradation à la fois de la tenue mécanique du superalliage [191] et de la tenue à la corrosion du revêtement [260].



### 1.2.a) Les revêtements pour pales

Les revêtements ont pour but de protéger le substrat vis-à-vis de la corrosion et de l'oxydation. Différentes familles de revêtements protecteurs pour aubes de turbines sont utilisées, tels que les revêtements MCrAlY (avec M = Ni et/ou Co), les aluminures de diffusion  $\beta$ -NiAl,  $\beta$ -(Ni,Pt)Al ou  $\gamma$ -Ni/ $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al riche en Pt. Ces mêmes revêtements sont parfois eux-mêmes revêtus d'une barrière thermique constituée de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Thermal Barrier Coating : TBC) [260-265]. L'objectif principal des différents revêtements reste identique, à savoir, éviter la dégradation chimique du substrat en formant un oxyde stable ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appelé aussi TGO pour Thermally Grown Oxide). Cet oxyde, protecteur et adhérent, fait office de barrière de diffusion pour l'oxygène, l'azote, le carbone et le soufre vers le substrat. De plus, le système barrière thermique a pour fonction de diminuer la température de la surface de l'aube.

D'autres propriétés sont attendues des revêtements, notamment une bonne résistance à la fissuration par fatigue thermique, une adéquation chimique avec le superalliage [266], un coefficient de dilatation thermique proche de celui du substrat, une température de transition ductile/fragile basse. Sans ces propriétés, lors de sollicitations de fluage, de fatigue et de cyclage thermique, le revêtement pourrait accélérer la ruine du système.

Historiquement, les premiers revêtements alumino-formeurs employés ont été les aluminures de diffusion simples [267] (début des années 70) puis modifiés au platine [268, 269] (1972) ou avec des éléments réactifs (Hf, Y, Ce, La) [270-272]). Différentes techniques de dépôt ont été développées [273] en collaboration proche avec les motoristes [274]. La cémentation en phase vapeur (cémentation en caisse ou hors-caisse) est le procédé le plus utilisé à l'échelle industrielle. La CVD (Chemical Vapor Deposition) et la PVD (Physical Vapor Deposition) sont plus chères mais permettent un meilleur contrôle de la réaction. Elles permettent ainsi d'élaborer des revêtements contenant moins d'impuretés et ayant une durée de vie améliorée, et ce sur des géométries complexes. Par la suite, des revêtements de type MCrAlY ont vu le jour [275]. La teneur en chrome plus élevée de ces revêtements offre une meilleure tenue à la corrosion que les aluminures de diffusion sans Pt [276]. Les procédés utilisés pour ces revêtements sont les procédés EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition), Arc-PVD, de projection plasma sous vide VPS (Vacuum Plasma Spray) ou LPPS (Low Pressure Plasma Spray), de co-dépôt électrolytique et HVOF (High Velocity Oxygen Fuel ou Projection par Flamme Supersonique). Enfin, les aluminures comme les revêtements MCrAlY ont aussi été enrichis par des métaux précieux tels que le platine, le palladium, le rhénium et le ruthénium. Ces éléments ont pour objectif d'accroître l'adhérence du TGO et d'améliorer la résistance à la corrosion. Le Pt est de loin le plus utilisé. Des revêtements dits « smart overlay coatings » ont été également étudiés (MCrAlY enrichis en aluminium et/ou chrome) [277] ou en Pt [278]. Finalement, les systèmes barrière thermique (BT) constituent la dernière avancée en termes de protection. Ce système stratifié est constitué d'un revêtement aluminoformeur recouvert d'une couche de zircone partiellement stabilisé par de l'yttrine, obtenue par procédé EBPVD ou par projection plasma sous air (APS). Les voies sol-gel [279] ou SPS (Spark Plasma Sintering) [280, 281] sont également explorées en laboratoire. L'emploi du SPS, permet le dépôt de la sous couche aluminoformeuse, de la zircone ou encore du système BT complet en une seule étape, [280] et ce sur des géométries pouvant être complexes [282]. Les systèmes barrière thermique permettent de réduire d'environ 150°C la température du métal des aubes de turbines refroidies.

Le revêtement NiCoCrAlYTa (de type MCrAlY) répond aux exigences spécifiques des moteurs d'hélicoptère TURBOMECA pour la protection des pales haute pression [283].

### 1.2.b) Elaboration du revêtement

Différents procédés de dépôt ont été introduits dans la partie ci-dessus. Nous ne nous intéresserons par la suite qu'à la technique de co-dépôt électrolytique appliquée au revêtement NiCoCrAlYTa qui est le matériau étudié dans le cadre de cette thèse. La Figure 2-7 illustre le fonctionnement de ce procédé.

#### 1.2.b.i) Le co-dépôt électrolytique de MCrAlY

La pièce à revêtir est préalablement traitée « T ». Suite au sablage, un premier dépôt de nickel est réalisé en guise de sous couche d'accroche. La pièce est ensuite plongée dans un bain contenant du nickel et du cobalt en solution et dans lequel baignent de fines particules de CrAlYTa en suspension. Ce mélange, agité, permet de réduire les hétérogénéités de composition chimique du revêtement. Ce procédé est électrolytique ; une source de courant électrique est donc nécessaire pour sa réalisation. Les traitements R1/R2 sont ensuite réalisés pour permettre l'interdiffusion entre les particules de CrAlYTa et la matrice de (Ni,Co) et l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage.

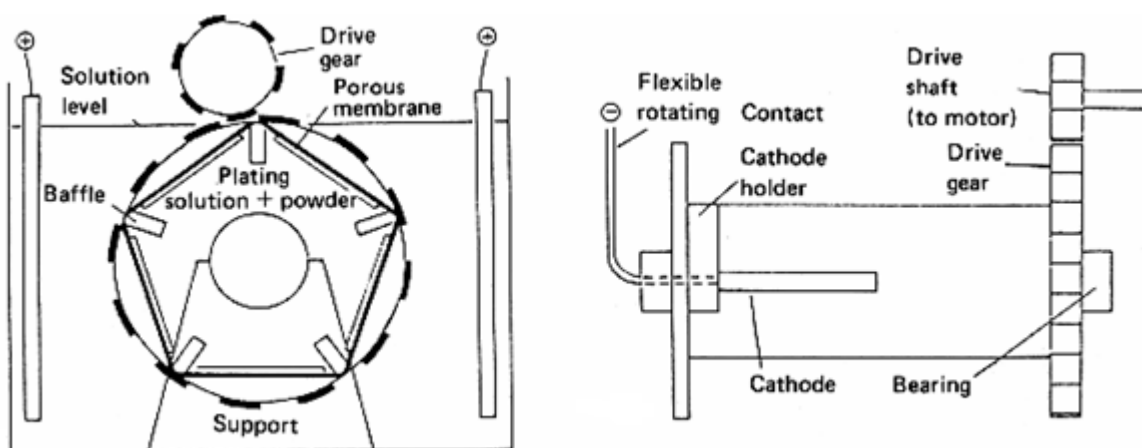


Figure 2-7 : Schéma de principe du fonctionnement du co-dépôt électrolytique [283]

#### 1.2.b.ii) Microstructure et composition chimique « état de réception »

Suite aux traitements R1-R2, le revêtement NiCoCrAlYTa est de type  $\beta/\gamma/\gamma'$ . Cette microstructure est considérée comme « état de réception ». Le revêtement est constitué d'une matrice  $\gamma$ -Ni (solution solide à base de nickel de structure CFC) dans laquelle sont piégées des phases  $L1_2\text{-}\gamma'-(\text{Ni,Co,Cr})_3(\text{Al,Ti})$  et  $B2\text{-}\beta-(\text{Ni,Co})\text{Al}$ . Des précipités  $(\text{Ta,Ti})\text{C}$  sont également dispersés dans la matrice (Figure 2-8).

D'autres phases peuvent être observées à l'état de réception tel  $\sigma-(\text{Ni,Co})\text{Cr}$  (phase tétragonale),  $\alpha\text{-Cr}$ ,  $M_5Y$  ( $M=\text{Ni,Co}$ ) et  $Y_2O_3$  [284]. L'occurrence de ces phases dépend aussi bien de la composition chimique du dépôt, que du type de procédé et des traitements de diffusion. Des ségrégations ont été observées pour l'yttrium en surface [285] ou aux joints de grains [286]. La fourchette de composition tolérée par Turbomeca-SAFRAN est présentée dans le Tableau 2-4 [287].

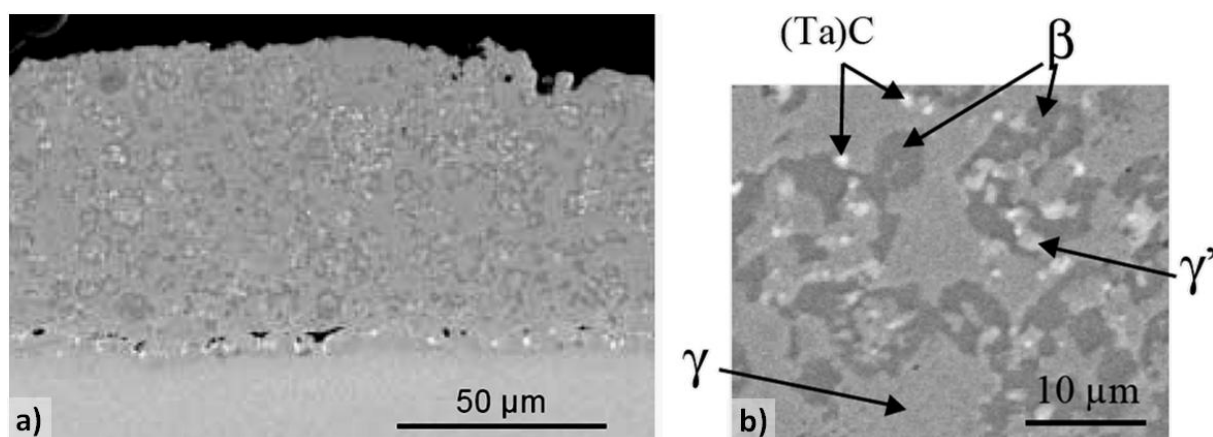


Figure 2-8 : Microstructure du NiCoCrAlYTa à l'état de réception R1-R2.  
a) Vue d'ensemble du revêtement. b) Répartition des différentes phases constitutives

La composition chimique [263, 288] d'un revêtement doit être adaptée à l'application visée mais aussi au substrat. Chaque élément joue un rôle précis vis-à-vis des propriétés requises, et leur teneur doit être optimisée. Par exemple, l'ajout de nickel dans les revêtements pour aubes de turbines a pour objectif de limiter l'interdiffusion avec le substrat et d'accommoder les coefficients de dilatations des deux couches. Le cobalt,  $\beta$ -gène, augmente la ductilité [264]. L'aluminium a pour visée d'améliorer les propriétés en oxydation à haute température par la formation d'une couche d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dense et protectrice. Il a tendance, à plus forte concentration, à fragiliser le revêtement [289]. Le chrome assure une bonne résistance vis-à-vis de la corrosion à moyenne température par la formation de sulfures de chrome stables ou d'une couche d'alumine continue même pour de faibles teneurs en aluminium. Il contribue à la formation de phases TCP en zone d'interdiffusion et de SRZ (Secondary Reaction Zone) sur les alliages de générations supérieures [290]. Le titane, non présent initialement dans le revêtement, est le fruit de l'interdiffusion. Il a pour conséquence de former l'oxyde TiO<sub>2</sub>, qui favorise l'écaillage de l'alumine [291]. Le tantale permet de piéger le titane au sein du revêtement par la formation de carbures stables ((Ta,Ti)C) [263, 292, 293]. L'yttrium [294] comme l'hafnium sont des éléments réactifs qui diminuent la cinétique de croissance de la couche d'alumine, augmente la résistance de cette dernière et limitent l'écaillage [285, 295]. Ceci peut s'expliquer par un meilleur ancrage mécanique ainsi qu'à une réduction des contraintes de croissance de la couche d'oxyde, et à la réduction de sa cinétique de croissance. Néanmoins, ces éléments doivent être utilisés avec parcimonie. Un ajout trop important entraîne la formation d'oxydes intergranulaires sous la couche d'alumine, à croissance rapide qui vont être des sources de concentrations de contrainte. L'yttrium peut également participer à la dégradation des propriétés du revêtement contre la corrosion à chaud par l'introduction de soufre [296].

Tableau 2-4 : Composition chimique (% at.) du NiCoCrAlYTa

Eléments	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
$x_{\min}$ (at%)	Base	15,8	17,8	14,1	0,2	1,2
$x_{\max}$ (at%)	Base	28,2	21,6	17,8	0,3	1,5

### 1.3. La zone d'interdiffusion

Le choix d'un revêtement est lié au substrat qu'il doit protéger. L'interdiffusion provient du gradient de potentiel chimique entre le revêtement et le substrat. Celle-ci peut s'avérer néfaste pour la durée de vie des revêtements protecteurs mais aussi du substrat. Les revêtements NiCoCrAlY sont de meilleurs candidats que les revêtements NiCrAlY et CoNiCrAlY en terme d'épaisseur affectée par l'interdiffusion, peu importe le superalliage à base de nickel considéré [297].

Pour ce couple superalliage/revêtement, le chrome, le cobalt, l'aluminium et l'yttrium diffusent du revêtement vers le substrat. Le nickel, le tantale, le titane, le tungstène et le molybdène diffusent quant à eux vers la surface. Du fait de ces différents flux de matière, les microstructures engendrées sont parfois difficilement prédictibles et des modélisations numériques sont tentées [161, 298]. Des phases, telles que les TCP, peuvent croître dans ces régions dès l'état de réception. Rappelons le, ces phases sont considérées néfastes de par leur caractère fragile. Néanmoins, elles peuvent faire office de barrière de diffusion [291, 299]. De même, la présence d'alumine de sablage résiduelle lors du procédé de co-dépôt peut perturber les flux de diffusion [300].

La microstructure typique de la zone d'interdiffusion du couple MC2/NiCoCrAlYTa est décrite dans les thèses de Boudot [190], Dryepondt [1] et Raffaitin [193] (Figure 2-9). Suite aux traitements R1 et R2, la microstructure est constituée de différentes strates parallèles au front de diffusion sur une profondeur de 15-20  $\mu\text{m}$ . L'interface initiale revêtement/substrat est pointillée de pores, de précipités riches en chrome [301], de précipités (Ta,Ti)C et d'alumine de sablage. En se déplaçant vers le substrat, se trouve une zone monophasée  $\gamma$ , qui est le fruit de la diffusion des éléments  $\gamma$ -gènes Co et Cr vers le superalliage. S'en suit une microstructure  $\gamma/\gamma'$  en « palmiers » sous forme de « gros îlots ». Le traitement de surface, induisant un état de contraintes résiduelles de compression (sablage), est à l'origine de cette recristallisation cellulaire qui a pu croître lors des traitements de diffusion [184]. Matan [302] et Biermann [303] montrent qu'un état de contraintes résiduelles est à l'origine de la coalescence lors du maintien à haute température. Le MC2 comme le NiCoCrAlYTa sont définis selon une gamme de composition chimique. Des phases TCP peuvent être également présentes à l'état de réception selon le gradient de composition chimique locale, notamment à cause de la diffusion du chrome [157, 161, 206, 263, 304]. Cette zone dite de « codiffusion » est dissociée d'une zone sous-jacente de mise en radeaux  $\gamma/\gamma'$  parallèle à l'interface initiale.

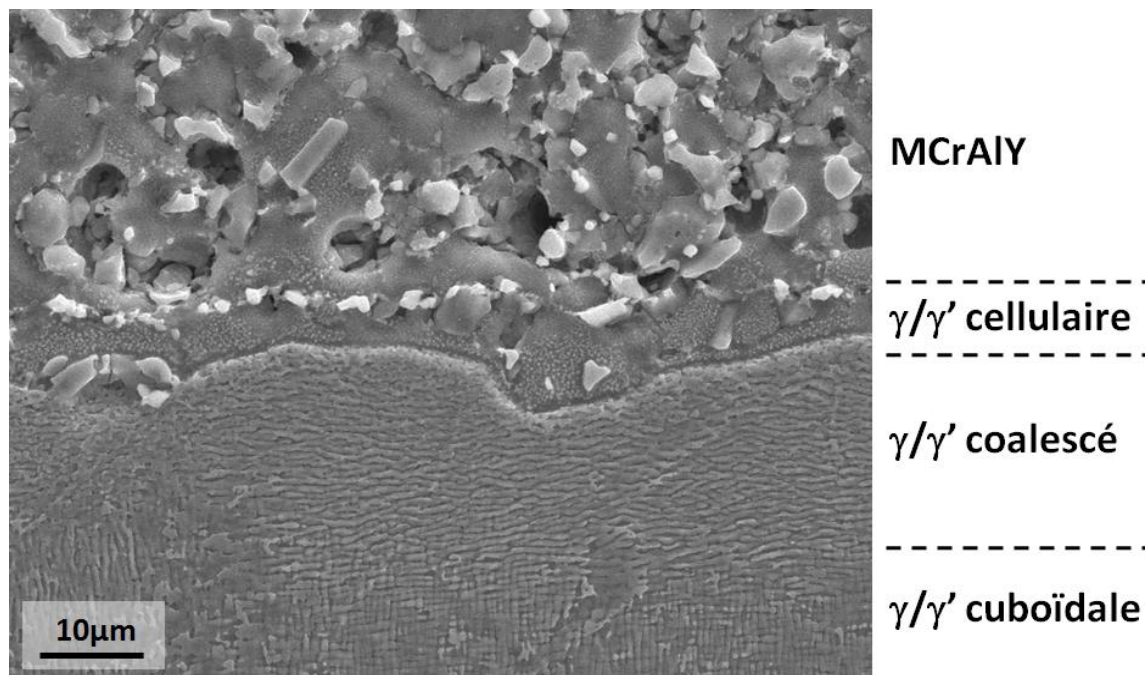


Figure 2-9 : Microstructure typique de la zone d'interdiffusion MC2/NiCoCrAlYTa co-dépôt révélée par attaque « positive » [1]

### Synthèse

*L'emploi de monocristaux a constitué une avancée majeure pour l'amélioration des propriétés mécaniques en fluage et fatigue des superalliages à haute température. De plus, la microstructure biphasée particulière de ces alliages est le fruit d'une optimisation de composition chimique mais aussi des traitements thermiques. L'élaboration d'un monocristal n'est pas sans défaut. Les ségrégations chimiques non estompées par les traitements thermiques standards et le niveau de porosité feront l'objet d'une attention particulière. En effet, ils sont une source potentielle de dispersion lors d'essais sur éprouvettes plus minces que la distance moyenne entre ces hétérogénéités. L'ensemble des éléments décrits dans cette partie (écart de composition chimique, de taille et de morphologie de précipités, désaccord paramétrique) laisse pressentir des écarts de comportement mécanique à l'échelle dendritique.*

*Différentes familles de revêtements existent, dont les principaux sont les aluminures de diffusion et les dépôts de MCrAlY (M=Ni,Co). Ces revêtements sont conçus pour protéger le substrat des agressions environnementales (oxydation et corrosion). Dans cette étude, nous travaillerons avec un revêtement déposé. La microstructure de ce type de dépôt à l'« état de réception » est indépendante du superalliage qu'il protège.*

*Néanmoins, l'interdiffusion entre ces deux matériaux génère une zone à microstructure très dépendante de leurs compositions chimiques et de la procédure de dépôt. La macrostructure dendritique du substrat peut également entraîner des variations de microstructure dans cette zone d'interdiffusion.*

## 2. Evolutions microstructurales lors de sollicitations à haute température

Le système étudié évolue dans le temps selon les sollicitations rencontrées (température et/ou contrainte). Ces changements microstructuraux ont des répercussions sur les propriétés physiques et mécaniques.

### 2.1. Le superalliage

#### 2.1.a ) Evolutions dans le volume

La mise en température d'un matériau peut s'accompagner de différents phénomènes physiques, à savoir :

- L'expansion thermique ;
- Le déplacement de l'équilibre entre phases préexistantes ;
- La germination/croissance de nouvelles phases.

##### 2.1.a.i ) Evolution du paramètre de maille et désaccord paramétrique

Le désaccord paramétrique, présenté en partie 1.1.b.iii ) , représente la déformation induite par la différence de paramètre de maille des précipités  $\gamma'$  avec la matrice  $\gamma$ . Il est associé à une distorsion du réseau cristallographique aux interfaces  $\gamma/\gamma'$  qui peut être accommodée par des réseaux de dislocations d'interface et/ou par du transport de matière. La mesure de l'évolution de cet écart, lors du chauffage et du refroidissement du matériau a donné lieu à de nombreuses expériences. Le signe de l'écart paramétrique conditionne le type de mise en radeaux à haute température (type Parallèle P ou Normale N (cf. partie 2.1.a.v ) ). En plus de l'écart de paramètre cristallin à température ambiante vient s'ajouter la différence de coefficient de dilatation entre les deux phases [305-308]. En effet, le coefficient de dilatation de la phase  $\gamma$  ( $1,63.10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) est supérieur à celui de la phase  $\gamma'$  ( $1,26.10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) [306]. Ceci peut entraîner l'inversion du signe de l'écart paramétrique pour les superalliages à désaccord paramétrique positif à température ambiante lorsque la température augmente [309].

##### 2.1.a.ii ) Dissolution des précipités $\gamma'$ à haute température

Du fait de la composition globale des superalliages, le domaine biphasé  $\gamma/\gamma'$  évolue avec la température du fait de la dissolution de la phase  $\gamma'$ . Fredholm [219] a montré que la fraction volumique de précipités  $\gamma'$  dans le CMSX-2 est constante jusqu'à 950-1050°C. Au-delà de cette température, l'équilibre  $\gamma' \rightarrow \gamma + \gamma'$  va induire une mise en solution d'éléments  $\gamma'$ -gènes dans la matrice, modifiant ainsi le paramètre de maille de  $\gamma$ . Différentes techniques permettent de quantifier cette fraction volumique, à savoir l'analyse d'images obtenues au MEB [208, 310-312] ou en AFM [48, 313, 314], par sonde atomique [315], par extraction après dissolution d'une des deux phases [246], par mesure de résistivité électrique [316, 317] et par diffraction de rayon X in situ [231, 235, 307]. La Figure 2-10 met en évidence aussi bien la fraction volumique d'équilibre que la cinétique nécessaire pour y arriver.

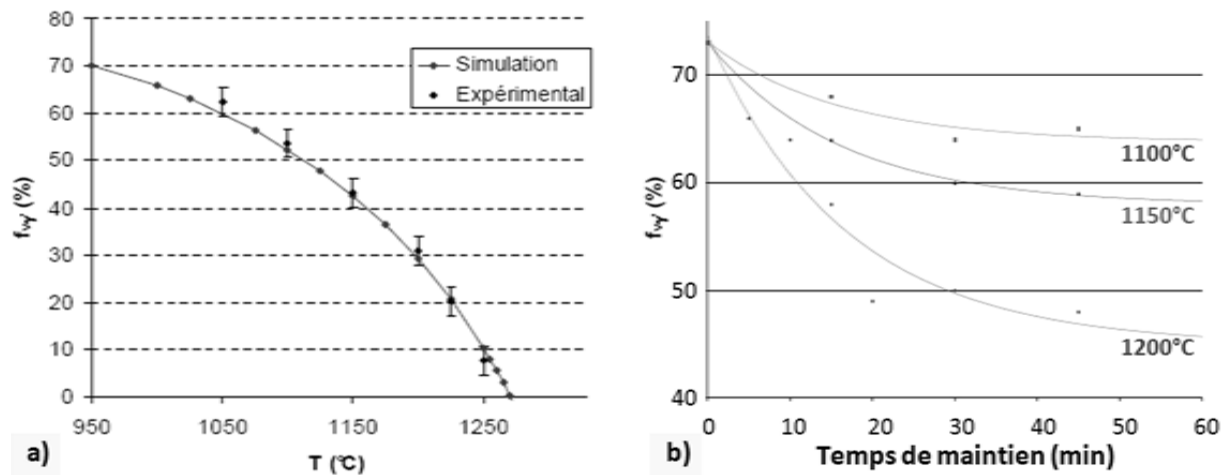


Figure 2-10 : Dissolution de la phase  $\gamma'$  dans le MC2 :  
a) Fraction d'équilibre, b) Cinétique de dissolution [208]

La cohérence entre le précipité  $\gamma'$  et la matrice  $\gamma$  a une forte importance sur la dissolution de la phase  $\gamma'$  [310-312]. Les précipités  $\gamma'$  vont se déstabiliser et disparaître quasi-instantanément, entraînant subséquemment la dissolution des voisins. En d'autres endroits, les précipités vont s'aligner selon la direction  $\langle 001 \rangle$ . Cormier a pu confirmer ce phénomène par un essai de dissolution in situ au MET [208]. Une dissolution sous charge ou à faible désaccord paramétrique s'avère être plus homogène et uniforme, et est gouvernée par la diffusion locale.

La proportion de précipités  $\gamma'$  diminue lors d'un maintien en température dans le domaine de dissolution de la phase  $\gamma'$ . Cette transformation de phase peut induire une contraction de l'éprouvette du fait de la modification de la composition de la phase  $\gamma$  (Figure 2-11). Ce phénomène a été mis en évidence par Siret [318].

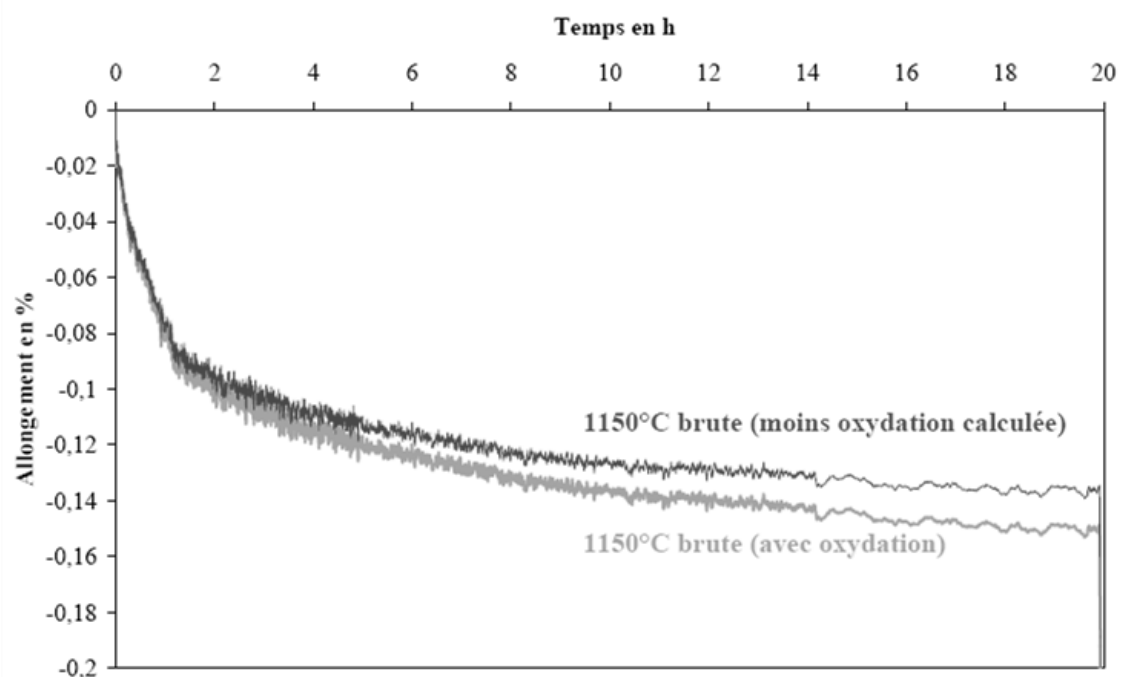


Figure 2-11 : Contraction d'une éprouvette MC2 lors d'un maintien sans charge à 1150  $^\circ\text{C}$  [318]

2.1.a.iii ) Réduction du degré d'ordre dans la phase  $\gamma'$

La température de réduction du degré d'ordre dans la phase  $\gamma'$  est inférieure à celle de remise en solution de la phase  $\gamma'$  (Figure 2-12). C'est pourquoi, cette modification d'énergie de paroi d'antiphase dans la phase  $\gamma'$  peut affecter le durcissement du matériau. L'ordre à très courte distance de la matrice de type  $DO_{22}$ - $Ni_3Cr$  est favorisé par la présence de W [217, 218]. Cet ordre de courte distance, associé à une énergie de paroi d'antiphase élevée, induit une contrainte de friction élevée empêchant la mobilité individuelle des dislocations [319-321].

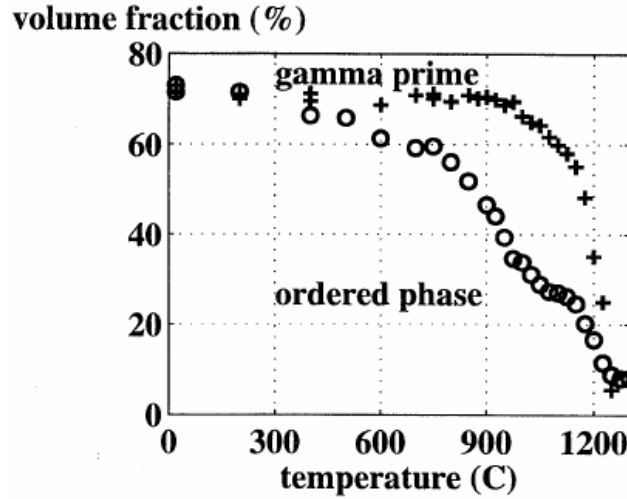


Figure 2-12 : Evolution de la fraction volumique de précipités  $\gamma'$  et de la phase ordonnée dans l'AM1 [322]

2.1.a.iv ) Germination et croissance de nouvelles phases : les TCP

Du fait de la teneur en chrome, molybdène et tungstène de certains alliages, des phases, fragiles ou fragilisantes, peuvent apparaître lors de maintiens à haute température. Ces phases  $\mu$ ,  $\sigma$  ou  $P$  ont la dénomination de TCP (Topologically Close Packed) [201, 207]. Différentes techniques ont permis de prévoir l'occurrence de ces phases. La méthode PHACOMP s'appuie sur la différence entre le nombre d'orbitales liantes et antiliantes pour chaque élément constitutif de l'alliage. Ceci fait intervenir la notion de trous d'électrons par éléments, qui, pondérés par un coefficient ajusté selon l'équation ci-dessous, permet d'attribuer un nombre de trous d'électrons  $Nv$  à l'alliage [323]. Les alliages à indice  $Nv$  supérieur à 2,45-2,5 ont tendance à former ces phases intermétalliques fragiles. La phase  $\mu$  peut apparaître pour des indices plus faible du moment où  $x_W/2 + x_{Mo} \geq 6\% at$ .

$$Nv = 4,66x_{Cr}^{\gamma} + 2,66x_{Fe}^{\gamma} + 1,71x_{Co}^{\gamma} + 0,66x_{Ni}^{\gamma} + 3,66x_{Mn}^{\gamma} + 5,66x_{V}^{\gamma} + 6,66x_{Si}^{\gamma} + 9,66(x_W^{\gamma} + x_{Mo}^{\gamma} + x_{Re}^{\gamma})$$

Une autre technique, NewPHACOMP, basée sur la prise en compte des électrons de la couche  $d$ , a permis d'établir la relation empirique suivante [304, 324].

$$\overline{Mdt} = 1,142x_{Cr} + 1,9x_{Al} + 0,777x_{Co} + 0,717x_{Ni} + 2,271x_{Ti} + 2,224x_{Ta} + 2,11x_{Nb} + 1,655x_W + 1,55x_{Mo} + 1,267x_{Re}$$

$\overline{Mdt}$  doit, dans ce cas présent, être inférieur ou égal à 0,991. Un indice  $\overline{Mdy}$  a été introduit, calculé à partir de la composition de la matrice  $\gamma$  et non de la concentration de l'alliage. Ceci amène à un domaine de faible probabilité de formation de phases TCP valable pour les



alliages de 2<sup>ème</sup> à 4<sup>ème</sup> génération (Figure 2-13.a) [217]). La précipitation de la phase  $\mu$  est favorisée à 1050°C. Elle s'avère également possible à d'autres températures à partir d'un temps de maintien défini par le diagramme TTT établi par Pessah (Figure 2-13.b) [244]). A l'aide de modélisation de type CALPHAD, l'apparition et la proportion de ces phases peuvent être prédites aussi bien sur un alliage nu que revêtu [157, 161].

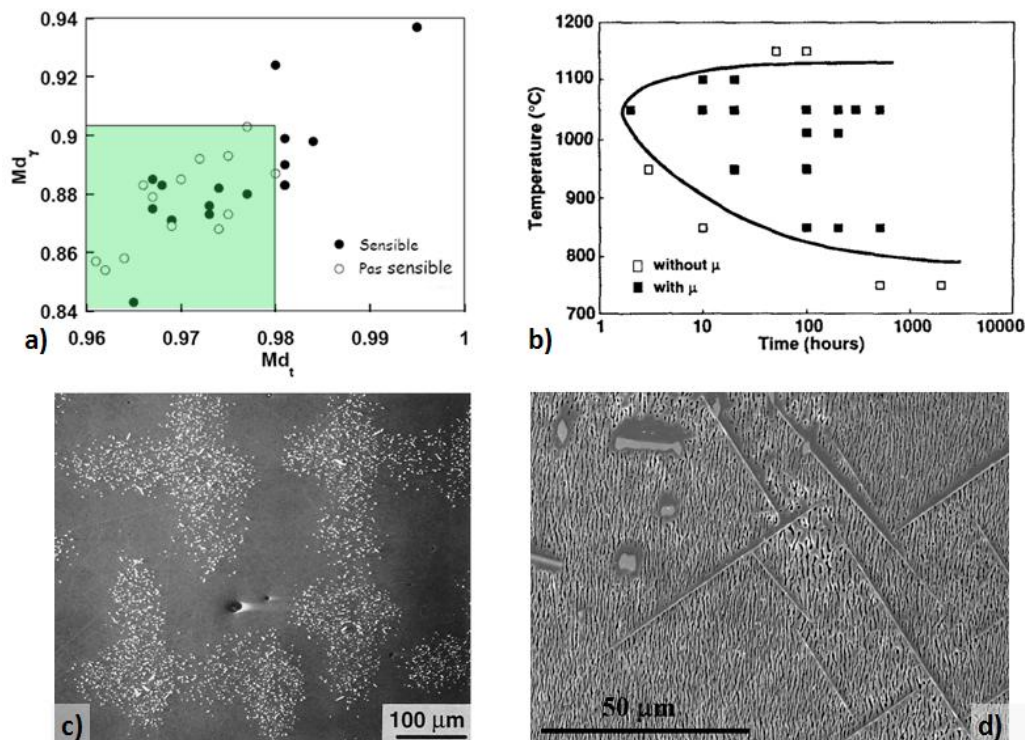


Figure 2-13 : Phase  $\mu$ -TCP dans le MC2 : a) Prévision à l'élaboration [217], b) Diagramme TTT [244], c) Localisation dendritique [325], d) Morphologies plaquettes et globulaire [1]

La composition chimique de la phase  $\mu$ , riche en W, Ni, Cr, Co et Mo, privilégie une précipitation dans les cœurs de dendrites. Ceci a été mis en évidence par Pessah en utilisant une nuance de MC2 riche en W (Figure 2-13.c) [325]). Différentes morphologies peuvent être observées, sous forme d'aiguilles, de plaquettes ou globulaire (Figure 2-13.d)). Bien que considérées comme néfastes pour leur caractère fragile, ces phases  $\mu$ -TCP sont tolérées jusqu'à une fraction volumique de 0,85%. En dessous de cette valeur, les propriétés mécaniques ne semblent pas altérées [325]. Ces phases n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques que la microstructure  $\gamma/\gamma'$ , plus ductile. Le champ de contrainte généré autour des précipités est endommageant pour le superalliage. Cet impact a pu être estimé autour d'un carbure par corrélation d'images [326] et par modélisation par éléments finis [179, 180].

#### 2.1.a.v ) Processus de fluage et évolutions morphologiques de la microstructure $\gamma/\gamma'$

La déformation viscoplastique, induite par un essai mécanique à charge et température constante, est dite déformation de fluage isotherme. L'allure d'une courbe de fluage est généralement segmentée en trois stades : le régime primaire, secondaire puis tertiaire. Dans le cas des superalliages à base de nickel, chacun des stades s'accompagne d'évolutions microstructurales qui témoignent de la stabilité microstructurale  $\gamma/\gamma'$  vis-à-vis de l'endommagement (Figure 2-14). La taille de ces stades dépend du couple « température/contrainte » investigué. Ce processus est thermiquement activé. De ce fait,

une faible variation de température affecte la vitesse de déformation. Il en est de même pour la charge mécanique. L'augmentation de la charge à température constante augmente la vitesse de déformation lors du fluage secondaire, ainsi que la durée des régimes primaire et tertiaire au détriment de la durée du fluage secondaire. L'effet de la température à charge constante est semblable. Il convient de distinguer deux régimes : le fluage basses températures/fortes contraintes ( $T < 900^\circ\text{C}$  et  $\sigma > 200\text{MPa}$ ) et hautes températures/faibles contraintes. Dans le cadre de la thèse, nous ne nous intéresserons qu'aux déformations hautes températures/faibles contraintes. Ces déformations conduisent à des évolutions morphologiques de la microstructure  $\gamma/\gamma'$  lors des différents stades de fluage. Les mécanismes de déformation dans ces conditions de sollicitations ont fait l'objet de nombreuses études sur des échantillons post mortem ou encore in situ.

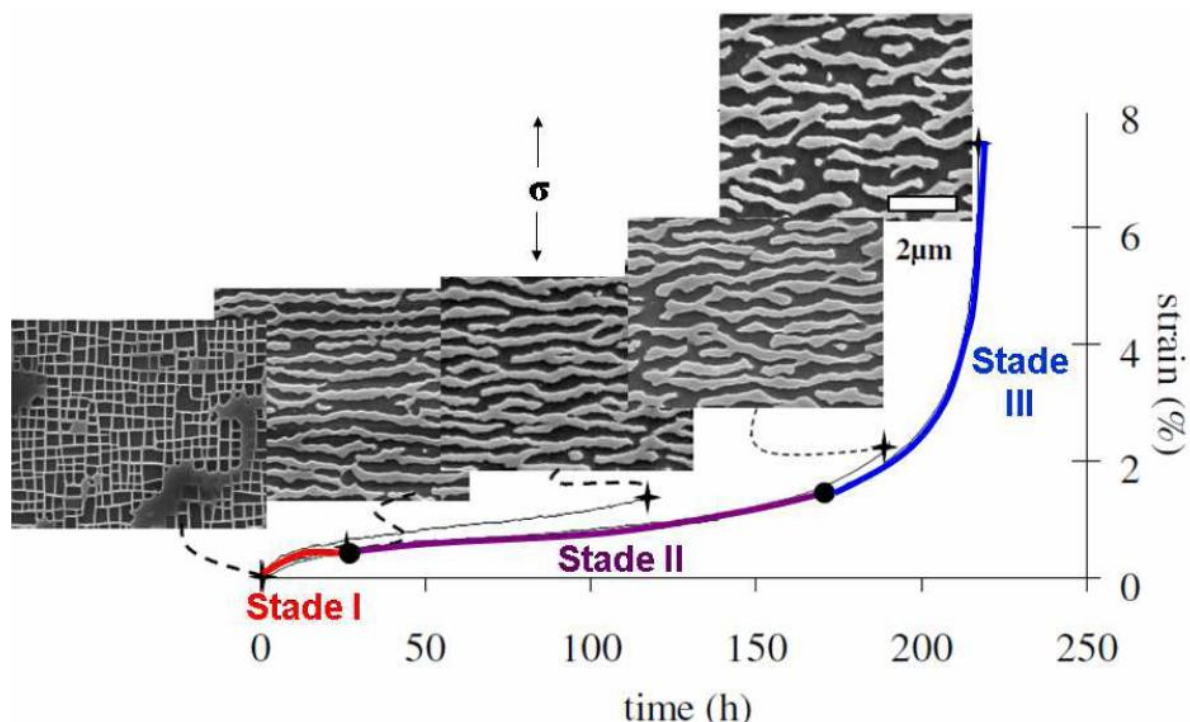


Figure 2-14 : Déformation viscoplastique et évolution microstructurale associée au cours d'un essai de fluage à  $1050^\circ\text{C}$ - $150\text{MPa}$  sur de l'AM1 (tiré de [235] adapté de [307])

### Le fluage primaire

Le fluage primaire est un régime transitoire pouvant avoir différentes allures selon les mécanismes engagés : allure de type sigmoïdal ou logarithmique. Dans le premier cas, une « période d'incubation » sans déformation macroscopique voire même de contraction peut précéder durant quelques heures la déformation viscoplastique [248, 306, 327]. Cette allure sigmoïdale est attribuée à la percolation des dislocations ou encore à la dissolution de la phase  $\gamma'$  pendant les premiers stades de fluage. La mise en radeaux sous contrainte (rafting) a été mise en évidence sur les superalliages monocristallins par Tien et Copley [328]. La mise en radeaux est tributaire de deux paramètres : le signe du désaccord paramétrique et le signe de la contrainte. La coalescence peut être parallèle (type P) ou normale (N) à l'axe de sollicitation. Comme indiqué en partie 2.1.a.i ) , le désaccord paramétrique est négatif à haute température pour la plupart des superalliages monocristallins commercialisés. Un effort de traction ou compression va respectivement

générer une coalescence de type N ou P [328, 329]. La corrélation signe de la force/type de coalescence est inversé pour un désaccord paramétrique positif. Véron a défini plus précisément des domaines désaccord paramétrique /contrainte pour un type de coalescence [330]. Chen a également introduit une contrainte seuil pour la mise en radeaux lors d'essais interrompus en utilisant des éprouvettes multi-sections [331]. La modélisation par champs de phases a permis une meilleure compréhension de ce mécanisme [332]. Le désaccord paramétrique initial de la microstructure cuboïdale évolue lors de la mise en radeaux [228]. Les désaccords paramétriques des interfaces parallèles à l'axe de sollicitation sont différents de ceux des interfaces perpendiculaires. Ceci engendre un gradient de pression hydrostatique entraînant le transport d'éléments le long des interfaces  $\gamma/\gamma'$  entre couloirs parallèles et perpendiculaires à la contrainte [306, 333-335]. Les éléments  $\gamma'$ -gènes migrent des interfaces perpendiculaires à la contrainte vers les interfaces parallèles à la contrainte lors d'essais de traction. Ceci conduit à la formation des radeaux perpendiculaires à la contrainte par jonction des précipités cuboïdaux. Un flux opposé de chrome a lieu. Les flux sont opposés lors d'un essai de traction.

Dans le cas d'un fluage primaire de type logarithmique, la déformation viscoplastique est effective dès l'application de la charge. Durant ce stade-là, la déformation s'initie dans les couloirs de matrice  $\gamma$  perpendiculaires à l'effort où des dislocations de type  $a/2 < 110 >$  - pour la plupart vis - prennent naissance et se déplacent sur les plans  $\{111\}$ . Les précipités  $\gamma'$ , ainsi que l'ordre à courte distance, ont la faculté d'entraver et de bloquer le mouvement des dislocations. Les dislocations vont laisser des segments de caractère  $60^\circ$  sur les interfaces [219, 336-338]. Deux types de segments de vecteurs de Burgers différents vont alors se combiner pour former un réseau tridimensionnel en se déplaçant par mouvement de glissement et de montée [339-342]. Cet empilement de dislocations génère un état d'écrouissage de la phase  $\gamma$ . La vitesse de déformation diminue progressivement dans le temps pour atteindre un régime stationnaire appelé secondaire. La mise en radeaux s'initie lors de ce régime, et résulte de la superposition de trois champs de contraintes : la contrainte appliquée, la contrainte de cohérence cristalline [248] et la contrainte induite par la présence de dislocations [308, 338, 343].

En négligeant l'éventuel temps d'incubation, le régime primaire peut être décrit par la loi puissance suivante :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \beta t^m \text{ avec } m \in [0; 1]$$

### **Le fluage secondaire**

Durant le régime de fluage secondaire, la vitesse de déformation est minimale, voire parfois presque nulle. La rapidité de la déformation du régime primaire est liée à la création et au mouvement des dislocations dans les couloirs  $\gamma$ . Durant le stade de fluage secondaire, le réseau de dislocations est parfaitement formé et la mise en radeaux progresse. L'étroitesse des couloirs et la finesse du réseau de dislocations rend de plus en plus difficile la genèse de nouvelles dislocations, ce qui induit une vitesse de fluage minimale. De par les très longues distances à parcourir par les dislocations le long des interfaces, la microstructure en radeaux est une barrière forte face à la mobilité des dislocations par montée. Le glissement des dislocations entre les précipités est corrélé à la contrainte d'Orowan, dépendante de la tension de ligne de dislocation et de la largeur de couloir. Des déplacements de dislocations par glissement dévié de leur partie vis sont également envisageables lorsque celles-ci se déplacent entre les précipités. La dislocation va

ainsi pouvoir rebondir plusieurs fois d'interface en interface et changer de couloir de matrice. A ceci s'ajoute la possibilité de restauration dynamique et statique des dislocations, permettant ainsi la création de nouvelles dislocations et d'un état quasi-stationnaire. Selon le désaccord paramétrique et la fraction volumique de phase  $\gamma'$ , un couloir peut tolérer une certaine densité de dislocations. Une fois cette valeur atteinte, les précipités  $\gamma'$  peuvent être cisailés, amenant à l'annihilation des dislocations à 60° de signes opposés de part et d'autre du précipité [344]. Une autre hypothèse faisant appel à la force osmotique liée à la formation de lacunes a été proposée par Epishin [345].

L'écart de désaccord paramétrique, préalablement introduit lors de la mise en radeaux, pourrait expliquer la déstabilisation de la microstructure coalescée lors de la transition entre régime secondaire et tertiaire. Les radeaux croissent durant le stade secondaire et des branchements entre radeaux ont lieu. Une inversion de connexité opère progressivement, correspondant à la phase  $\gamma'$  qui englobe dès lors la phase  $\gamma$  [309]. Si les couples température/contrainte sont trop sévères, il se peut que cette inversion de connexité n'ait pas le temps de se faire avant rupture [231].

La loi communément employée pour décrire la vitesse de fluage secondaire est la loi de Norton-Bailey donnée ci-dessous :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \left( \sigma / \lambda \right)^n e^{(\Delta H / RT)} \text{ avec } n \in [1; 5]$$

$\Delta H$  correspond à l'énergie d'activation du mécanisme de fluage sollicité.  $n$  est un indice souvent compris entre 1 et 5 selon Ashby.  $\dot{\varepsilon}_0$  et  $\lambda$  sont des constantes propres au matériau considéré.

### **Le fluage tertiaire**

Le fluage tertiaire est quant à lui attribué à l'endommagement localisé du matériau. La vitesse de fluage augmente considérablement lors de ce stade, et ce jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La localisation de la déformation est importante. Dans le cas des superalliages monocristallins à base de nickel, ce stade s'accompagne également d'une déstabilisation microstructurale, nommée « inversion de connexité » [309]. La déstabilisation microstructurale peut être attribuée au cisaillement des précipités  $\gamma'$  (accumulation de dislocations aux interfaces parallèles à l'axe de sollicitation et inversion des propriétés de connexité). Ce stade de fluage n'est généralement pas modélisé pour le dimensionnement de pièces. En effet, ce stade de fin de vie n'est pas escompté en service. Les tests de qualifications des moteurs d'hélicoptère sont relativement sévères et les aubes sont ainsi sollicitées à des couples température/contrainte impliquant un fluage tertiaire de certaines zones. Ce cas n'est rencontré que sur pièces destinées aux turbines d'hélicoptère.

### **Cas applicatif sur pièces réelles**

Les champs de contraintes et de température sont complexes sur les pièces. L'emploi de modélisations de plus en plus fines semble indispensable pour prédire l'évolution microstructurale et les niveaux de déformations locaux sur pièces. Des études au synchrotron [233, 346, 347] ou par analyses d'images après dissection d'aubes [343] ont permis d'expertiser les dégradations subies en service et de les corrélérer aux champs thermomécaniques locaux (Figure 2-15).

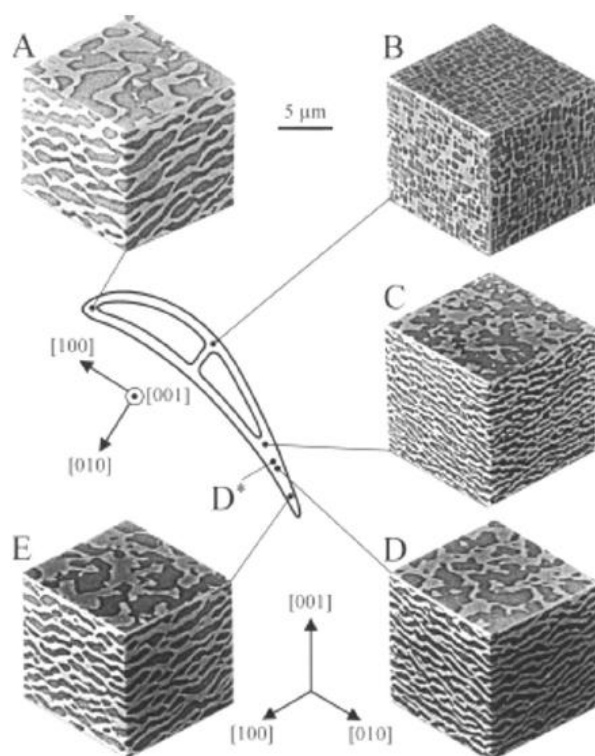


Figure 2-15 : Reconstitution 3D de la microstructure  $\gamma/\gamma'$  par analyse d'images au MEB sur aube sollicitée en service durant plusieurs centaines d'heures [343]

### 2.1.b) Evolutions surfaciques

La composition chimique des superalliages est principalement élaborée en vue d'optimiser la résistance mécanique à haute température, et non pour optimiser la résistance à la corrosion. Les superalliages sont généralement sensibles à l'oxydation à haute température ( $T > 900^\circ\text{C}$ ) [348-351] et à la corrosion à chaud (type II entre  $650$  et  $750^\circ\text{C}$  et type I entre  $800$  et  $950^\circ\text{C}$ ) en atmosphères sévères [352-355]. Du fait de la consommation superficielle en Al, Cr, Ti pour former la couche d'oxyde externe, la microstructure  $\gamma/\gamma'$  est altérée en proche surface, tout comme les propriétés mécaniques du superalliage. Dans cette étude, nous ne nous intéresserons qu'à l'oxydation à haute température et à son impact sur les propriétés mécaniques. L'oxydation à haute température est difficile à éviter, notamment pour les alliages aluminiformes [356]. Même sous faible  $p\text{O}_2$ , l'alumine se forme avec des cinétiques de croissance comparable à celles sous air (à  $1150^\circ\text{C}$ ,  $Kp_{MC2}^{air} = 16,8 \cdot 10^{-7}$  et  $Kp_{MC2}^{Ar+\%H_2} = 14,4 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-2}$  [1]). La différence majeure entre ces deux atmosphères a lieu lors du régime transitoire d'oxydation ( $\Delta m_{MC2}^{air}(t) > \Delta m_{MC2}^{Ar+\%H_2}(t)$ ), pour des temps inférieurs à l'heure à  $1150^\circ\text{C}$ . Ceci est dû au fait que des oxydes de transition dont la cinétique de croissance dépend de la pression partielle d'oxygène, sont formés pendant le régime transitoire. Une bonne compréhension des mécanismes d'oxydation est nécessaire à la réalisation d'essais mécaniques sur produits minces.

#### 2.1.b.i) Oxydation à haute température : effet du cyclage thermique

Deux domaines de températures peuvent être distingués pour l'oxydation à haute température des superalliages à base de nickel de première génération utilisés par SAFRAN. La température de transition entre ces deux domaines se situe aux alentours de  $1000^\circ\text{C}$ . La nature des oxydes formés change de part et d'autre de cette température. Les alliages

CMSX-2 et CMSX-4 sont chromino-formeurs à basse température et alumino-formeurs à plus haute température [357]. D'autres oxydes à croissance rapide peuvent se former et venir dégrader l'adhérence de l'oxyde protecteur. A basse température (900°C), Bouhanek a noté la formation de différents oxydes ((Ni,Co)O, (Ni,Co)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Ni,Co)TiO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ti,Cr,Al)(Ti,Ta)O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [349, 357]. L'oxydation interne de l'aluminium et du titane est également possible. Les oxydes à croissance rapide se forment surtout pendant le régime transitoire d'oxydation. Ensuite, l'oxydation est gouvernée par la diffusion à travers la couche continue de chromine. Au-delà de 1000°C, Les oxydes formés sont (Ni,Co)O, (Ni,Co)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Ni,Co)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Ni,Co)TiO<sub>3</sub>, (Ti,Cr,Al)(Ti,Ta)O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il n'y a plus formation de chromine. La cinétique de croissance est gouvernée par la croissance de la couche continue et protectrice d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui se forme à l'interface interne métal/oxyde, cet oxyde étant le plus stable.

Les différentes constantes paraboliques  $k_p$  mesurées pour le MC2 sous atmosphère oxydante en condition isotherme pour différentes températures (Tableau 2-5) permettront d'estimer la part de l'oxydation sur la réponse mécanique d'une éprouvette mince.

Tableau 2-5 : Constantes d'oxydation parabolique  $k_p$  pour le MC2

Température (°C)	$k_p$ ( $10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-2}$ )	Référence	Atmosphère
900°C	14,5	[357]	O <sub>2</sub>
1100°C	11,0	[357]	O <sub>2</sub>
1150°C	7,9 - 16,8	[1, 193 ]	Air

Il a également été observé que l'oxydation à haute température en condition isotherme, du superalliage MC2 nu et revêtu de NiCoCrAlYTa est très peu différente. Le gain apporté par ce revêtement est pour la résistance au cyclage thermique (Figure 2-16 [193]) et pour la résistance à la corrosion chaude. La couche d'oxyde est moins adhérente sur le superalliage MC2 nu que sur le revêtement NiCoCrAlYTa, et s'écaille [358-360].

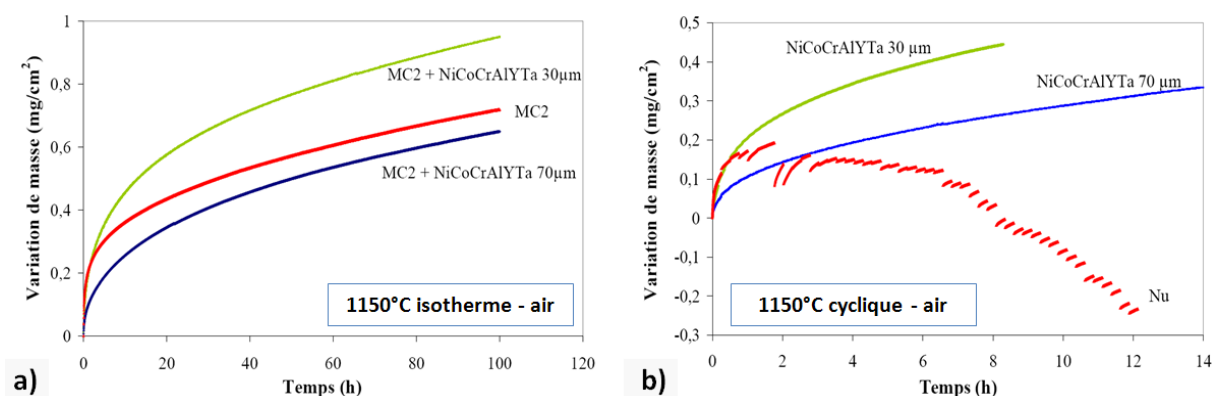


Figure 2-16 : Comparaison des cinétiques d'oxydation du MC2 nu et revêtu : a) Condition isotherme, b) Condition de cyclage thermique [193]

### 2.1.b.ii) Zone affectée par l'oxydation

L'oxydation sélective à haute température du superalliage induit un gradient de composition chimique dans celui-ci. Ceci s'accompagne d'évolutions microstructurales et notamment de la formation d'une couche dépourvue de précipités  $\gamma'$  (Figure 2-17). Ceci s'explique par la consommation de l'aluminium pour former l'alumine. Le gradient microstructural sous cette zone de déplétion peut également se traduire par une augmentation progressive de la fraction volumique des précipités  $\gamma'$  vers le cœur du superalliage (superalliage monocristallin M247LC [361]). Bensch a étudié l'effet de l'épaisseur du substrat, et donc du réservoir en éléments oxydables, sur l'oxydation à haute température. Il a également quantifié la répercussion mécanique (fluage) de ce gradient de microstructure par élaboration de différentes nuances monocristallines correspondant à différents pointés EDX le long de ce gradient de composition chimique [5]. Cette étude ne prend pas en compte la création de lacunes voire même d'une porosité de type Kirkendall liée au flux de diffusion lors de l'oxydation de l'alliage.

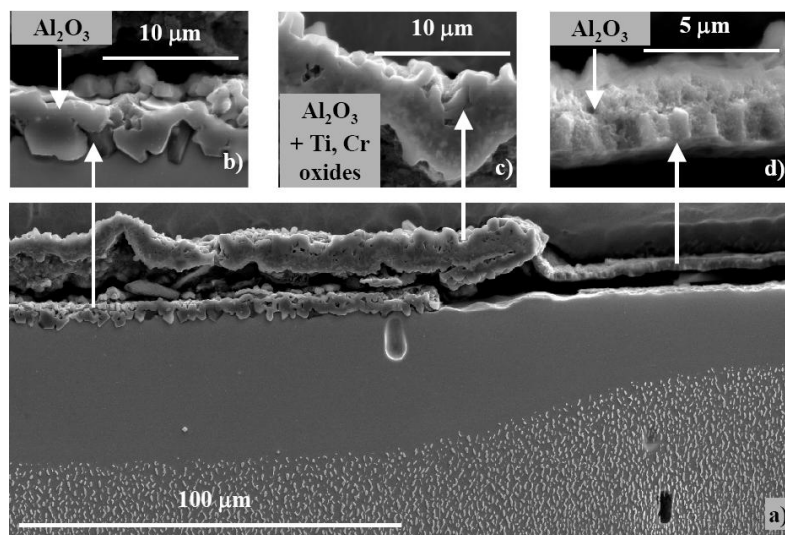


Figure 2-17 : Microstructure d'une zone de déplétion associée à l'oxydation lors d'un essai de fluage à 1150°C et 80MPa de 7h [1]

## 2.2. Le revêtement

### 2.2.a) Evolutions microstructurales : oxydation et interdiffusion

Le but du revêtement est de protéger le substrat. Il a donc pour vocation de s'oxyder à la place du substrat, en formant une couche d'oxyde plus protectrice que celle formée par le superalliage. Mais la présence du revêtement provoque une interdiffusion entre lui et le superalliage qui peut également dégrader ce dernier. La microstructure du revêtement va évoluer à cause de l'oxydation sélective et à cause de l'interdiffusion avec le superalliage. C'est pourquoi la microstructure du revêtement est stratifiée du fait des deux fronts de diffusion plans (Figure 2-18 [193]).



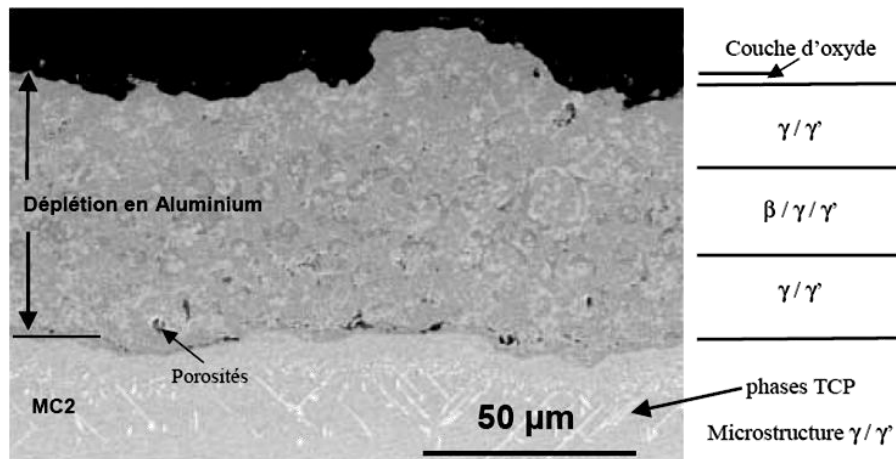


Figure 2-18 : Microstructure stratifiée d'un NiCoCrAlYTa de 70 µm oxydé 900h à 950°C [193]

Initialement multiphasé  $\beta/\gamma/\gamma'$ , le revêtement NiCoCrAlYTa va évoluer avec une cinétique qui dépend de la température, du temps d'exposition ainsi que de l'épaisseur de revêtement (réservoir). Raffaitin a proposé un diagramme d'occurrence de phases pour différents temps et températures de maintien pour un revêtement de 70 µm déposé par co-déposition électrolytique sur MC2 (Figure 2-19). La phase  $\beta$ , très riche en aluminium va progressivement se transformer en  $\gamma'$  puis  $\gamma$  [192]. Ces changements de phases entraînent des variations de volume considérables, et ainsi l'apparition de contraintes internes [362].

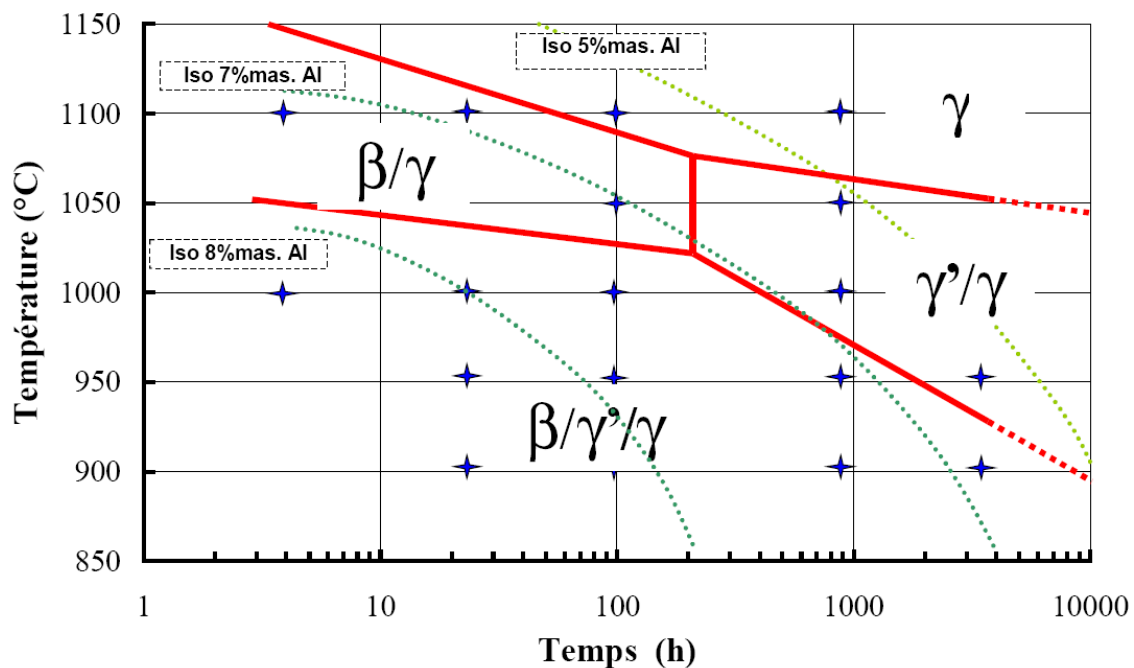


Figure 2-19 : Diagramme d'occurrence de phases d'un revêtement NiCoCrAlYTa (70 µm) co-déposé sur MC2 [193]

### 2.2.b) Oxydation à haute température

Boudot [190] a réalisé des essais d'oxydation sur des échantillons massifs de NiCoCrAlYTa obtenus par co-déposition électrolytique ou par projection plasma, ceci dans le but de s'affranchir de la composante d'interdiffusion. Saeidi [363] a également élaboré durant sa thèse des échantillons massifs de CoNiCrAlY obtenus par procédé VPS et HVOF,



qu'il a caractérisé en oxydation et mécaniquement. Les résultats de thermogravimétrie de Boudot sont répertoriés dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6: Cinétiques d'oxydation du NiCoCrAlYTaNi massif (AMDRY997) mesurées par thermogravimétrie [190]

Température (°C)	$pO_2$ (atm)	$k_p$ ( $10^{-7} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-2}$ )
825°C	1	0,11
900°C	$10^{-10}$	0,0618
	1	0,576
1000	1	14,4
1100	1	9,36
	1	7,2

### 2.3. La zone d'interdiffusion

La zone d'interdiffusion est considérée comme étant la zone initialement de type substrat affectée par la présence du dépôt. Cette zone évolue dans le temps et en fonction des conditions de service (température et charge). Les micrographies ci-dessous témoignent aussi bien des évolutions morphologiques liées à la température de maintien qu'à l'application d'une charge à haute température (Figure 2-20).

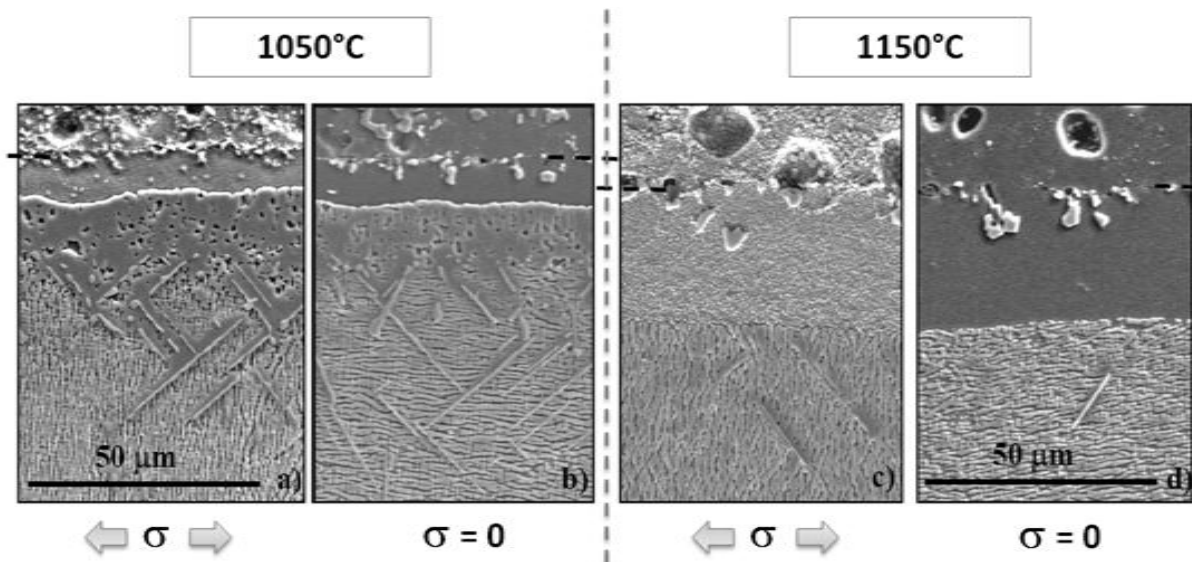


Figure 2-20 : Comparaison de zones d'interdiffusion MC2/NiCoCrAlYTaNi:  
a) et b) 1050°C (337h), c) et d) 1150°C (50h)

Raffaitin a proposé une schématisation de la zone d'interdiffusion répondant aux différentes températures explorées dans nos études (Figure 2-21 [193]).

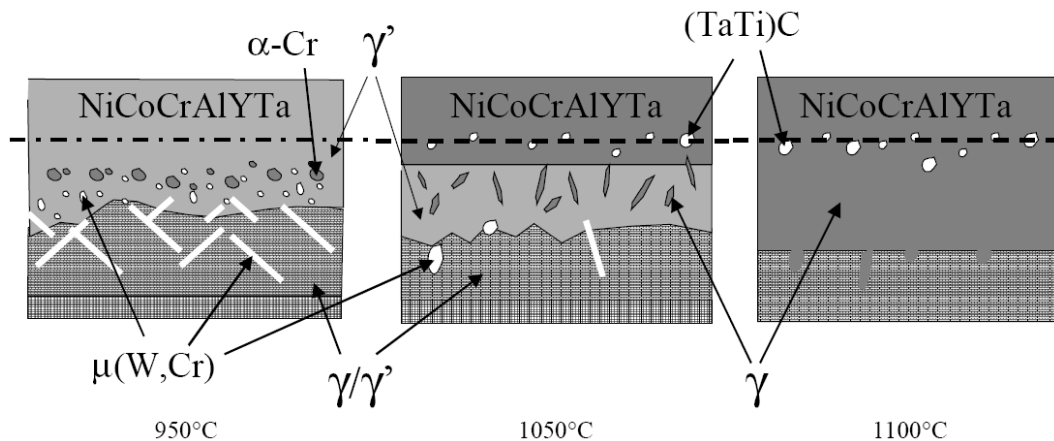


Figure 2-21 : Schématisation des microstructures d'interdiffusion observées pour des maintiens à différentes températures [193]

Côté revêtement protecteur, la dégradation majeure vient de l'appauvrissement en aluminium. Vialas [192] a étudié en détail les proportions d'Al consommé vers l'extérieur par oxydation et vers l'intérieur par interdiffusion dans le cas d'un aluminure RT22 (phase  $\beta$  modifiée platine) déposé sur différents superalliages de 900 à 1050°C et pour une très large gamme de durées. Après 100h à 1050°C, la quantité d'aluminium consommée par l'interdiffusion est de 25-40% quand celle consommée par l'oxydation est de 2,5-5%. Ces valeurs sont fonctions du superalliage pour un revêtement (Ni,Al)Pt donné mais aussi de la température considérée. Cette tendance est valable pour des maintiens longs jusqu'à des temps d'oxydation voisins de 15000h, après quoi l'oxydation devient prépondérante (1050°C).

Considérons maintenant le superalliage. Le paragraphe précédent mentionnait la diffusion d'aluminium du revêtement vers le substrat. Malgré la teneur en aluminium du substrat, Dryepont [1] comme Raffaitin [193] ont constaté une zone de déplétion plus marquée pour un MC2 revêtu que nu, lors de maintien à 1100°C et plus. La diffusion du chrome du revêtement vers le substrat explique la formation de cette zone de déplétion. Raffaitin [193] a quantifié la cinétique de progression de ce front de zone de déplétion du fait de l'interdiffusion à 1100°C sur du MC2 en condition isotherme ( $e = e_0 + kp\sqrt{t}$  avec  $kp=0,8 \mu\text{m.h}^{-1/2}$  : Figure 2-22).

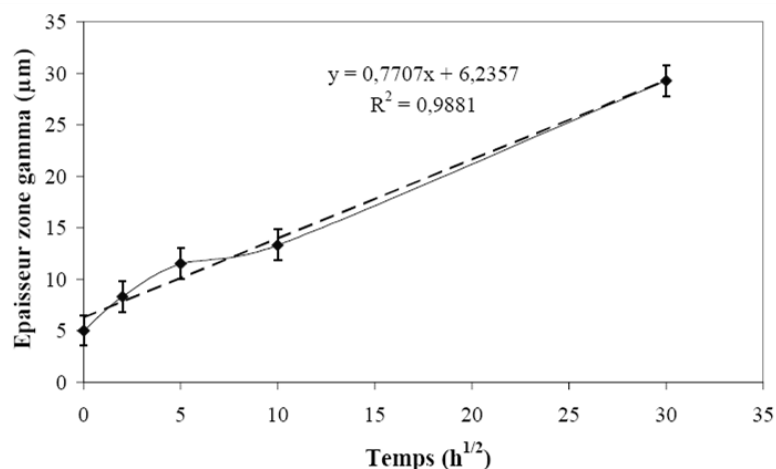


Figure 2-22 : Progression du front de zone de déplétion en fonction de la racine du temps due à l'interdiffusion entre un revêtement NiCoCrAlYTa co-dépôté sur MC2 à 1100°C [193]

Nous avons précédemment mentionné une zone recristallisée au niveau de la zone d'interdiffusion du fait de l'action combinée du traitement de surface (sablage) et des traitements de diffusion R1-R2. Cet effet est d'autant plus marqué sur les alliages de nouvelles générations. Selon l'état de surface, Kasai montre qu'un même dépôt sur un état sablé, ou sur un état poli électrolytique, n'engendre pas la même microstructure d'interdiffusion (Figure 2-23) [364]. Une croissance beaucoup plus dommageable peut avoir lieu : la formation de zone à réaction secondaire (SRZ). Cette croissance a été identifiée sur des alliages de génération plus récente, et notamment ceux de la 4<sup>ème</sup> génération (Figure 2-24.a)). Les variations chimiques locales liées à la solidification dendritique du superalliage influent sur l'évolution de cette zone d'interdiffusion (Figure 2-24.b)) [365, 366].

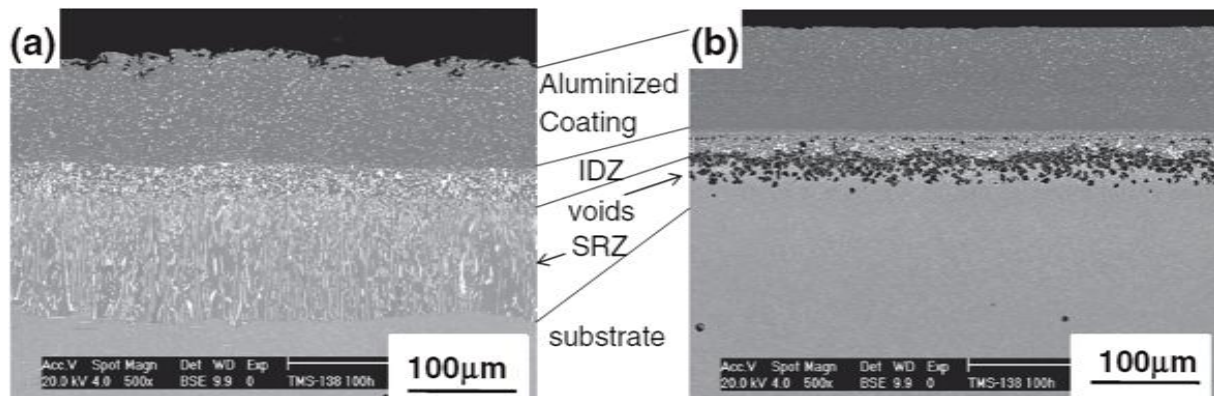


Figure 2-23 : Section transverse de zones d'interdiffusion obtenues avec différent traitement de surface après 100 cycles d'1h à 1100°C (TMS-138 aluminisé) :

a) sablage ( $\bar{1}10$ ) → SRZ, b) poli électrolytique (100) → cavités de Kirkendall [364]

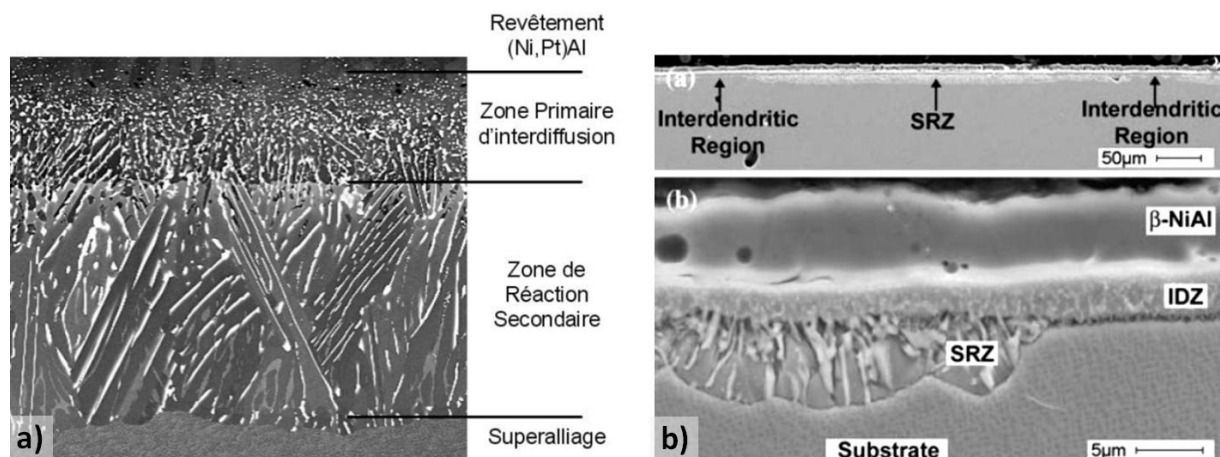


Figure 2-24 : SRZ. a) SRZ dans un alliage de 4<sup>ème</sup> génération [367], b) Occurrence de SRZ en fonction de la localisation du motif dendritique [365]

### Synthèse

*En service, la microstructure des différentes strates évolue dans le temps en fonction de la température et de la contrainte et avec une cinétique qui dépend de la température. Des dégradations en volume et proches de la surface ont lieu et affectent les propriétés physiques et mécaniques du matériau.*

*Côté substrat, des couloirs  $\gamma$  plus larges se développent, ce qui facilite la genèse et le glissement des dislocations. Les précipités cuboïdaux coalescent pour former des radeaux lors des essais de fluage à haute température et basse contrainte. L'inversion de connexité marque la dégradation microstructurale du substrat en fluage tertiaire. Selon leur composition chimique, certains superalliages MC2 peuvent être sensibles à la précipitation de phases  $\mu$ -TCP considérées comme fragiles. Ces évolutions volumiques s'accompagnent de dégradations surfaciques et sous la surface du fait de l'oxydation haute température. En particulier, la formation d'une couche d'oxyde riche en aluminium ou la formation d'alumine vient puiser l'aluminium présent dans l'alliage. Une zone de déplétion en Al et une zone affectée sous-jacente (fraction volumique et taille de précipités) sont la conséquence de cette oxydation.*

*Le revêtement est sollicité aussi bien par l'environnement (oxydation / corrosion) que par son interdiffusion avec le substrat. La microstructure stratifiée du revêtement est la conséquence de ces deux fronts de diffusion. La consommation de l'aluminium va progressivement consommer la phase  $\beta$ , puis  $\gamma'$  et le revêtement va tendre finalement vers une microstructure  $\gamma$ .*

*L'évolution de la zone d'interdiffusion est sensible à la température ainsi qu'au temps de maintien. L'application d'une charge à haute température n'a d'impact que sur la microstructure  $\gamma/\gamma'$  précoalescée.*

### **3. Comportement mécanique des différentes strates du système**

Le comportement mécanique du MC2 nu a été largement étudié sur éprouvettes massives. Celles-ci sont en effet considérées comme représentatives des propriétés de volume du superalliage. Des essais de traction à différentes températures mais aussi de fluage pour différents couples température/contrainte ont permis d'identifier les différents paramètres de lois de comportement statique (Module d'Young,  $R_{p0,2\%}$ ,  $R_m$ ,  $A\%$  et  $Z\%$ ) et viscoplastique avec prise en compte du dommage (loi de type Norton-Katchanov :  $N$ ,  $r$ ,  $\lambda$ ,  $\Delta H$ ). L'accélération du dommage observée sur pièce réelle du fait de la dégradation par oxydation et corrosion a suscité l'emploi d'éprouvettes de type paroi mince. L'introduction de revêtements a permis de protéger le substrat vis-à-vis des sollicitations environnementales mais impacte le comportement du superalliage du fait de l'interdiffusion à haute température. A cause des différences de coefficient de dilatation entre le substrat et le revêtement et des sollicitations du système en cyclage thermique [368], il est nécessaire d'accéder aux propriétés intrinsèques, physiques comme mécaniques, de chacun des matériaux.

Peu d'études ont porté sur la caractérisation des propriétés mécaniques intrinsèques des revêtements dans la gamme de températures considérées. Boudot [190] a pu quantifier les propriétés du NiCoCrAlYTa VPS et co-dépôt via l'emploi d'éprouvettes massives épaisses respectivement d'1 et de 0,3mm déposées sur un substrat sacrificiel. De même, Saeidi [363] a mené une étude comparable sur des échantillons massifs de CoNiCrAlY obtenus par procédé VPS et HVOF, Hebsur sur dépôt de type LPPS [369] et Taylor sur différents NiCoCrAlY co-dépôts électrolytiquement sur un substrat en aluminium [370]. Différentes techniques d'extraction de ces dépôts ont été employées, telles que la dissolution chimique du substrat [370], le polissage mécanique [190] ou encore la décohésion [363]. Cependant, les dimensions de tels échantillons de revêtements sont supérieures aux 70  $\mu m$  habituellement employées dans l'industrie aéronautique. Cette technique est possible pour les revêtements déposés ou projetés mais difficilement transposable aux revêtements de type aluminures. Hemker [21, 371] a utilisé une technique de dissolution chimique de la zircone et du TGO et de polissage tripod pour extraire le revêtement d'un système barrière thermique. Les éprouvettes ont une géométrie de type « dog-bone » dont la zone utile mesure 2mm de long avec une section de 500  $\mu m$  de large pour une épaisseur comprise entre 20 et 50  $\mu m$ . Il a pu ainsi tester mécaniquement à différentes températures des dépôts NiCoCrAlY [371] à « état de réception » ou vieillis par cyclage thermique, et des aluminures de diffusion [21]. Zafir a également employé une technique similaire pour tester des aluminures modifiés au platine [25, 80]. Cette technique s'apparente à celle que nous allons employer dans le cadre de cette thèse sur des échantillons de plus grandes dimensions. Néanmoins, de nombreux essais comparatifs sur éprouvettes nues et revêtues (parois minces ou massives) ont pu mettre en avant l'impact du revêtement sur les propriétés en fluage aux températures d'usage, mais aussi de la température de transition ductile/fragile (DBTT).

### 3.1. Comportement en traction

#### 3.1.a) Le superalliage

Les superalliages à base de nickel peuvent présenter un durcissement avec la température jusqu'à 800°C. Leurs propriétés mécaniques chutent au delà de cette température (Figure 2-25.a) [200]). Ce constat est propre aux superalliages  $\gamma/\gamma'$ . Pearcey [372] attribue le renforcement du biphase (MAR-M200) à celui de la phase  $\gamma'$  jusqu'à 800°C. Pour ce faire, Pearcey a élaboré un monocristal avec la composition chimique de la phase  $\gamma'$  du biphase MAR-M200. Cette anomalie de comportement mécanique tire son origine d'une paroi d'antiphase séparant deux dislocations partielles  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ . Cette paroi d'antiphase, moins énergétique dans le plan (001), va induire des verrous de Kear-Wilsdorf vu que les dislocations veulent glisser et se dissocier dans un plan de type  $\{111\}$ . Au-delà de 800°C, le glissement selon les plans cubiques, phénomène thermo-activé, est responsable de l'adoucissement. Des données de Cormier [208] et Pessah [373] sur MC2 ont été reportées sur la (Figure 2-25.b)). Les valeurs de Cormier correspondent à des essais à différentes vitesses de déformation (entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Le renforcement observé avec l'augmentation de la température n'exclue pas pour autant une composante viscoplastique pour des charges mécaniques plus faibles (Figure 2-26).

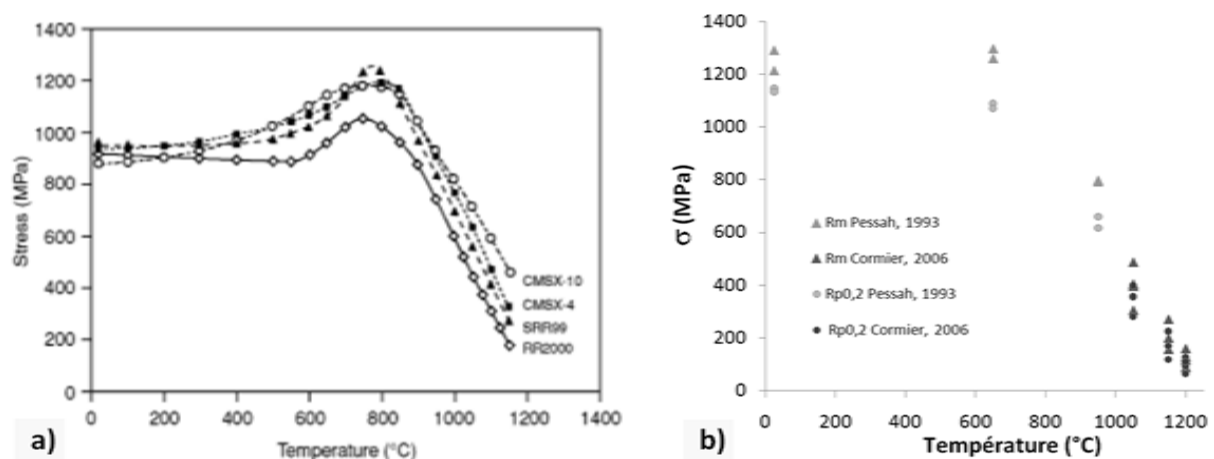


Figure 2-25 : Comportement en traction de superalliages monocristallins en température :  
a) Limite d'élasticité pour différents alliages [200], b) Rm et Rp0,2% du MC2 [208, 373]

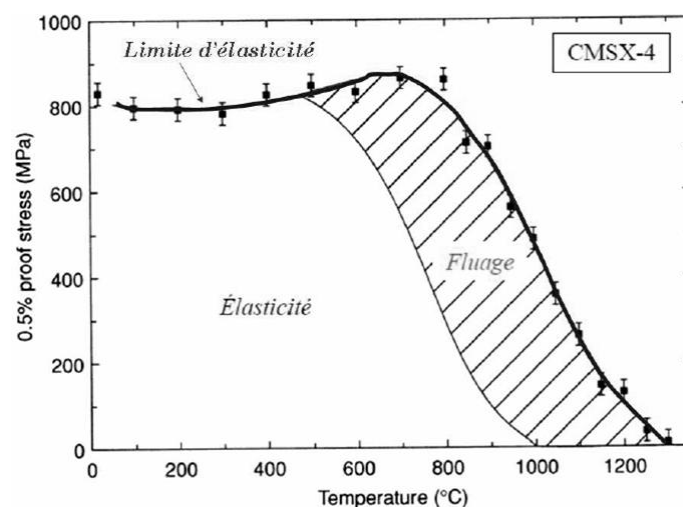


Figure 2-26 : Définition des domaines élastiques, viscoplastiques et plastiques « contrainte-température » pour le superalliage CMSX-4 [200]

### 3.1.b ) Le revêtement

La caractérisation mécanique statique d'un revêtement est relativement délicate à mettre en œuvre. Même si la composition chimique du revêtement est un facteur important vis-à-vis des propriétés mécaniques, la microstructure propre à l'élaboration n'est pas sans effet. Un revêtement correspond à un second matériau déposé ou obtenu par diffusion d'éléments protecteurs à travers un premier matériau. Il est plus facile de constater l'impact d'un revêtement sur le système global que d'en connaître ses propriétés intrinsèques. En effet pour étudier ses propriétés intrinsèques, il est nécessaire de le dissocier de son support. Cette étape est bien plus facile à exécuter sur les revêtements déposés que sur les revêtements de diffusion par l'emploi de substrats factices.

Un revêtement peut s'avérer néfaste du fait de sa transition ductile/fragile (DBTT) [25, 80, 184, 187, 283, 289, 374, 375]. La température de transition ductile/fragile d'un revêtement doit d'être la plus faible possible. Elle est plus faible pour les MCrAlY (650°C d'après [190]) que pour les aluminures (~750°C [2]) du fait du caractère plus ductile de la phase  $\gamma$  vis-à-vis de  $\beta$ . Cette transition peut être quantifiée par différentes techniques, à savoir :

Sur un système complet :

- Des essais de traction interrompus à 1% de déformation et observation des fissures [184, 190] ;
- Des essais de traction avec un effet sur les paramètres statiques (forte augmentation de  $A\%$ , chute de  $E$ ,  $R_{p0,2\%}$  et  $R_m$ ) [184] ;
- Des essais de traction couplés à de l'émission acoustique [376] ;
- Des essais de traction avec suivi de la résistance électrique [184] ;
- Des essais de relaxation [377].

Sur un revêtement seul :

- Des essais de traction conventionnels effectués sur un revêtement massif élaboré par son procédé usuel [190, 363, 369] ;
- Des essais de micro-traction sur un revêtement extrait par polissage mécanique [21, 25, 80, 371]. Par essai de micro-flexion sur des pastilles de revêtement [57] ;
- Des essais de micro-indentations à haute température. L'ONERA, et plus particulièrement Passilly [50], a mis au point deux micro-indenteurs fonctionnant à haute température (jusqu'à 1200°C) sous atmosphère contrôlée destinés aux essais mécaniques sur barrière thermique. Villemiane [2] s'est servi de cet outil dans le cadre de sa thèse pour caractériser des couches de liaison pour systèmes barrières thermiques ;
- Des essais de traction sur un matériau de composition chimique identique à celle du revêtement mais élaboré avec un procédé différent. Les défauts d'élaboration, tels que la porosité, sont ensuite pris en compte via différents modèles (modèle de Sprigg, d'Hashin-Hasselman, de Zhao, d'Eshelby) [363].

Veys note que le revêtement n'altère pas les propriétés statiques du superalliage au-delà de 850°C [184]. Les résultats de Boudot sur des éprouvettes massives de NiCoCrAlYTa massif co-déposé sont présentés sur la Figure 2-27. Ces résultats montrent

effectivement une chute considérable de la tenue mécanique du revêtement au-delà de 650°C, et une DBTT d'environ 650°C.

Pan constate sur un aluminure de diffusion modifié platine [21], que le cyclage thermique augmente légèrement sa limite d'élasticité ainsi que ses propriétés en fluage en dessous de 900°C par rapport à l'état de réception. Ceci peut s'expliquer par une hausse de 50°C de la DBTT sur ce matériau vieilli du fait de la formation de martensite lors du cyclage thermique. Hemker constate un comportement opposé vis-à-vis du vieillissement thermique sur un revêtement NiCoCrAlY déposé par LPPS [371].

Wood et Taylor [28, 293] ont également témoigné d'un comportement superplastique. L'allongement à rupture de certains revêtements peut atteindre 400% de déformation avant de rompre.

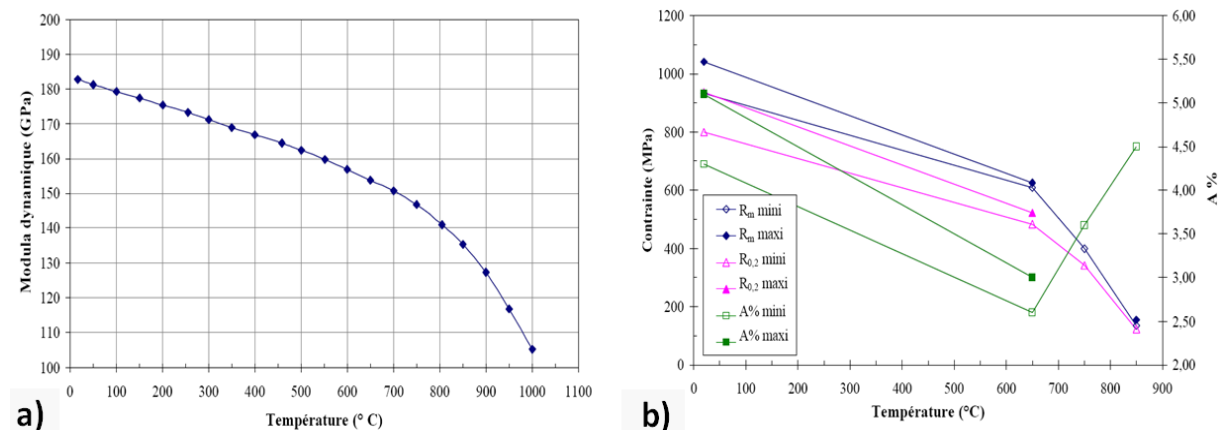


Figure 2-27 : Comportement en traction du NiCoCrAlYTa co-dépôt électrolytique massif en fonction de la température [190] :

a) Module d'Young dynamique, b) Limite d'élasticité, contrainte et allongement à rupture

Boudot a également réalisé des essais de traction évanescence sur des revêtements massifs. Cet essai revient à mesurer la température de rupture lors d'une montée en température à charge constante (900°C à 10 et 20MPa).

### 3.2. Comportement en fluage

#### 3.2.a) Généralités

La mesure des propriétés en fluage est très sensible aux conditions expérimentales. Dryepontd a quantifié pour le superalliage étudié, l'incertitude de mesure obtenue sur des bancs d'essais conventionnels [1]. Siret a mentionné la dispersion des essais de fluage à 1050°C-200MPa sur MC2 provenant de différentes sources expérimentales ( $t_r = 35 \pm 10$ h et  $\dot{\epsilon} = 24,6 \pm 8,8 \cdot 10^{-8} \cdot s^{-1}$ ) [318]. Cette remarque est importante pour les essais de fluage interrompus en temps.

Selon le couple température/contrainte appliqué, différents mécanismes peuvent être impliqués, tels que le glissement de dislocations, le fluage dislocation et le fluage diffusion (transport au joints de grains ou dans le volume).



## 3.2.b) Le superalliage

Les essais de fluage isotherme du MC2 massif et du MC2 sous forme de paroi mince ont fait l'objet de nombreuses études. La base de données est gardée confidentielle et a permis l'identification des différentes constantes de l'équation de Norton-Bailey pour les différentes températures de l'étude. Ainsi, ces résultats ont permis l'estimation de l'impact de nos incertitudes expérimentales (variation d'épaisseur sur éprouvettes ultraminces notamment) sur la réponse mécanique en fluage. L'emploi d'éprouvettes minces sur superalliages nus met en évidence un abattement de la durée de vie et une augmentation de la vitesse de déformation. Ceci est dû à l'oxydation et l'apparition d'une zone modifiée [1, 4, 5, 26, 27, 34-36, 185, 193, 378]. Cet effet est d'autant plus marqué pour les essais à faible charge.

## 3.2.c) Le revêtement

Tout comme pour les essais de traction sur revêtement, la caractérisation mécanique du revêtement en fluage nécessite la dissociation du substrat qu'il protège. Très peu d'essais ont été réalisés du fait de la faible tenue mécanique des revêtements par rapport au substrat. Néanmoins, connaître les propriétés mécaniques de ces matériaux dans les gammes de températures d'usage permettrait d'apporter des éléments de réponse à la modélisation du phénomène de « rumpling » (Chapitre 1 : partie 4.3.b)), du fluage éventuel du revêtement en bout d'aube avec la force centrifuge, et de l'écaillage de la couche d'oxyde protectrice. Les essais de fluage peuvent être réalisés sur matériaux massifs, comme Hebsur [369], Boudot [190] ou Saeidi [363] ont pu le proposer, ou sur système complet par micro-indentation [50].

**D'autres essais ont permis d'identifier sur système complet le comportement en fluage de différents types de dépôt MCrAlY par diverses méthodes (**

Tableau 2-7):

- Dépôt HIP testé en relaxation [379] ;
- Dépôt LPPS massif testé en fluage [369] ;
- Dépôt VPS testé en cisaillement [22].

**Tableau 2-7 : Paramètres de fluage pour différents MCrAlY déposés**

$\dot{\varepsilon} = A_0 e^{-Q/RT} \sigma^n$	$A_0$ ( $\text{MPa}^{-n} \text{s}^{-1}$ )	$Q$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$N$ ( $850^\circ\text{C}$ )	$n$ ( $1050^\circ\text{C}$ )
HIP Praxair CO211 [379]	$6,3.10^{-6}$	165	2,2	2,2
LPPS PWA 276 [369]	$1,1.10^{-4}$	120	3,5	3,5
VPS NiCoCrAlY, post dépôt [22]	$4,9.10^7$	471	3,7	3,2
VPS NiCoCrAlY, après 300h à $1050^\circ\text{C}$ [22]	$2,0.10^{-3}$	234	4,3	4,7

### 3.2.d) Le système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa

La comparaison entre MC2 nu et revêtu indique un comportement insensible des éprouvettes massives, quelque soit la température considérée. L'impact du revêtement, tout comme celui de l'oxydation, est mis en avant par les essais sur éprouvettes à paroi mince. Ces essais montrent qu'en dessous d'une certaine température le revêtement n'a pas d'effet significatif sur la durée de vie (1050°C) [1]. Dryepondt constate cependant une augmentation de la durée de vie d'un facteur 3,6 sur des parois minces revêtues associée également à une diminution de la vitesse de fluage.

Une autre approche est de considérer un système revêtu sur substrat « mou » aux propriétés connues (Haynes 75), comme un composite. Après essai, il est nécessaire de déconvoluer la réponse déformation/temps d'essais de fluage sur l'ensemble des strates. Ceci dans le but d'identifier les lois de comportements de chacune des couches [380].

### 3.3. Dilatation thermique

Le revêtement et le substrat n'ont pas la même composition chimique, ni la même microstructure. Une différence de coefficient de dilatation entre ces deux matériaux peut amener à la ruine du système en cyclage thermique. Les revêtements MCrAlY déposés se dilatent usuellement plus que les superalliages, qui ont eux même un coefficient de dilatation supérieur à ceux des aluminures [28]. L'écart critique de coefficient dans le dimensionnement de ces systèmes a été estimé à  $2.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  par Schlichting [368]. Si l'accommodation plastique du dépôt n'est pas suffisante pour compenser les variations dimensionnelles liées à la thermique, une fissuration peut survenir, amenant la ruine du système. Hwang a étudié l'effet d'éléments d'alliages sur le coefficient de dilatation d'alliages à base de nickel [381].

Boudot [190] a pu mesurer le coefficient de dilatation d'un revêtement NiCoCrAlYTa massif obtenu aussi bien par co-dépôt que par VPS à l'aide d'un dilatomètre standard. Le coefficient de dilatation du NiCoCrAlYTa co-dépôté est reporté sur le même graphique que celui du MC2 mesuré par Vogel [382] (Figure 2-28).

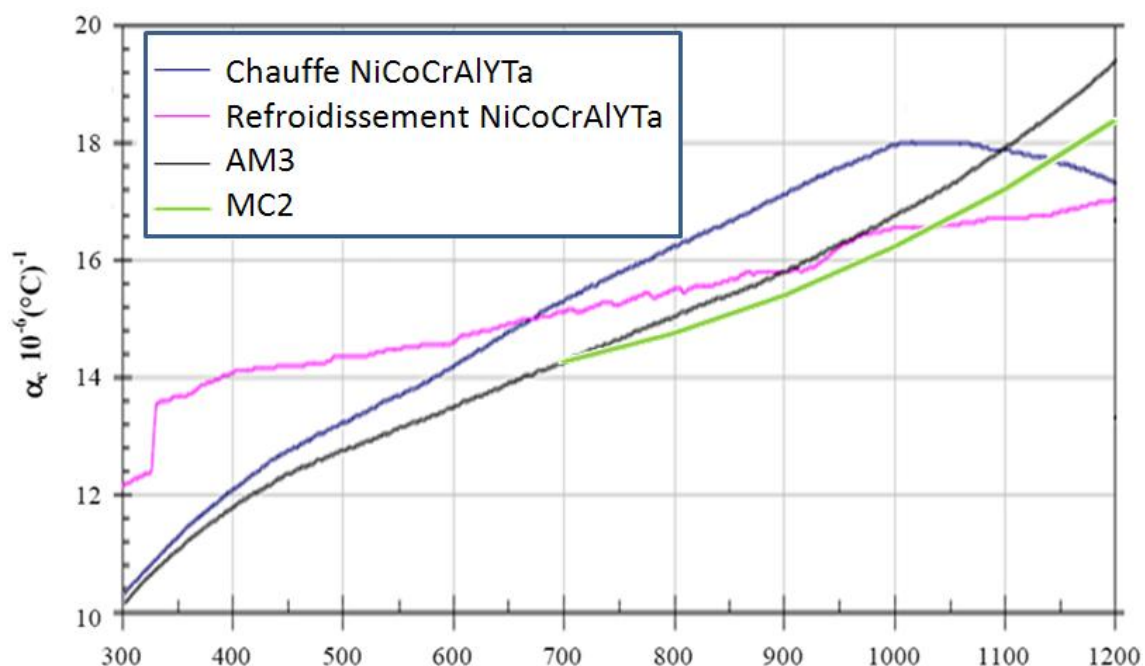


Figure 2-28 : Coefficient de dilatation du MC2 [382] et du NiCoCrAlYTa co-dépôt massif [190]

Taylor [370, 383] a quant à lui mesuré l'évolution du coefficient de dilatation en fonction de la température et de la composition chimique de l'alliage MCrAlY. Le revêtement pouvant être difficilement extractible, le coefficient de dilatation d'un revêtement peut être mesuré à l'aide d'un diffractomètre à rayons X [184]. Cependant, cette technique donne accès à l'évolution du paramètre de maille de chacune des phases présentes corrigée des incompatibilités de déformation avec le substrat. De ce fait, la dilatation mesurée n'est pas libre.

### Synthèse

*La modélisation du comportement d'une aube en service et la prévision de la durée de vie d'une pièce de structure requièrent l'identification des lois de comportement statique et viscoplastique de l'ensemble du système barrière thermique.*

*Bien que la caractérisation des superalliages soit directe et réalisable avec des machines d'essais mécaniques conventionnelles, l'étude du gradient de propriétés induit par le revêtement est plus délicate à mettre en œuvre. Peu d'études portent sur la caractérisation intrinsèque des propriétés du revêtement et encore moins de la zone d'interdiffusion.*

*Certains auteurs se sont aventurés à élaborer des revêtements massifs ou encore à les extraire de systèmes barrière thermique pour les tester indépendamment. La comparaison entre superalliage nu et revêtu reste tout de même le moyen le plus facile pour constater l'impact du revêtement sur les propriétés mécaniques (abattement de l'allongement à rupture, notamment à des températures inférieures à 800°C, pas d'effet sur les propriétés en traction au-delà de 850°C, etc.). Certaines analyses complémentaires de diffraction des rayons X ont permis de mettre en avant la relaxation du revêtement à haute température.*

*Des essais complémentaires de fluage sur système complet permettent également d'identifier le comportement en fluage des différentes strates.*

#### **4. Echelles microstructurales des différentes strates du système et impact microstructural et comportemental**

##### **4.1. Le superalliage**

Le motif dendritique est marqué par une ségrégation chimique de certains éléments (W, Ta, Ti) qui a été présentée dans la partie 1.1.b.iii ). L'homogénéité chimique du monocristal a un impact fort sur ses propriétés mécaniques [198, 384]. Des différences de microstructures ont été constatées dans les deux régions, à savoir :

- Une différence de valeur de désaccord paramétrique [225-227, 229, 236, 247]. Les écarts de désaccord paramétrique peuvent jouer aussi bien sur la morphologie que sur la taille des précipités suite aux traitements thermiques standards (Figure 2-29) ;
- Une différence de taille de précipités à l'état de réception [211] ;
- Une évolution morphologique des précipités différente après un maintien long en température : mise en radeaux [202, 211, 385-387] ;
- Une coalescence différente des précipités dans les deux régions [331, 343, 388, 389]. Chronologiquement, la coalescence des précipités va affecter dans un premier temps le cœur de dendrite, pour ensuite toucher l'espace interdendritique. L'inversion topologique  $\gamma/\gamma'$  va s'initier dans le sillon interdendritique [389] ;
- Une différence de pourcentage volumique entre les deux régions [389], la température de solvus étant liée à la composition chimique locale de l'alliage [220].

Ces hétérogénéités microstructurales laissent supposer des différences de comportement mécanique entre les deux régions lors d'essais mécaniques à haute température. La fraction volumique [390] ou encore la taille [39, 198, 391] de précipités  $\gamma'$  jouent un rôle important quant à la réponse mécanique. Ces deux paramètres confèrent des propriétés optimales pour une fraction volumique 65-70% de précipités et pour des tailles de précipité de 450 nm environ dans le cas du CMSX-2. D'ailleurs, des différences de comportement mécanique ont été mises en évidence par nano-indentation instrumentée à température ambiante sur des échantillons pré-flués et à l'état de réception de MC-NG [47, 389], un alliage à fort taux de ségrégation. Une étude similaire a été menée par Shade via compression de micropiliers constitués uniquement de dendrite ou d'espace interdendritique sur un alliage René N5 [17]. De plus, le suivi d'un réseau de marqueurs lors d'un essai de fluage à haute température selon une direction normale aux axes primaires de dendrites a mis en évidence cette différence de comportement sur cette même nuance d'alliage [48]. L'ensemble de ces études à température ambiante et à haute température montre un meilleur comportement du cœur de dendrite par rapport à l'espace interdendritique. Shah montre également la répercussion de la taille de précipités sur la réponse élastique des superalliages monocristallins [392].

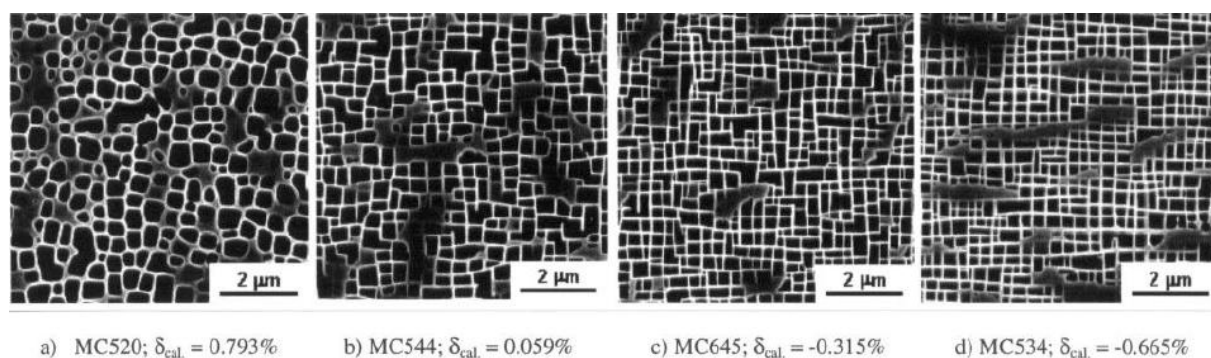


Figure 2-29 : Microstructure "état de réception" pour différentes valeurs de désaccord paramétrique [220]

Les propriétés en fluage sont connues pour être affectées par les conditions de solidification [393]. Les dendrites croissent simultanément et une certaine compétition rentre en jeu quant à l'espace occupé par chacune. La croissance des bras secondaires tend à repousser les axes primaires. C'est pourquoi la distance entre axes primaires de dendrites est fortement tributaire de la vitesse de solidification [203]. Pollock montre que la distance entre axes primaires peut varier de 166 à 686  $\mu\text{m}$  pour des vitesses de refroidissement (*Gradient thermique  $\times$  vitesse de tirage*) respectives de 0,77 à 0,01 $^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  sur un alliage modèle. Les bras secondaire sont quant à eux espacés de 35 à 85  $\mu\text{m}$ . Les conditions de solidification usuellement employées sont un gradient thermique entre 20 et 60 $^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$ , pour une vitesse de solidification la plus rapide possible dans le domaine de croissance dendritique [216]. Raffaitin précise les conditions à un gradient thermique de 40 $^{\circ}\text{C.cm}^{-1}$  et une vitesse de tirage de 10 $\text{cm.h}^{-1}$ , ce qui correspond à une vitesse de solidification de 0,11 $^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  [193]. De plus, ces contraintes de solidification peuvent provoquer de faibles désorientations entre dendrites de l'ordre du degré : la mosaïcité. Dans un même barreau, les dendrites peuvent avoir un écart de quelques degrés avec la direction de solidification (tolérance de 10 $^{\circ}$ ). Des réseaux de dislocations entourent les dendrites pour accommoder la mosaïcité. Ces réseaux conditionnent les premières étapes de fluage [241]. Cette macrostructure dendritique est à considérer du fait des faibles épaisseurs visées lors de l'étude. Selon la désorientation du monocristal par rapport à l'usinage, les dendrites peuvent être contenues dans la section porteuse, ou être émergentes en surface.

Lors du procédé de solidification, le sillon interdendritique solidifie en dernier. En ce lieu siège une population de pores dont le taux et la taille dépendent des conditions de solidification. Pour des raisons de remplissage de la phase liquide par capillarité, une structure dendritique fine engendre un faible taux de pores mais une perte de charge importante pour l'écoulement. Ceci amène à une morphologie de pores irrégulière, dite de solidification (S-pores : Figure 2-30.a)) [394]. Un optimum de macrostructure dendritique amène à une faible porosité, et des pores relativement fines [216, 395]. Suite au traitement d'homogénéisation, une porosité sphérique (H-pores : Figure 2-30.b)) apparaît dans les sillons interdendritiques selon l'effet Kirkendall-Frenkel et vient donc augmenter le taux de pores [396, 397]. Dans les conditions de solidification préalablement décrites, le taux de pores avoisine 0,05 à 0,4% avec des tailles de pores réparties selon une loi normale asymétrique dont le pic est situé entre 6 et 10  $\mu\text{m}$ . Les plus gros pores peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres [398]. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par Link en tomographie X au synchrotron [394] ou par Roskosz [399]. Lors d'essais mécaniques à haute température, la porosité croît, notamment lors du stade de fluage tertiaire [394,

400]. La morphologie géométrique de ces pores (D-pores : Figure 2-30.c)) est en épitaxie avec les plans de glissement activés lors de la déformation. L'ensemble de ces pores a un impact considérable sur le comportement en fluage des superalliages monocristallins [180, 401], et d'autant plus pour les éprouvettes minces. Le-Graverend montre par analyse d'images et par modélisation que la zone affectée par un pore, a un diamètre 3 fois plus important que le diamètre du pore concerné.

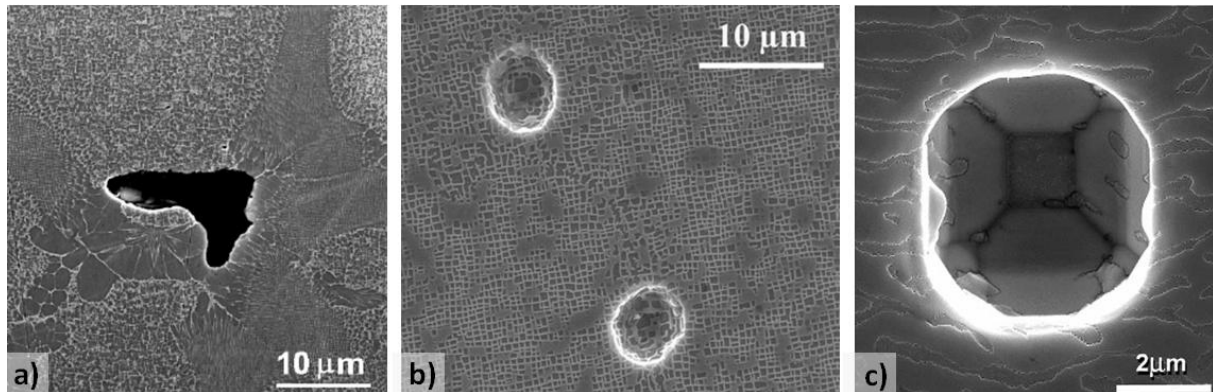


Figure 2-30 : Différentes familles de pores : a) S-pores [402], b) H-pores [180], c) D-pores [394]

## 4.2. Le revêtement

### 4.2.a) Particules de CrAlYTa

La finesse de la microstructure du co-dépôt électrolytique est tributaire de la taille des particules de CrAlYTa employées. Généralement, ces particules ont une taille comprise entre 3 à 7 µm [190]. La cohésion entre ces particules et la matrice à base de NiCo vient uniquement des traitements de diffusion R1 et R2. Il n'y a pas d'ancrage mécanique comme sur dépôt projeté. Il s'avère que la qualité de la poudre va avoir un effet considérable sur la tenue mécanique de ce revêtement. Des oxydes d'aluminium peuvent parfois entourer les particules de CrAlYTa et altérer la diffusion (Figure 2-31.a) [278]).

### 4.2.b) Porosité

Sur ce genre de dépôt, une porosité d'élaboration [190] va affecter les propriétés mécaniques du revêtement. En effet, un pore engendre des concentrations de contraintes lorsque le matériau est soumis à un champ de contraintes. Il va également limiter la diffusion entre particules et matrice lors des traitements de diffusion.

### 4.2.c) L'alumine de sablage

Bien que les surfaces des pièces soient nettoyées après sablage, quelques résidus subsistent et vont avoir un impact sur l'ancrage chimique entre le revêtement et le substrat lors des traitements de diffusion (Figure 2-31.b)). La microstructure de la zone d'interdiffusion peut en être affectée [300].

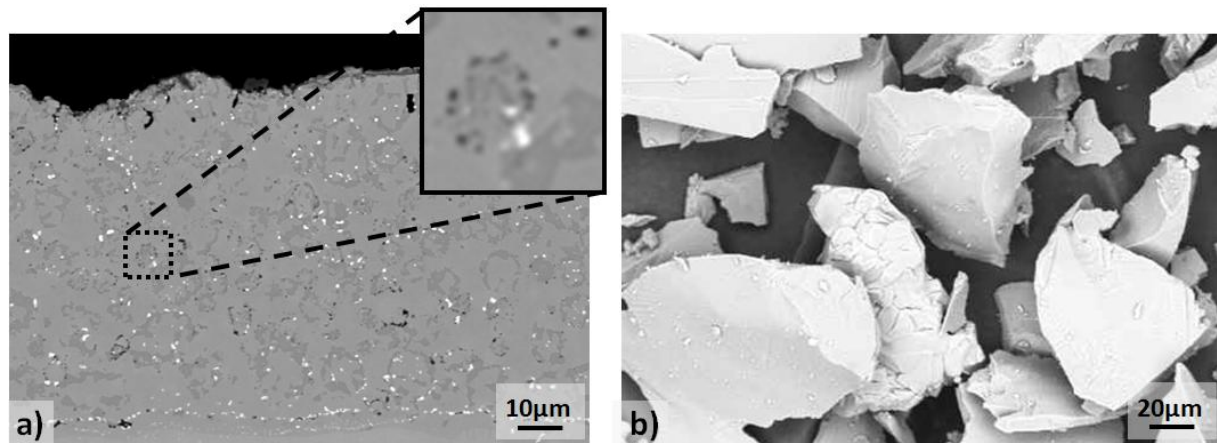


Figure 2-31 : Défauts d'élaboration du dépôt électrolytique [278] :

a) Oxydation des particules de CrAlYTa, b) Morphologie des particules employées pour le sablage

#### 4.3. La zone d'interdiffusion

La zone d'interdiffusion est la plus complexe en termes de microstructure. En effet, il est important de dissocier une microstructure monocristalline héritée du substrat et une strate polycristalline induite par le traitement de surface. Du fait de l'interface revêtement/substrat, les joints de grains de la zone polycristalline sont souvent normaux à l'effort centrifuge lors de la rotation de l'aube. La zone monocristalline est quant à elle à dissocier en deux parties : la zone à précipitation de phases TCP et la zone coalescée parallèlement à l'interface. Les incompatibilités de comportement entre phases TCP et matrice peuvent générer des champs de contraintes locaux complexes [179, 180]. Les radeaux initialement formés à l'état de réception sont perpendiculaires à ceux prochainement formés lors de l'essai de fluage. Des essais de pré-compression ou de flexion permettent de générer ce type de microstructure [243, 403, 404]. Certains auteurs constatent un effet bénéfique de cette précoalescence vis-à-vis de l'initiation du cisaillement en surface [405, 406].

### Synthèse

*Le système à gradient de propriétés macroscopique étudié est constitué de différentes strates homogènes en microstructure. Cependant, dans chacune des couches existent différentes échelles d'hétérogénéité qu'il ne faut pas négliger lors du dimensionnement des éprouvettes ultraminces.*

*Cette partie a montré la taille de ces différents « défauts » en regard des épaisseurs visées pour les éprouvettes ultraminces (20-200  $\mu\text{m}$ ).*

*Le substrat est marqué par une périodicité dendritique de période de 350  $\mu\text{m}$  environ et par une porosité pouvant atteindre la vingtaine de micromètres.*

*Le revêtement est quant à lui polyparticulaire ou polygrain, pour ne pas employer le mot polycristallin. La cohésion des particules de CrAlYTa originelles de quelques micromètres de diamètre est dépendante de l'interdiffusion avec la matrice qui l'entoure. La porosité ou encore l'oxydation des particules peut nuire à cet ancrage chimique. L'alumine de sablage nous servira de marqueur pour différencier le revêtement du substrat affecté par l'interdiffusion.*

*La zone d'interdiffusion initiale, épaisse d'une vingtaine de micromètres a une microstructure complexe. Une strate polycristalline à joints de grains normaux à l'effort centrifuge surplombe une strate monocristalline modifiée.*





## **Chapitre 3: Matériaux et méthodes expérimentales**

<b>Introduction .....</b>	<b>85</b>
<b>1. Le système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa par codépôt électrolytique dans son « état de réception »....</b>	<b>85</b>
1.1. Distinction des différentes zones : Substrat, Revêtement et Zone d'interdiffusion.....	85
1.2. Réception de la matière, traitements thermiques et thermo-mécaniques.....	86
1.3. Composition chimique.....	86
1.4. Microstructure des différentes zones du système.....	89
1.4.a ) Le substrat : MC2.....	89
1.4.b ) Le revêtement NiCoCrAlYTa .....	90
1.4.c ) La zone d'interdiffusion MC2/NiCoCrAlYTa .....	91
<b>2. Développements expérimentaux et méthodes de caractérisation .....</b>	<b>92</b>
2.1. Introduction.....	92
2.2. Essais de vieillissement sous contrainte du système MC2/NiCoCrAlYTa.....	94
2.2.a ) Géométrie des macro-éprouvettes.....	94
2.2.b ) Bancs d'essais.....	95
2.2.b.i ) Banc de fluage vertical.....	95
2.2.b.ii ) Banc de fluage horizontal.....	96
2.2.c ) Procédure d'essai.....	96
2.3. Essais de vieillissement sans contrainte du système MC2/NiCoCrAlYTa .....	97
2.3.a ) Géométrie des coupons.....	97
2.3.b ) Moyen et Procédure d'essai.....	97
2.4. Préparation des éprouvettes d'épaisseur micrométrique : les « micro-éprouvettes ».....	98
2.4.a ) Découpe des macro-éprouvettes et préparation des tranches.....	98
2.4.b ) Amincissement .....	98
2.4.b.i ) Dispositif employé.....	99
2.4.b.ii ) Protocole d'amincissement.....	100
2.4.b.iii ) Adaptation du protocole d'amincissement aux différentes zones à prélever .....	101
2.4.c ) Tolérance acceptée sur les « micro-éprouvettes » .....	102
2.5. Essais mécaniques à température ambiante sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique .....	104
2.5.a ) Géométrie des éprouvettes .....	104
2.5.b ) Bancs d'essais MTS .....	104
2.5.c ) Protocole d'essais .....	105
2.6. Essais mécaniques à haute température sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique .....	106
2.6.a ) Géométrie des éprouvettes .....	106
2.6.b ) Bancs d'essais.....	107
2.6.b.i ) Le choix d'une atmosphère contrôlée : une enceinte ultra-vide.....	107
2.6.b.ii ) Le bâti des machines et l'application de la charge .....	109
2.6.b.iii ) La ligne de traction .....	110
2.6.b.iv ) Différentes solutions d'amarrage .....	113
2.6.b.v ) Le four, la mesure de la température et la régulation thermique.....	114
2.6.b.vi ) Mesure de l'allongement .....	117
2.6.c ) Le choix de l'atmosphère de travail .....	118
2.6.d ) Protocole d'essais.....	118
2.7. Observations et analyses.....	121
2.7.a ) Préparation métallographique .....	121
2.7.b ) Observations microstructurales et analyses chimiques du système étudié.....	122
2.7.b.i ) Microscopie.....	122
2.7.b.ii ) Microsonde .....	122
2.7.c ) Analyse chimique après essais sur micro-éprouvettes.....	123
2.7.c.i ) DRX.....	123
2.7.c.ii ) Raman et infrarouge .....	123
2.7.c.iii ) XPS .....	123
2.7.d ) Analyse topographique et estimation des contraintes résiduelles.....	124

2.7.d.i ) Interférométrie optique.....	124
2.7.d.ii ) AFM .....	124
2.7.d.iii ) Nanoindentation instrumentée pour la mesure de contraintes internes .....	124
2.7.e ) Analyse d'images .....	125
2.7.e.i ) Mesure de la taille de précipités $\gamma'$ et de la fraction surfacique.....	125
2.7.e.ii ) Occurrence de pores de fonderie et taille.....	126
2.7.e.iii ) Occurrence de phases TCP et taille des précipités.....	126
2.7.e.iv ) Régularité d'une épaisseur d'éprouvette.....	126
2.7.e.v ) Croissance des strates distinctes constitutives du système à gradient de microstructure .....	127

## **Introduction**

Ce chapitre présente le système à gradient de propriétés qui est l'objet de cette étude. Il est constitué du superalliage monocristallin, d'un revêtement de protection et d'une zone d'interdiffusion. Il est caractérisé à son état initial dit « état de réception », puis après l'avoir « vieilli » dans des conditions simulant celles rencontrées en service. Les techniques utilisées pour effectuer le vieillissement ainsi que les moyens de caractérisation nécessaires à la quantification des gradients de propriétés et de microstructure sont également présentés. Ces derniers incluent des développements expérimentaux réalisés lors de cette thèse, afin de prélever des éprouvettes de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur dans le système à gradients de microstructure et propriétés et de tester le comportement mécanique de ces éprouvettes à haute température.

## **1. Le système MC2 revêtu NiCoCrAlYTaN par co-dépôt électrolytique dans son « état de réception »**

### **1.1. Distinction des différentes zones : Substrat, Revêtement et Zone d'interdiffusion**

Le système étudié dans cette thèse est un superalliage à base de nickel monocristallin de première génération, le MC2, revêtu de 70  $\mu\text{m}$  de NiCoCrAlYTaN obtenu par co-déposition électrolytique (Figure 3-1). Ce système est représentatif de celui utilisé pour la manufacture d'aubes de turbines Turbomeca-SAFRAN. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, les gradients de microstructure et de propriétés qui en découlent ont été discrétisés en différentes strates représentatives de chacune des zones :

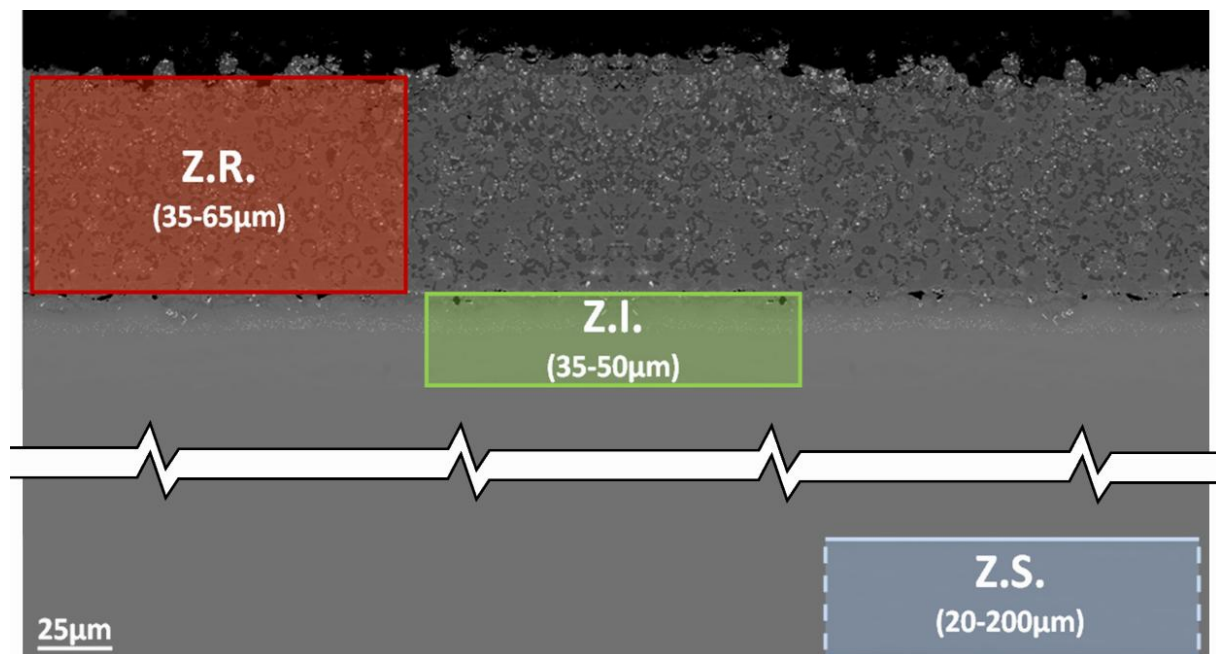


Figure 3-1 : Vue en coupe du système MC2/NiCoCrAlYTaN (MEB-BSE).  
Discrétisation du gradient de microstructure en trois zones

- **La zone revêtement (Z.R.)** : Elle comprend l'ensemble du co-dépôt, de la surface du système à l'interface initiale parsemée d'alumine de sablage. Son épaisseur est comprise entre 65 et 75  $\mu\text{m}$  selon des observations en coupe transverse.

- **La zone d'interdiffusion (Z.I.)** : Elle correspond à la zone de superalliage affectée par le revêtement. Sa taille dépend du gradient de composition chimique et du procédé de dépôt. Elle débute au niveau de l'interface initiale criblée d'alumine de sablage et s'étend jusqu'à retrouver la concentration chimique de la zone substrat. Les épaisseurs mesurées sont comprises entre 17 et 23  $\mu\text{m}$ .
- **La zone substrat (Z.S.), dite aussi « MC2 à cœur »** : Cette zone est considérée comme étant la partie centrale de l'éprouvette, celle dont la microstructure et la composition chimique n'est ni affectée par l'interdiffusion avec le revêtement, ni par l'oxydation. Elle peut cependant être affectée par la présence de lacunes du fait de l'oxydation et de l'interdiffusion. La zone de coupure sur la Figure 3-1 indique que la zone Z.S. se situe plus en profondeur, à environ 500 +/- 50  $\mu\text{m}$  de la surface initiale du superalliage.

### 1.2. Réception de la matière, traitements thermiques et thermo-mécaniques

Initialement, la matière MC2 se trouvait sous forme de 8 barreaux mono-grains élaborés par solidification dirigée selon la direction de croissance dendritique  $\langle 001 \rangle$ . Dans le cadre du programme de recherche national « PRC-SC » [407], les lots de matières MC2 fournis par Turbomeca-SAFRAN proviennent d'une coulée mère unique. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau 3-1. Le traitement d'homogénéisation « T » (1300°C-3h [408]) a directement été effectué sur les barreaux. La fonderie et le traitement « T » ont été réalisées par l'entreprise Howmet SAS. La matière nous a été livrée par Turbomeca-SAFRAN sous deux géométries, un barreau et des éprouvettes de vieillissement revêtues, que l'on a appelé les « macro-épreuves<sup>3</sup> » :

- Le barreau (09-409-18) est dédié aux essais préliminaires sur MC2 pour caractériser l'« état de réception ». Nous avons réalisé les traitements R1 (1080°C-6h) et R2 (870°C-20h) selon la procédure décrite dans le CCT LA718 [408].
- Les 53 macro-épreuves (Figure 3-10), consacrées au vieillissement du système, ont été usinées dans les barreaux restants. Le revêtement, déposé sur une face, a été réalisé par la société PRAXAIR. Le superalliage nu est sablé avant de réaliser le dépôt. Suite au dépôt, le traitement R1 est effectué par PRAXAIR sur le système complet de manière à favoriser l'adhésion du revêtement par interdiffusion. Le traitement R2 a été réalisé par nos soins.

Suite aux traitements d'homogénéisation « T », R1 et R2, le système est dit à l'« état de réception ». Ces traitements ont fait l'objet d'une présentation plus détaillée dans la partie bibliographique dédiée au système étudié, le MC2 revêtu NiCoCrAlYTa (Chapitre 2, Partie 1.1.b.ii)).

### 1.3. Composition chimique

La composition chimique (% atomique) de la coulée mère de superalliage monocristallin MC2 et celle du revêtement NiCoCrAlYTa sont données dans le Tableau 3-1.

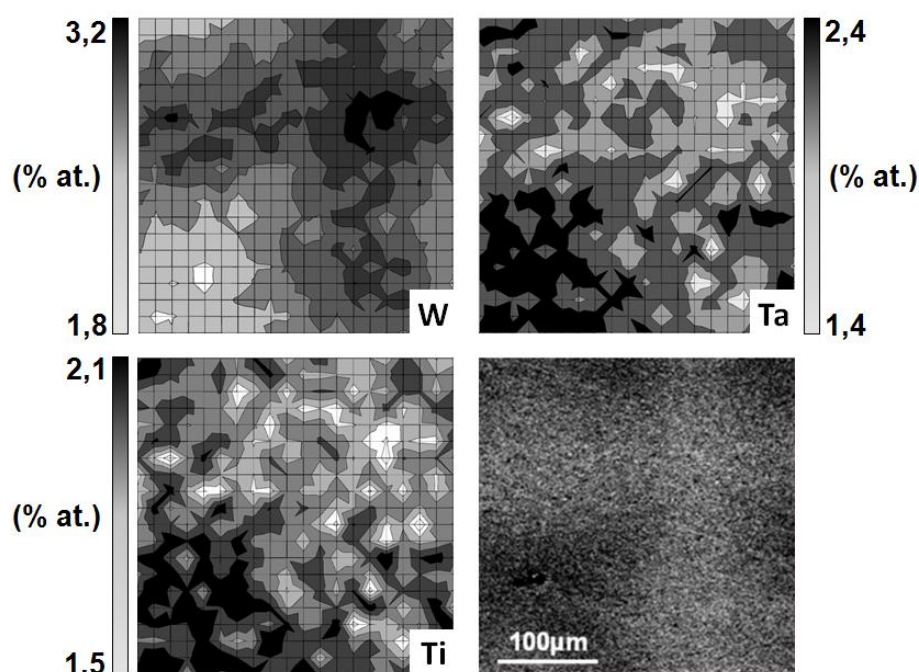
---

<sup>3</sup>La dénomination « macro-épreuve » s'oppose à celle de « micro-épreuve » du fait de leur objectif respectif. Les micro-épreuves seront prélevées dans les « macro-épreuves » et serviront aux caractérisations mécaniques sur les différentes strates constitutives du gradient de propriétés.

La composition chimique du MC2 donnée par le fournisseur a été comparée à celle que nous avons mesurée par analyse à la microsonde de Castaing (EPMA). Des ségrégations chimiques ont été mises en évidence à l'échelle dendritique à travers ces analyses (Figure 3-2). Le tungstène ( $k_W=1,25$ ) ségrège préférentiellement en cœur de dendrite alors que le tantale ( $k_{Ta}=0,88$ ) et le titane ( $k_{Ti}=0,91$ ) ségrègent en espace interdendritique.

**Tableau 3-1 : Composition nominale (% at.) du superalliage MC2 et du revêtement NiCoCrAlYta**

Eléments	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Y
$x_{MC2}$ HOWMET	Base	9,31	5,14	1,26	2,56	11,2	1,91	2,05	-
$x_{MC2}$ Microsonde	Base	8,93	5,07	1,27	2,48	10,67	1,83	2,00	-
$x_{NiCoCrAlYTa}$ EDX (moy)	Base	19,81	17,23	0,17	0,47	17,19	0,1	1,28	0,79
$x_{NiCoCrAlYTa}$ EDX (écart)	Base	1,15	1,11	0,08	0,36	1,13	0,01	0,45	0,24



**Figure 3-2 : Ségrégations chimiques à l'échelle dendritique dans le MC2 à l'état de réception (analyses EPMA)**

La composition chimique du revêtement n'étant pas donnée par PRAXAIR, nous avons réalisé des analyses EDX au microscope électronique à balayage sur au moins un des revêtements des différents barreaux. Nous avons donc défini une valeur moyenne et un écart-type pour chaque constituant de cet alliage (Tableau 3-1). La microstructure de surface contient une fraction plus importante de phase  $\beta$  au niveau des deux rangées supérieures de particules de CrAlYTa. On peut même observer par endroits des zones monophasées  $\beta$  continues. De plus, une cartographie EDX a permis de mettre en évidence la présence de particules de phase  $\alpha$ -chrome (Figure 3-3). Ceci est en accord avec les observations de Boudot [190] et peut s'expliquer par la ségrégation de l'aluminium en surface (Figure 3-4). L'aluminium favorise la stabilité de la phase  $\beta$ , phase dans laquelle le chrome est peu soluble. Le chrome, initialement présent, sursature et précipite en phase  $\alpha$ -chrome. La

présence de Ti, Mo et W dans le revêtement est la marque de l'interdiffusion avec le substrat. La distribution d'Y rappelle la morphologie des particules de CrAlYTa et plus précisément celle de la phase  $\beta$ . La concentration en Y est plus marquée au niveau des particules de (Ti,Ta)C.

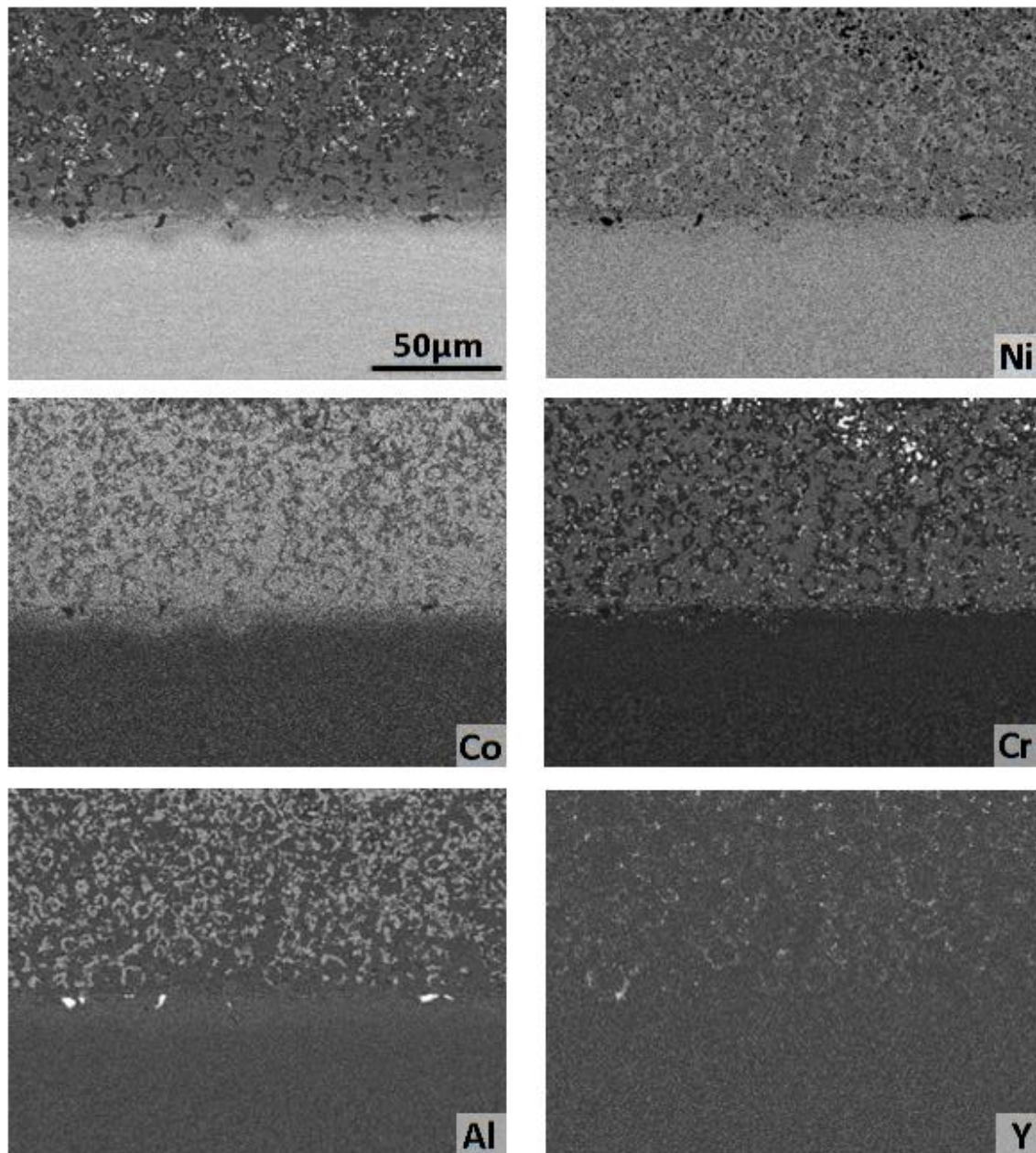


Figure 3-3 : Cartographies EDX du revêtement observé en électrons rétrodiffusés

Le profil de composition chimique, provenant de l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement, a été corrélé à la microstructure locale (Figure 3-4). Chacun des points d'analyse EDX correspond à la mesure effectuée sur une fenêtre d'analyse (rectangle en pointillés). Les rectangles d'analyses sont suffisamment grands pour englober la microstructure représentative à la profondeur donnée. La concentration chimique se stabilise à 20 µm sous la surface initiale du superalliage.



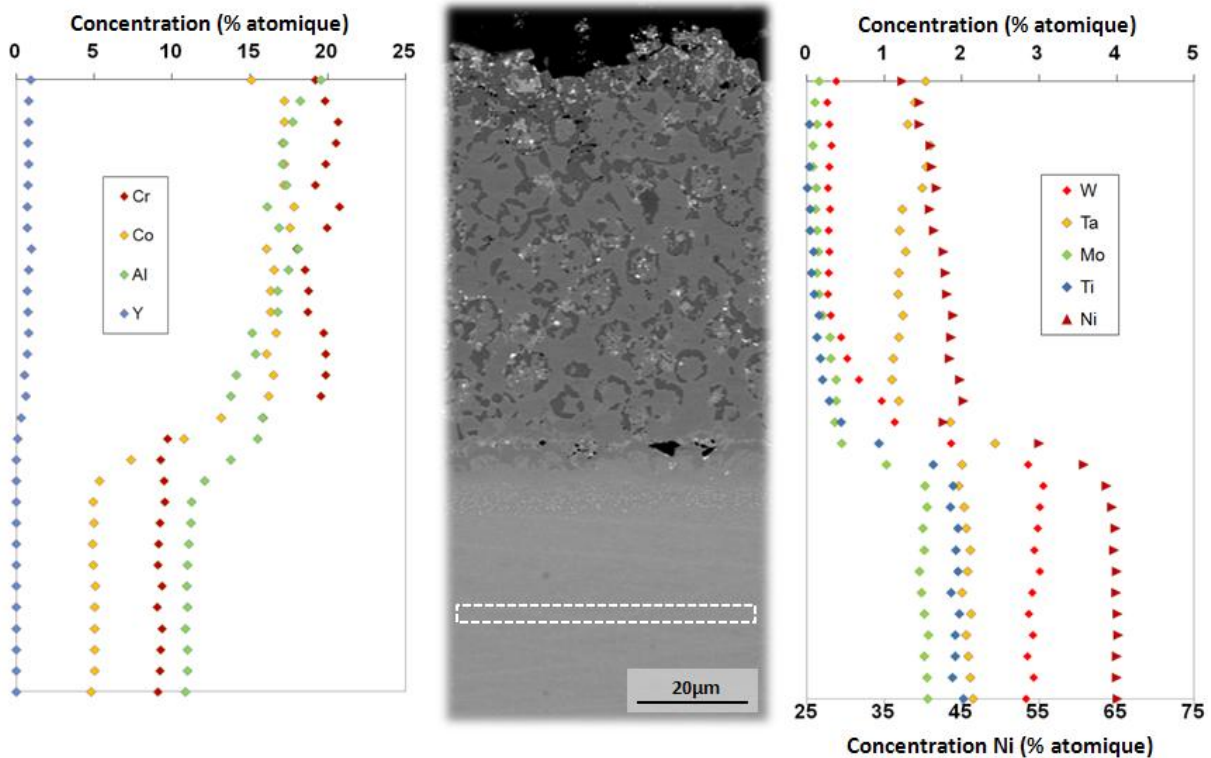


Figure 3-4 : Profils de composition chimique dans le revêtement et le substrat à l'état de réception

#### 1.4. Microstructure des différentes zones du système

##### 1.4.a) Le substrat : MC2

Nous avons vu que le substrat présente des ségrégations chimiques liées à la croissance dendritique et ce, malgré les traitements thermiques standards (Figure 3-2). Cette « macrostructure » est clairement observable au MEB en électrons rétrodiffusés (Figure 3-5.a)) à cause de la ségrégation de W dans les cœurs et bras secondaires de dendrites. Les axes primaires de dendrites sont organisés selon un réseau en quinconce. La distance moyenne entre les axes primaires a été estimée par analyse d'images à  $330 \mu\text{m} \pm 13 \mu\text{m}$ . Les bras secondaires sont quant à eux espacés de  $130 \mu\text{m} \pm 7 \mu\text{m}$ . A une échelle plus fine, la microstructure « état de réception » ainsi obtenue consiste en un arrangement régulier de précipités  $\gamma'$  alignés selon les directions  $\langle 001 \rangle$  de la matrice  $\gamma$  (Figure 3-5.b)). La taille moyenne des précipités a été estimée par analyse d'images à  $370 \text{ nm} (\pm 30 \text{ nm})$ . Les précipités  $\gamma'$  sont entourés d'un réseau de couloirs de matrice  $\gamma$ , de  $85 \text{ nm} (\pm 15 \text{ nm})$  de largeur. La fraction volumique de précipités a été mesurée et avoisine 68 %.

Du fait de la croissance dendritique des superalliages monocristallins, la formation de pores est inévitable. Cette porosité est située dans l'espace interdendritique. Elle est le résultat d'un manque d'accessibilité du métal liquide entre l'arrangement des dendrites mais aussi le résultat du traitement thermique visant à atténuer la ségrégation chimique lors de l'élaboration du monograin. En effet, des cavités peuvent se former lors des traitements d'homogénéisation du fait de la diffusion croisée entre dendrites et région interdendritique. La porosité de notre superalliage a été mesurée par analyse d'images. La distribution des pores, illustrée sur la Figure 3-6, présente deux populations. La densité de pores de taille inférieure à  $8 \mu\text{m}$  est relativement grande. Elle correspond à 77% de la population totale. Cette porosité englobe aussi bien la porosité d'homogénéisation que de solidification.



Certains pores de plus grande taille peuvent atteindre jusqu'à 25  $\mu\text{m}$ . Leur géométrie relativement allongée laisse supposer qu'ils appartiennent à la famille des pores de solidification. La densité de pores a également été mesurée et compte 26,3 pores par millimètres carrés.

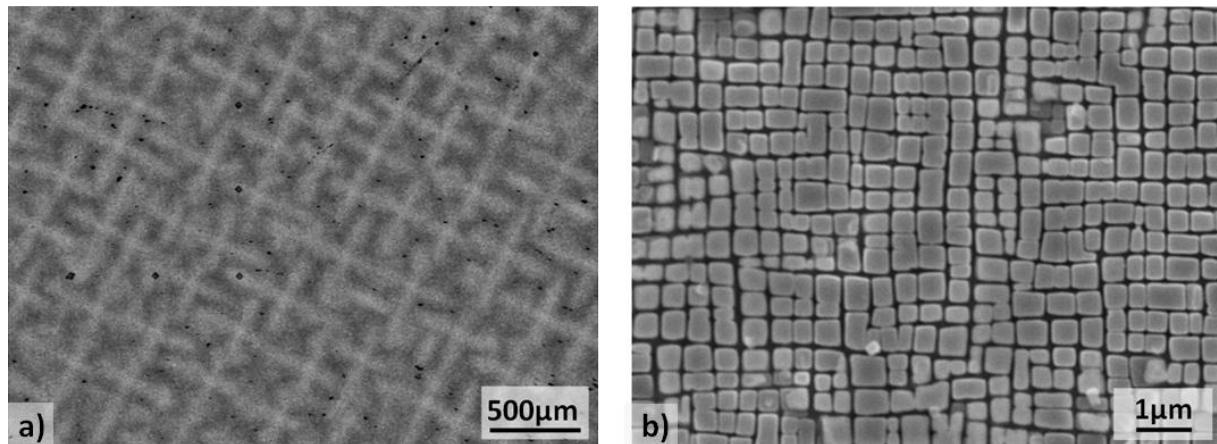


Figure 3-5 : a) Macrostructure dendritique du MC2 à l'état de réception (MEB-BSE), b) Microstructure  $\gamma/\gamma'$  du MC2 à l'état de réception (MEB-SE sur échantillon attaqué)

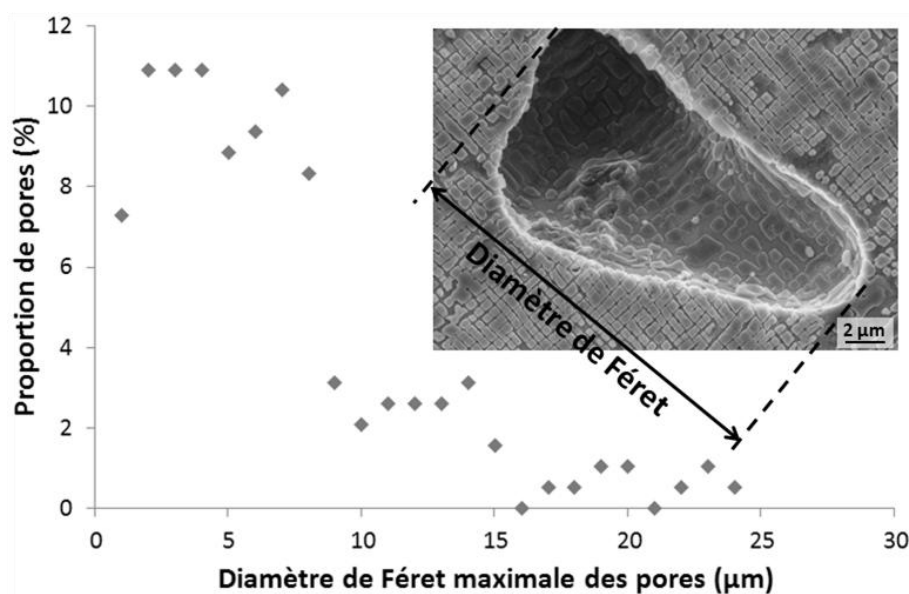


Figure 3-6: Distribution de la taille de pores dans le superalliage à l'état de réception

#### 1.4.b) Le revêtement NiCoCrAlYTaNi

Un revêtement NiCoCrAlYTaNi de 70  $\mu\text{m}$  (+/-5  $\mu\text{m}$ ) d'épaisseur a été déposé sur l'ensemble des macro-éprouvettes (Figure 3-10). Le caractère quadriphasé du revêtement obtenu par co-déposition électrolytique a été mis en évidence par analyse par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (Figure 3-7.a et b)). A cette échelle, nous pouvons clairement identifier des motifs sphériques correspondant aux particules de CrAlYTaNi employées lors du procédé de dépôt. Un examen détaillé de cette microstructure (Figure 3-7.a)) met en évidence les différentes phases constitutives du revêtement à l'état de réception. Les phases  $\beta$ -(Ni,Co)Al (gris foncé) sont dispersées dans une matrice  $\gamma$  (gris intermédiaire) compartimentée par une phase  $\gamma'$ -(Ni,Co,Cr)<sub>3</sub>(Al,Ti,Ta) (gris clair). La dispersion de précipités riches en titane et tantale (Ta,Ti)C (précipités blancs) est

relativement homogène sur l'ensemble de la section du revêtement. Notons, que le titane provient du superalliage du fait de l'interdiffusion. En extrême surface du revêtement, nous constatons un enrichissement en phase  $\beta$ , pouvant s'expliquer par une ségrégation en aluminium au niveau de la surface du système (Figure 3-7.b)).

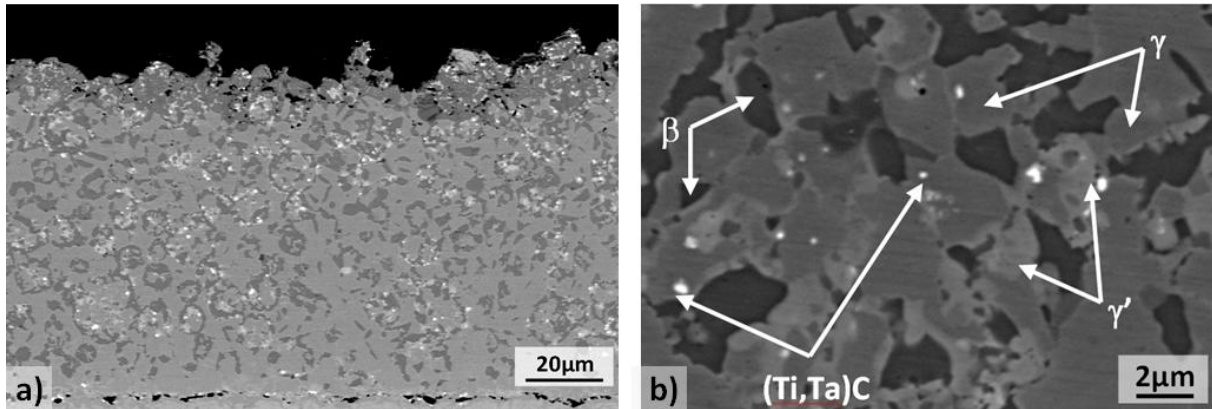


Figure 3-7 : a) Microstructure NiCoCrAlYTa "état de réception" (MEB-BSE),  
b) Identification des phases du NiCoCrAlYTa à l'état de réception (MEB-BSE)

#### 1.4.c) La zone d'interdiffusion MC2/NiCoCrAlYTa

Du fait de l'écart de composition chimique entre le revêtement et le substrat, une diffusion croisée d'éléments a lieu au cours des traitements R1 et R2. Elle génère de ce fait une microstructure stratifiée particulière, appelée « zone d'interdiffusion » (Figure 3-8). Côté revêtement, cette zone d'interdiffusion est délimitée par différents marqueurs, à savoir l'alumine de sablage (particules noires) et les précipités de carbure de Ta et Ti (particules blanches). Ensuite, vient une microstructure dite « en palmiers »  $\gamma/\gamma'$ . Elle provient d'une recristallisation cellulaire initiée par le traitement mécanique de surface avant dépôt (le sablage) [303]. Le traitement R1, nous semble important vis-à-vis de la croissance de cette zone. En effet, la recristallisation cellulaire, tout comme la croissance de grains, est activée thermiquement. En dessous, une couche  $\gamma/\gamma'$  monocristalline délimite la recristallisation cellulaire de la zone  $\gamma'$  parsemée de phases TCP. S'en suit une microstructure  $\gamma/\gamma'$  coalescée parallèlement à l'interface revêtement/substrat. Celle-ci semble également témoigner de l'effet du sablage, générant un état de contraintes de compression bi-axiales dans le substrat avant le dépôt du revêtement. Le traitement R1 permet ainsi la mise en radeaux de cette zone. L'orientation des radeaux de type P est compatible avec l'état de compression pour un alliage à misfit négatif à la température du traitement R1.

La taille de ces différentes strates dépend des paramètres du procédé de dépôt (sablage, traitement thermique) mais également du mode de dépôt employé et de la composition chimique du revêtement et du substrat.

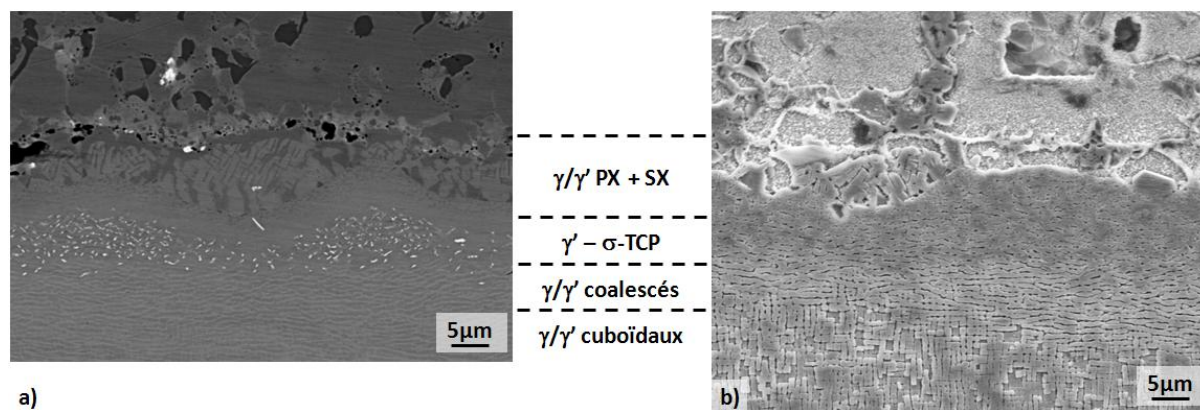


Figure 3-8 : Microstructure de la zone d'interdiffusion MC2 / NiCoCrAlYTa "état de réception" :  
a) MEB en électrons rétrodiffusés, b) MEB en électrons secondaires sur échantillon attaqué

## 2. Développements expérimentaux et méthodes de caractérisation

### 2.1. Introduction

L'environnement dans lequel évoluent les aubes de turbines a un impact non négligeable sur la durée de vie de ces pièces. Cela est dû en premier lieu aux phénomènes d'oxydation, de corrosion ou d'érosion à haute température. Mais des effets de l'environnement sur la résistance mécanique des pièces peuvent également être observés. Cela a motivé des études sur l'effet de l'atmosphère sur la réponse en fluage isotherme [1, 4, 24, 35, 190, 193] et anisotherme [193] de ces systèmes revêtus ou nus.

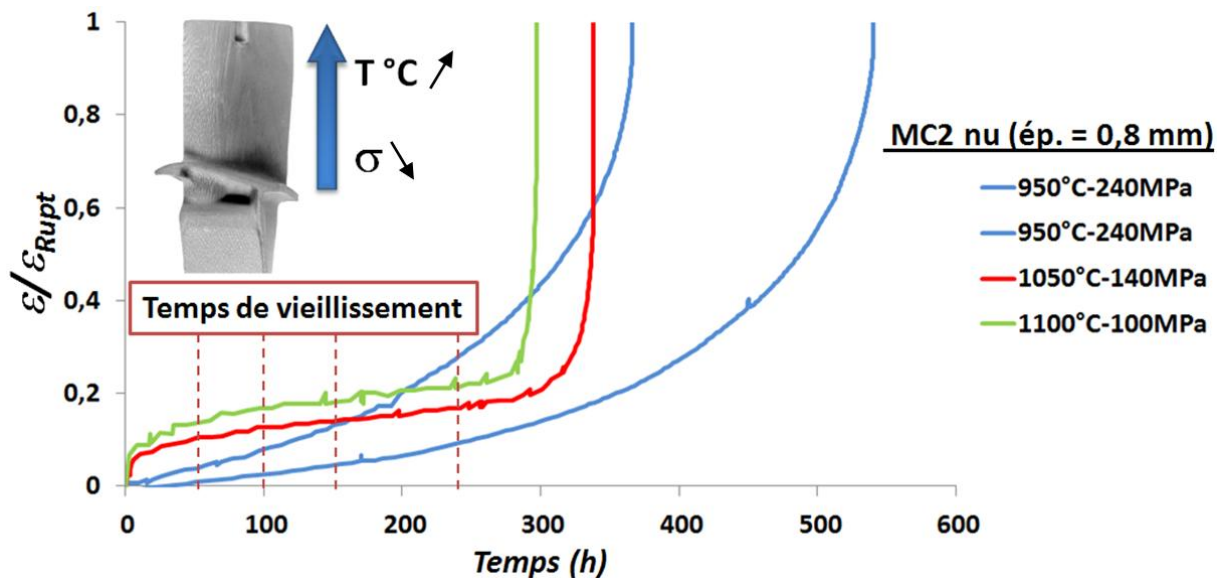
L'emploi d'éprouvettes de type « paroi mince »<sup>4</sup> exacerbe les effets de l'oxydation et de l'interdiffusion sur le comportement en fluage [1, 4]. Des épaisseurs d'éprouvettes proches du millimètre permettent de se rapprocher des dimensions d'une d'aube de turbines haute pression. L'oxydation d'un superalliage à haute température ( $T > 950^{\circ}\text{C}$ ) entraîne la formation d'une couche dépourvue de précipités  $\gamma'$ . De même, le fruit de l'interdiffusion entre revêtement et substrat génère une zone à microstructure perturbée côté superalliage. Ces changements de microstructures sont endommageants pour la tenue mécanique de l'aube. L'abattement des constantes de comportement mécanique et de durée de vie a été pris en compte dans les modèles prédictifs en considérant une zone non porteuse du substrat, zone affectée par l'oxydation ou par l'interdiffusion [190]. Cette théorie reporte l'effet statique de l'oxydation sur la réponse en fluage. Cet effet statique reste valable même en atmosphère à faible pression partielle d'oxygène. En effet, l'emploi d'un flux de gaz de  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$  dans le banc de fluage utilisé n'empêche pas pour autant la formation de l'oxyde le plus stable, c'est-à-dire l'alumine  $\alpha$  et ainsi d'une zone de déplétion.

Dryepondt a mis en évidence un effet dynamique de l'oxydation sur le comportement en fluage du MC2 nu en réalisant des essais sous différentes atmosphères. L'emploi d'une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène est thermodynamiquement défavorable à la croissance d'oxydes à croissance rapide ( $\text{NiO}$ , spinelles) mais ne permet pas d'éviter la formation d'alumine  $\alpha$  [1, 4, 190, 356]. Sous air, la croissance de ces oxydes, de type cationique, favorise l'injection continue de lacunes du fait des réactions d'interface.

<sup>4</sup> Les éprouvettes sont considérées comme « paroi mince » lorsque leur épaisseur est comprise entre 0,5 et 1,5mm.

L'excédant de lacunes peut être à son tour injecté dans le métal et modifier ainsi le comportement mécanique du superalliage. Dryepondt a montré une réduction de la durée de vie en fluage (1150°C-80MPa) sous air par rapport au même essai réalisé sous argon hydrogéné (2,5 fois plus faible) et une hausse de la vitesse de fluage en stade secondaire (6 fois plus élevée). De même, lors d'un essai de fluage initié sous air, le passage à une atmosphère d'argon hydrogéné permet de réduire par 2,5 la vitesse de déformation en stade secondaire. A l'inverse, le passage de Ar/H<sub>2</sub> à l'air n'a que très peu d'impact sur le comportement mécanique de l'alliage. L'injection de lacunes contribue donc à l'endommagement dynamique du matériau.

L'amélioration des modèles précédemment décrits passe par l'identification et la caractérisation mécanique de ce gradient de microstructure et de propriétés. Pour ce faire, des essais de fluage isotherme interrompus sur géométrie « paroi mince » ont permis le vieillissement sous contrainte du système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa. Les essais de vieillissement ont été définis dans le but de balayer différents couples contrainte/température subis par des éléments de volume de l'aube de turbines en service (Figure 3-9). L'objectif de l'étude portant sur l'impact de l'interdiffusion et de l'oxydation sur la réponse mécanique du substrat dans le temps, nous avons décidé d'interrompre les vieillissements à des durées prédéfinies et non pas à des déformations données. La dispersion des résultats des essais de fluage est relativement importante sur les éprouvettes massives [1, 318], elle est d'autant plus grande sur des éprouvettes minces qui sont plus sensibles à la présence de défauts ou d'hétérogénéités. Les taux de déformation initiaux que nous obtenons sur les systèmes vieillis diffèrent donc pour des temps de vieillissement identiques.



Des essais de maintien sans charge ont été menés en parallèle de manière à quantifier l'effet de la contrainte sur la microstructure lors du vieillissement thermique. Les échantillons ont été observés et analysés de manière à identifier et quantifier le gradient de microstructure, qui évolue lors des vieillissements.

Les différentes couches du système ont ensuite pu être caractérisées en fluage et en traction. La discrétisation de ces couches est rendue possible par le prélèvement d'éprouvettes d'épaisseurs représentatives des différentes zones à caractériser. La réalisation d'essais mécaniques sur « micro-éprouvettes » permet de quantifier le gradient de propriétés mécaniques au sein de ce système. Une méthode de préparation des échantillons (rubans ultraminces) et deux bancs d'essais mécaniques dédiés ont été spécialement mis au point dans le cadre de cette thèse.

## 2.2. Essais de vieillissement sous contrainte du système MC2/NiCoCrAlYTa

La procédure de prélèvement de matière a été validée en utilisant des essais de traction à température ambiante sur des échantillons ultraminces prélevés dans un superalliage à base de nickel, l'alliage 718. Le développement des bancs de caractérisation mécanique d'éprouvettes d'épaisseurs microniques à haute température a été long et difficile. Ce défi technique n'a pas permis de réaliser tous les essais de validation que l'on aurait souhaités. Néanmoins, nous nous sommes inspirés de certaines techniques déjà testées lors de développements expérimentaux précédents au laboratoire: 1/ Le suivi de déformation à haute température par extensométrie laser [1, 318], 2/ La mesure déportée de la température par thermocouple de type S soudé sur une éprouvette factice [318] ou sur un coupon de matière rapporté [70]. Les nouveautés expérimentales de ce travail sont : 1/ l'accroche d'éprouvettes très fines de type ruban ; 2/ l'utilisation d'une atmosphère spécifique permettant de ne pas avoir d'effet de l'environnement ; 3/ la mesure de température sans contact. Les essais sur éprouvettes minces ont directement été comparés à ceux sur éprouvettes massives pour des conditions de sollicitation comparables.

### 2.2.a) Géométrie des macro-éprouvettes

Les éprouvettes utilisées pour le vieillissement sous chargement mécanique du système sont appelées « macro-éprouvettes » (Figure 3-10). Elles ont été usinées à partir des barreaux cylindriques décrits précédemment (partie 1.2. ). L'axe de fluage correspond à la direction cristallographique [001]. La largeur et l'épaisseur sont parallèles aux directions [100] et [010]. Leur géométrie a été pensée dans le but de maximiser le nombre de macro-éprouvettes par barreau. L'objectif principal était pour nous le vieillissement du système « paroi mince » et non l'établissement d'une base de données de fluage, la dissymétrie de l'éprouvette a été acceptée de manière à limiter les coûts d'usinage. La dissymétrie provient aussi bien de la géométrie du substrat (Figure 3-10 en gris clair) que du dépôt réalisé sur une seule face (Figure 3-10 en gris foncé). 53 macro-éprouvettes ont été usinées de manière à réaliser les différents vieillissements.

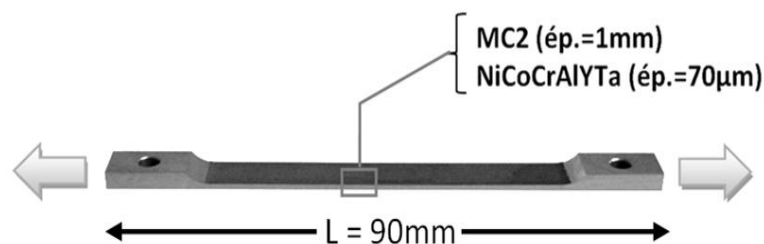


Figure 3-10 : Géométrie des macro-éprouvettes dédiées au vieillissement sous contrainte



### 2.2.b) Bancs d'essais

Deux bancs d'essais ont été utilisés pour les essais de vieillissement sous contrainte, un banc de fluage vertical (Figure 3-11) et un banc de fluage horizontal (Figure 3-12). Ces équipements ont été développés au CIRIMAT dans le cadre de travaux précédents. Le banc de fluage vertical a permis la réalisation d'essais de longue durée [1] sur MC2 dans la gamme de température considérée, ou d'essais cyclés [193, 409], grâce à la rapidité de chauffe et de refroidissement du four à lampes. Le banc de fluage horizontal est quant à lui équipé d'un four résistif. Des lignes d'amarrage ont été spécialement conçues pour recevoir les macro-éprouvettes. Les caractéristiques des deux bancs sont décrites dans les parties suivantes.

#### 2.2.b.i) Banc de fluage vertical

Un bâti de fluage Adamel à bras de levier (rapport 20) a été équipé d'un four à lampes à une zone conçu au CIRIMAT (Figure 3-11.a) et b)). La zone unique est permise de par la symétrie de la ligne d'amarrage et la géométrie du four. Quatre émetteurs HERAEUS de 2000W chacun permettent le chauffage de la ligne. L'enceinte étanche (four, ligne et soufflet) permet la réalisation d'essais sous atmosphère contrôlée. La charge est appliquée par des poids « morts » et décuplée par un bras de levier. Un émetteur/récepteur MITUTOYO LSM6000 (extensométrie par nappe laser) permet la mesure de l'allongement de l'éprouvette entre deux drapeaux avec une précision de 5  $\mu\text{m}$  dans la gamme de température 950-1100°C (Figure 3-11.c)). La température est mesurée à l'aide de deux thermocouples très fins de type « S » soudées sur la zone utile de la macro-éprouvette. Un capteur de force de 10KN permet d'ajuster à 5N près la charge à appliquer. L'acquisition des données (températures, allongement) s'effectue à l'aide d'un ordinateur auquel est relié un multiplexeur AGILENT pour la mesure de la température et celle de l'allongement. L'ensemble des données est géré par le logiciel « BenchLink Data Logger » d'Agilent. La fréquence d'acquisition choisie est de 0,1Hz. En cas de rupture de la macro-éprouvette, un interrupteur de position, situé sous le bras de levier, permet de couper l'alimentation du four. La vitesse de refroidissement « four coupé » est de 20°C.s<sup>-1</sup> jusqu'à 600°C. Ce banc d'essai a été utilisé pour les essais 950°C-240MPa et 1050°C-140MPa.

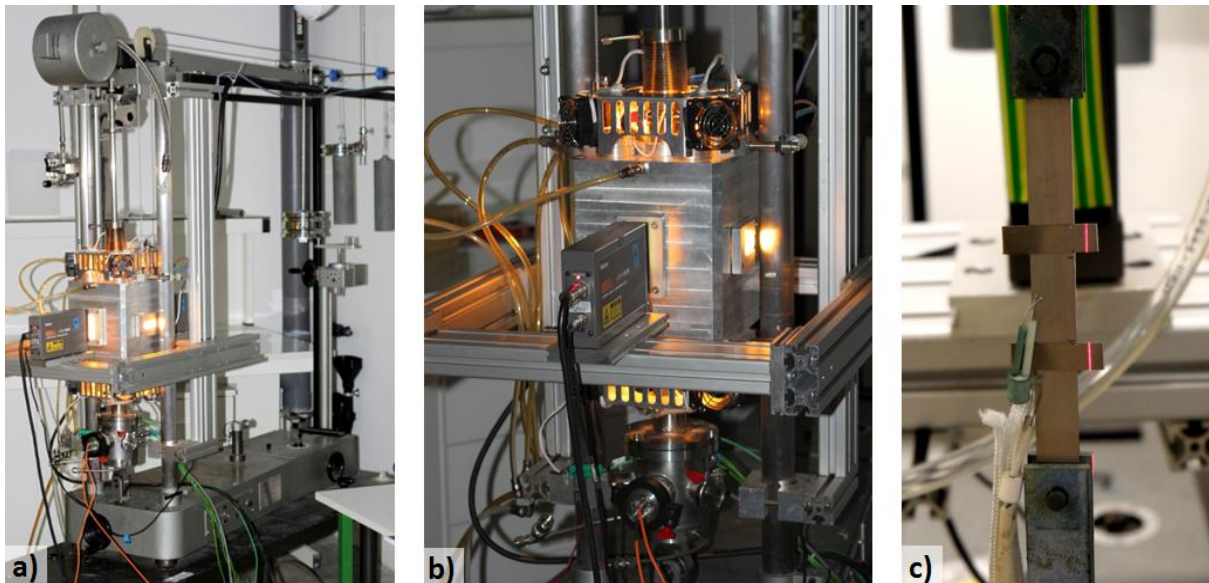


Figure 3-11 : Banc de fluage vertical : a) Vue d'ensemble, b) Four à lampe et extensométrie laser, c) Macro-éprouvette préparée

### 2.2.b.ii ) Banc de fluage horizontal

Le banc de fluage horizontal (Figure 3-12.a)) a entièrement été développé au CIRIMAT. Historiquement dédié à des essais de traction à température ambiante sur fibres, il a été adapté à des essais à haute température et à des charges plus conséquentes. L'implantation d'un four résistif permet la réalisation d'essais de très longues durées à une température maximale de 1150°C. Un doigt de gant permet d'isoler la machine (essais sous atmosphère contrôlée) et d'assurer une meilleure homogénéisation de la température. La charge est appliquée par des poids « morts ». Un capteur de force permet l'ajustement de la force à 5N près. La mesure de la température et de l'allongement est semblable à celle sur le banc de fluage décrit précédemment (Figure 3-12.b)). Il en est de même pour l'acquisition des données. Ce banc d'essai est dédié aux essais 1050°C-140MPa et 1100°C-100MPa.

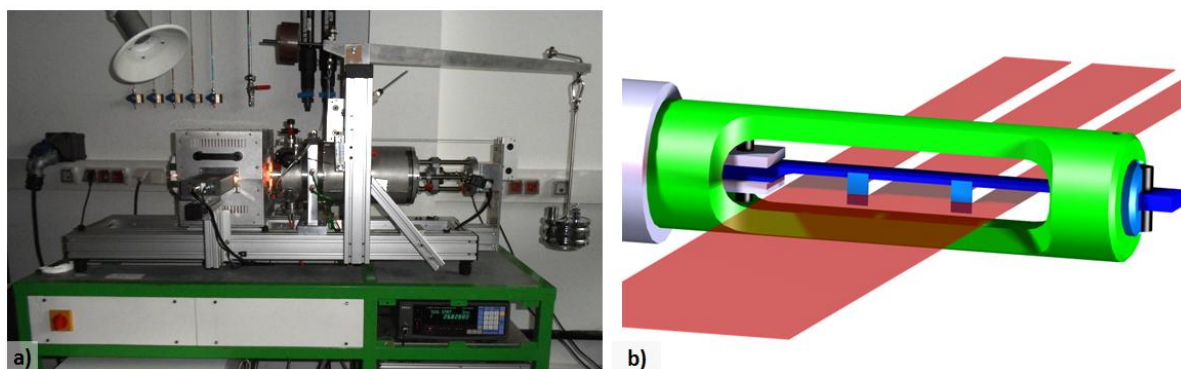


Figure 3-12 : Banc de fluage horizontal : a) Vue d'ensemble  
b) Macro-éprouvette et extensométrie laser

### 2.2.c ) Procédure d'essai

Le calcul de la charge à appliquer lors de l'essai de fluage a été effectué en utilisant la section initiale de substrat. Ayant réceptionné les macro-éprouvettes déjà revêtues, nous avons donc retranché 70  $\mu\text{m}$  à l'épaisseur mesurée à l'aide d'un micromètre (précision 0,001mm). La mesure de la largeur de l'éprouvette a été faite à l'aide d'un pied à coulisse (précision 0,01mm). Une moyenne sur 5 mesures le long de la zone utile permet de déterminer la section moyenne de substrat (environ 8\*1mm<sup>2</sup>). L'allongement de l'éprouvette est mesuré tout au long de l'essai de vieillissement par extensométrie laser. Une nappe laser est émise en continu. Le positionnement de deux « drapeaux » sur l'éprouvette permet d'occulter le faisceau laser et donc de segmenter le signal vu par le récepteur. Le suivi de la longueur du segment entre les deux drapeaux permet la mesure des variations dimensionnelles de cette zone. Pour se faire, des drapeaux en alliage 718 traités sont soudés par points (SoudaxSD300) sur la zone utile de la macro-éprouvette de manière à obtenir une distance entre drapeaux de 16 +/-0,5 mm de long au centre de l'éprouvette. Deux points de soudure sont nécessaires par drapeau, en bord de drapeau. La distance entre drapeau est mesurée avant et après essai de vieillissement. Un thermocouple de type « S » est soudé au centre de la zone utile. Il permet la régulation thermique lors de l'essai. Un autre thermocouple de contrôle est situé à 15mm du premier thermocouple. Ceci permet de mesurer le gradient thermique sur la zone dédiée aux futures micro-éprouvettes. La différence de température maximale obtenue sur le banc de fluage vertical est de 5°C (950°C) et de 4°C sur le banc horizontal (à 1050°C). L'éprouvette est ensuite nettoyée à l'alcool et placée sur le banc d'essai adéquat. Les essais sont réalisés sous air du laboratoire. Une précharge d'environ 10% de la charge à appliquer à haute température est appliquée

durant la mise en température. Une vitesse de chauffe de 15°C par minute est imposée pour les deux bancs. Une fois la température atteinte, un palier de 30 minutes est effectué avant d'appliquer la charge. La mise en charge s'effectue manuellement.

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de la partie « Développements expérimentaux et méthodes de caractérisation » (partie 2.1. ), nous avons décidé d'interrompre les essais à des durées prédéfinies et non après l'obtention de déformations choisies. En effet, le temps et la température sont des paramètres déterminants pour l'interdiffusion d'un système sous gradient de potentiel chimique. Cependant, la composante mécanique a un impact important vis-à-vis du taux de déformation viscoplastique introduit dans le système. Dryepondt a quantifié durant sa thèse le manque de reproductibilité d'un essai de fluage d'un superalliage dans la gamme de température de dissolution des précipités  $\gamma'$ . Un faible écart de contrainte appliquée ou de température peut avoir des répercussions importantes sur la vitesse de déformation secondaire  $\dot{\epsilon}$  ou encore le temps à rupture de l'essai  $t_r$ . Une technique comparable (partie 2.4.c ) ) à celle de Dryepondt [1] a permis de quantifier l'impact des tolérances d'usinage sur la variation de contrainte le long de la zone utile et sur les constantes de fluage ( $\dot{\epsilon}$  et  $t_r$ ). L'étude de la rupture n'étant pas un objectif de notre étude pour les éprouvettes ultraminces, seul le facteur d'impact  $k_{\dot{\epsilon}}$  a été étudié.

Du fait de la dissymétrie des macro-éprouvettes, certains essais, spécialement à 950°C-240MPa, ont eu une durée de vie écourtée. Les éprouvettes ont rompu dans les congés de raccordement à cause de la légère flexion entre les têtes et le fut de l'éprouvette. La rupture n'a pu être évitée malgré une température plus faible dans cette zone durant les essais de fluage. Ceci n'a pas perturbé la zone utile de 40 mm consacrée au prélèvement des futures micro-éprouvettes.

### 2.3. Essais de vieillissement sans contrainte du système MC2/NiCoCrAlYTa

#### 2.3.a ) Géométrie des coupons

Les coupons de matière dédiés aux essais de vieillissement sans contrainte ont été débités dans les chutes de zone utile des macro-éprouvettes à l'état de réception. Les échantillons ont une géométrie parallélépipédique de 8 mm de côtés et de 1 mm d'épaisseur. La direction de solidification est clairement repérée par deux coins émoussés d'un même côté de l'échantillon, orthogonalement aux axes primaires dendritiques.

#### 2.3.b ) Moyen et Procédure d'essai

Les fours employés pour ces essais d'oxydation/interdiffusion sont des fours à porte guillotine CARBOLITE CWF 1200°C. De manière à se retrouver dans des conditions similaires aux essais de vieillissement sous contrainte, ces maintiens à haute température ont été réalisés sous air du laboratoire. Le thermocouple de type « S » de régulation du four a été doublé par un thermocouple « S » situé sur la sole à proximité des échantillons afin de corriger la valeur de la consigne du four. Les échantillons sont maintenus sur un support réfractaire spécialement usiné. Les échantillons sont préalablement nettoyés dans l'acétone puis dans l'éthanol.



## 2.4. Préparation des éprouvettes d'épaisseur micrométrique : les « micro-éprouvettes »

Les essais sur les éprouvettes d'épaisseur micrométrique sont délicats à mettre en œuvre. Ils constituent la partie expérimentale novatrice de cette thèse. Le travail expérimental s'est ainsi concentré sur l'obtention d'éprouvettes ultraminces avec de faibles variations d'épaisseur, la réalisation de bancs d'essais dédiés aux essais de traction, de fluage et de dilatométrie sous atmosphère contrôlée, et sur la mise au point d'un protocole d'essai permettant l'obtention de lois de comportement de volume par la réalisation d'essais sur des échantillons ultraminces à haute température.

### 2.4.a) Découpe des macro-éprouvettes et préparation des tranches

Suite au vieillissement sous charge, chaque macro-épreuve est débitée selon la méthode suivante (Figure 3-13). Les coupes ont été réalisées à l'aide de micro-tronçonneuses ACCUTOM 50 puis SECUTOM 50 de la marque STRUERS. Tout d'abord, un parallélépipède de 8x1 mm<sup>2</sup> de section et de 40 mm de long a été débité au centre de la zone utile (pour les macro-éprouvettes de vieillissement sous contrainte) (Figure 3-13.a). Les micro-éprouvettes « état de réception » ont été débitées à 1mm du congé de raccordement. Ce parallélépipède est ensuite collé du côté revêtu sur une plaque d'aluminium de 30x40 mm<sup>2</sup> et de 2 mm d'épaisseur de manière à débiter des bâtonnets de système complet de 1,5 à 2 mm de large (Figure 3-13.b). Ce collage facilite la découpe mais aussi le polissage des tranches jusqu'au grade de papier SiC P4000 qui en suit. L'amincissement sélectif d'un bâtonnet donnera lieu à une micro-épreuve (Figure 3-13.c)).

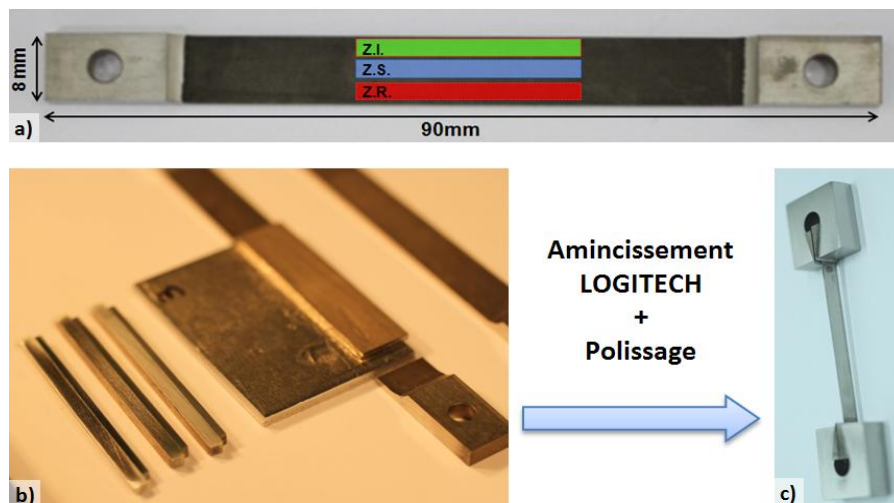


Figure 3-13 : De la macro-épreuve à la micro-épreuve :

- a) Positionnement des micro-éprouvettes vis-à-vis de la macro-épreuve
- b) Etapes de découpe de la macro-épreuve aux bâtonnets
- c) Vue d'une micro-épreuve dans les mors spécialement conçus

### 2.4.b) Amincissement

Le système d'amincissement employé dans le cadre de la thèse n'a pas été celui initialement prévu. Suite à des essais de faisabilité en utilisant une rectifieuse spécialement conçue dans le laboratoire pour la thèse de Brucelle [410], nous nous sommes orientés vers un autre dispositif de préparation. Ce premier dispositif permettait l'obtention d'éprouvettes de type ruban à têtes épaisses (Figure 3-14), ce qui facilite considérablement le maintien de l'éprouvette. Mais la variation d'épaisseur le long du fut n'était pas

reproductible et pouvait atteindre 50  $\mu\text{m}$ . Nous nous sommes donc réorienté vers une technique proche de celle de Gourgues [411], à savoir un polissage mécanique sur papier abrasif à l'aide d'un tripod automatique appelé « Jig ». Les éprouvettes obtenues sont alors des rubans avec des variations d'épaisseurs maximales de 5  $\mu\text{m}$ .

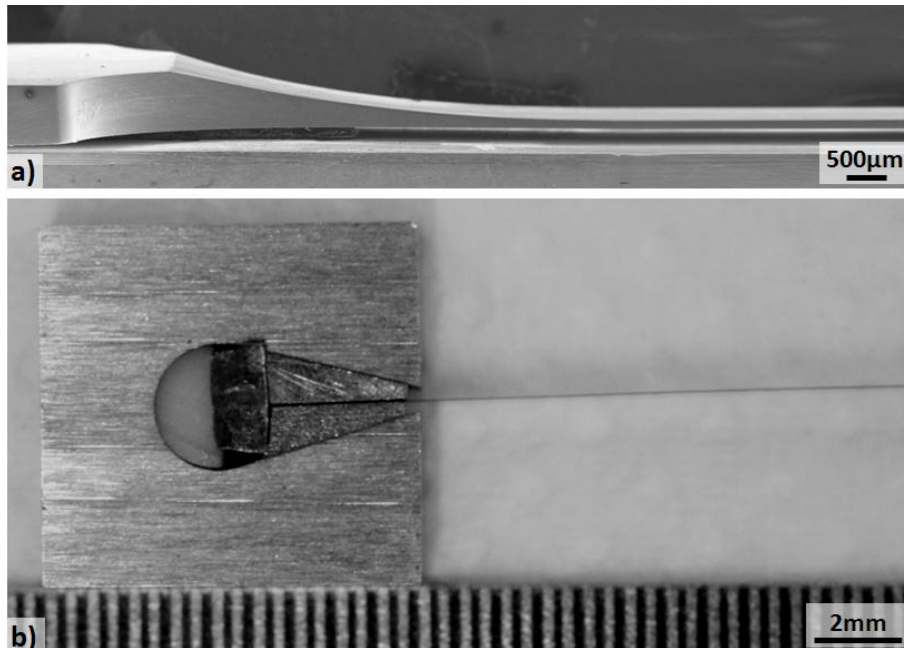


Figure 3-14 : a) Observation de la tranche d'une éprouvette en MC2 rectifiée (ép. zone utile = 125  $\mu\text{m}$ ). Technique qui a ensuite été abandonnée.  
b) Photographie du montage d'éprouvette de type ruban (ép. zone utile = 33  $\mu\text{m}$ ).  
Technique qui a été utilisée dans cette étude

#### 2.4.b.i) Dispositif employé

L'amincissement des éprouvettes conditionne la qualité des essais ultérieurs. Le système d'amincissement employé est une polisseuse LOGITECH CL50 couplée à un Jig PP5GT, équipé d'une correction angulaire (Figure 3-15). La vitesse de rotation de la platine de polissage est adaptable entre 20 et 150  $\text{tr.min}^{-1}$ . Le Jig est équipé d'un comparateur permettant de mesurer en continu l'enlèvement de matière. La précision de cette mesure permet un positionnement à 10  $\mu\text{m}$  près. Ce genre de dispositif est communément employé dans l'industrie du semi-conducteur. Il permet l'abrasion mécanique sans pour autant introduire des contraintes résiduelles trop importantes. Ce genre de dispositif est également vendu pour la préparation d'échantillons dédiés à des analyses EBSD.

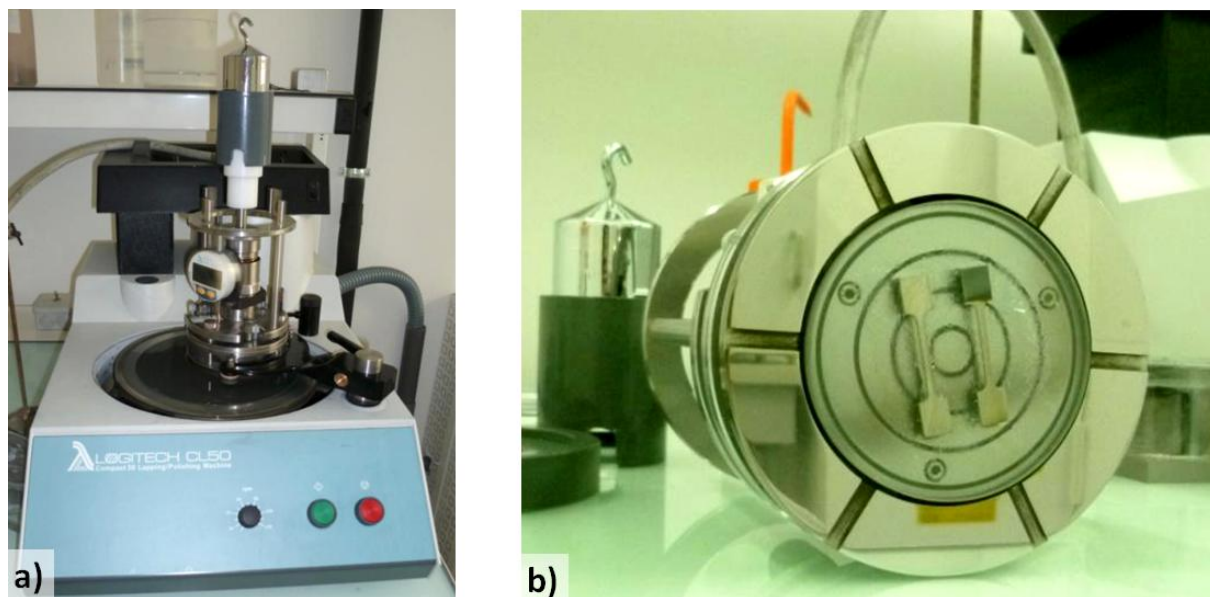


Figure 3-15 : Dispositif d'amincissement : a) Polisseuse CL50 LOGITECH et son Jig PP5GT, b) Jig PP5GT et support d'éprouvettes de traction

#### 2.4.b.ii ) Protocole d'amincissement

Les tranches des éprouvettes doivent être préalablement polies jusqu'à un grade de papier SiC P4000 et les supports en verres doivent être rectifiés avant de débuter la procédure d'amincissement. Les éprouvettes sont collées sur un support en verre à l'aide d'une cire thermoplastique. L'étape de collage est primordiale vis-à-vis de la qualité des micro-éprouvettes obtenues (variation d'épaisseur le long de la zone utile). Au moins deux éprouvettes sont amincies simultanément de manière à améliorer la stabilité du Jig lors de la phase d'abrasion. La géométrie du motif à polir a une importance considérable sur la vitesse d'abrasion mais aussi sur la qualité des éprouvettes qui en découlent (Chapitre 5 : Partie 1.2)). Des essais de calibration avec différentes géométries (parallélépipèdes, découpe en rubans ou non, éprouvettes de type traction plate) ont été réalisés sur des échantillons en alliage 718. Les profils d'épaisseurs ont été mesurés au microscope optique de manière à estimer la variation d'épaisseur et à sélectionner le protocole de préparation des éprouvettes. Les géométries sélectionnées sont de deux types : parallélépipèdes découpées en rubans (quatre par support) et éprouvettes de traction plates (2 par support).

Avant d'être collé, chaque échantillon est mesuré en 5 points dans la longueur à l'aide d'un micromètre (Palmer) de manière à quantifier l'écart d'épaisseur en différents points. Ceci permet d'optimiser le tarage du micromètre du Jig lors de la première étape d'enlèvement de matière. Pour ce faire, il est très important de regarder l'initiation des surfaces attaquées par rapport aux profils d'épaisseur mesurés.

L'abrasion se fait par l'emploi de papiers SiC de différents grades. Bien entendu, des papiers avec des grains de plus en plus fins sont utilisés dans le but de minimiser les contraintes résiduelles générées par l'abrasion mécanique. Le procédé d'amincissement se segmente en deux étapes : l'enlèvement de matière et la finition. Lors de l'enlèvement de matière, la charge appliquée sur les éprouvettes est ajustée de manière à obtenir une vitesse d'abrasion de  $100 \mu\text{m.h}^{-1}$  et ce, jusqu'à  $100 \mu\text{m}$  de l'épaisseur visée. La platine tourne alors à  $80 \text{ tr.min}^{-1}$ . La charge appliquée est ensuite réduite afin de diviser par deux la vitesse d'abrasion. Dans les dernières étapes de polissage (papiers de grades P1200 à P4000), les

conditions d'abrasion (vitesse de rotation de  $50-60 \text{ tr.min}^{-1}$  et charge minimale) ont été réduites de manière à atteindre une vitesse d'abrasion de  $20 \mu\text{m.h}^{-1}$ .

Une finition manuelle sur drap imprégné de pâte diamantée  $3 \mu\text{m}$  puis  $1 \mu\text{m}$  (Tegrapol 21 de STRUERS) permet d'avoir un état de surface suffisant ( $R_a = 0,005 \mu\text{m}$ ) et reproductible. De plus, un soin particulier est apporté à l'orientation des éprouvettes lors de ce polissage de manière à ne générer que des sillons d'une courbure proche de la direction de traction. Une fois la surface polie, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol puis séchés. Le décollage des éprouvettes se fait par chauffage ( $170^\circ\text{C}$ ). Un nettoyage de 15 minutes en bain ultrason dans une solution d'acétone permet de dissoudre la cire résiduelle. Cette étape est suivie d'un nettoyage à l'éthanol.

#### *2.4.b.iii ) Adaptation du protocole d'amincissement aux différentes zones à prélever*

Il est nécessaire d'adapter le protocole d'amincissement selon le type de prélèvement à effectuer. La préparation des éprouvettes en alliage 718 pour essais de traction à température ambiante ne demande pas la même rigueur que celle de la zone de revêtement et celle de la zone d'interdiffusion pour le superalliage revêtu. Les différentes adaptations sont détaillées ci-dessous :

- Les éprouvettes de traction en alliage 718 : Ces éprouvettes ont une microstructure homogène dans l'épaisseur. L'enlèvement de matière est prévu de manière à ce que l'éprouvette se situe au cœur du feuillard à  $25 \mu\text{m}$  près. L'amincissement est semblable sur les deux faces et dépendant de l'épaisseur finale visée (entre  $20$  et  $500 \mu\text{m}$ ).
- Les éprouvettes de type « zone revêtement » : La surface de référence est la surface du revêtement. C'est pourquoi, une première abrasion de  $500 \mu\text{m}$  côté substrat est effectuée afin d'assurer un parallélisme entre la surface du revêtement et celle du substrat. La surface du revêtement est ensuite polie sur un papier de grade P4000 sans charge de manière à écrêter sur  $5-7 \mu\text{m}$  la rugosité majeure du revêtement. Le reste du substrat et de la zone d'interdiffusion est ensuite abrasé afin d'atteindre une épaisseur de revêtement comprise entre  $35$  et  $60 \mu\text{m}$ .
- Les éprouvettes de type « zone d'interdiffusion » : La préparation de ces éprouvettes est de loin la plus délicate. L'objectif est de se situer au plus proche de l'interface initiale substrat/revêtement. L'alumine de sablage est un bon repère visuel de cette interface en observation en coupe transverse mais aussi lors de la préparation de ces éprouvettes. La surface de référence est toujours celle du revêtement. En effet, le parallélisme du dépôt est considéré comme étant mieux maîtrisé que le parallélisme du substrat par usinage.  $450 \mu\text{m}$  sont tout d'abord enlevés côté substrat. Les échantillons sont ensuite amincis côté revêtement à l'aide de papier de grade P1200. L'état de surface correspondant à cette abrasion est suffisant pour distinguer des niveaux de brillance différents entre substrat et revêtement. Des séquences de polissages et d'observations successives permettent, en plus du micromètre du Jig, de vérifier le positionnement de l'interface. L'amincissement est légèrement plus rapide au bord des échantillons et l'interface initiale apparaît donc dans un premier temps près des bords. La phase de finition est dès lors engagée (polissage sans charge

et à faible vitesse de rotation). Les échantillons sont ensuite amincis côté substrat de manière à réaliser des micro-éprouvettes d'épaisseur comprise entre 30 et 40  $\mu\text{m}$ . Deux éprouvettes sont prévues pour cette zone du fait de la complexité du positionnement de l'interface initiale. L'éprouvette dont le positionnement est le moins bien réussi est utilisée ensuite pour faire celle de type « zone substrat ».

- Les éprouvettes de type « zone substrat » : Comme indiqué ci-dessus, cette éprouvette est le rebut d'un amincissement de type « zone d'interdiffusion ». Son amincissement est comparable à celui d'une éprouvette de traction en alliage 718. Les éprouvettes sont prélevées au cœur du substrat pour s'affranchir au maximum des effets d'interdiffusion ou d'oxydation.

#### 2.4.c) Tolérance acceptée sur les « micro-éprouvettes »

Dryepondt [1] a quantifié durant sa thèse l'erreur expérimentale liée aux bancs d'essais lors d'essais de fluage sur MC2 à haute température. Nous avons employé une technique analogue afin d'estimer l'épaisseur initiale de matière nécessaire pour qu'un essai de fluage sur éprouvette ultramince ait la même tolérance qu'une éprouvette de type « paroi mince ». Dans un premier temps, nous prenons uniquement en compte les variations d'épaisseur d'une éprouvette le long de la zone utile (5  $\mu\text{m}$  maxi) mais aussi l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur (1  $\mu\text{m}$ ). Nous avons ainsi défini le facteur  $k_{\dot{\epsilon}}$ , facteur d'amplification de la vitesse de fluage en régime secondaire, de la façon suivante :

$$k_{\dot{\epsilon}} = \frac{\dot{\epsilon}_{micro-ep}}{\dot{\epsilon}_{massive}} = \left( \frac{\sigma_{micro-ep}}{\sigma_{massive}} \right)^{N(T)} = \left( 1 + \frac{\Delta e}{e_{O\ micro-ep}} \right)^{N(T)}$$

Avec,  $\dot{\epsilon}_{micro-ep}$  et  $\dot{\epsilon}_{massive}$ , les vitesses de fluage en régime secondaire respectivement d'une éprouvette ultramince et d'une massive.  $\sigma$ , correspond à la contrainte effective.  $N(T)$ , est le coefficient de Norton correspond à la température de l'essai (loi de comportement en fluage de type Norton-Bailey).  $\Delta e$  et  $e_{O\ micro-ep}$  sont respectivement l'erreur cumulée sur l'épaisseur (variation d'épaisseur + incertitude de mesure) et l'épaisseur moyenne initiale. La Figure 3-16 permet d'illustrer l'évolution du facteur d'impact  $k_{\dot{\epsilon}}$  en fonction de la variation d'épaisseur pour différentes épaisseurs initiales d'éprouvettes. Les courbes en rouge correspondent aux épaisseurs considérées comme « paroi mince ».

Prenons l'exemple de la température de 1050°C, température pour laquelle la base de données est la plus conséquente. De plus, dans le domaine de travail 950-1100°C, l'exposant  $N(T)$  varie relativement peu. Les valeurs de  $k_{\dot{\epsilon}}$  présentées sur la courbe sont donc comparables pour les trois températures étudiées. Pour les essais « paroi mince », Dryepondt a estimé un facteur d'impact  $k_{\dot{\epsilon}}$  liée à la mesure de la section initiale pouvant varier entre 1,33 et 1,35 selon le banc d'essai employé pour la condition 1050°C-140MPa. En prenant cette valeur comme référence ( $k_{\dot{\epsilon}\ MAX}=1,35$ ), c'est-à-dire en autorisant une erreur de 35% sur la vitesse de déformation, nous pouvons tracer différents domaines sur la Figure 3-17 dans lesquels, les variations d'épaisseur des éprouvettes peuvent être considérées comme :

- acceptées (domaine vert). Le facteur d'impact  $k_{\dot{\epsilon}}$  est inférieur à celui sur éprouvettes parois minces normalisées et certifiées pour le fluage.

- tolérées (domaine jaune). Le facteur d'impact est inférieur à 2. Cette borne correspond à la marge de sécurité communément employée à l'échelle industrielle du fait de la dispersion des essais.
- refusées (domaine rouge). Le comportement mécanique identifié correspond à une réponse géométrique de l'éprouvette et non à une réponse homogène du matériau étudié.

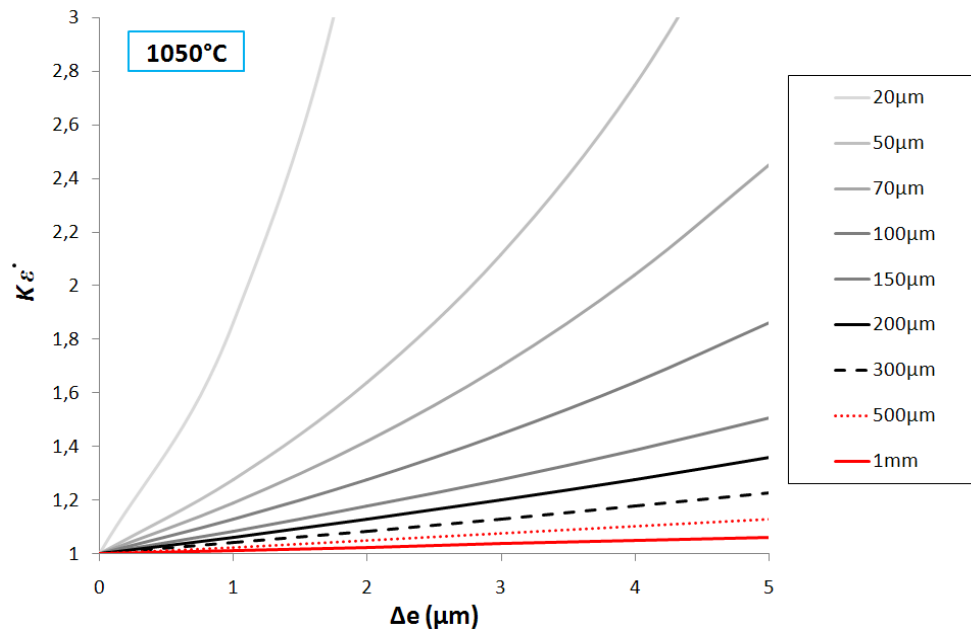


Figure 3-16 : Evolution du facteur d'impact  $k_{\dot{\epsilon}}$  en fonction de la variation d'épaisseur  $\Delta e$

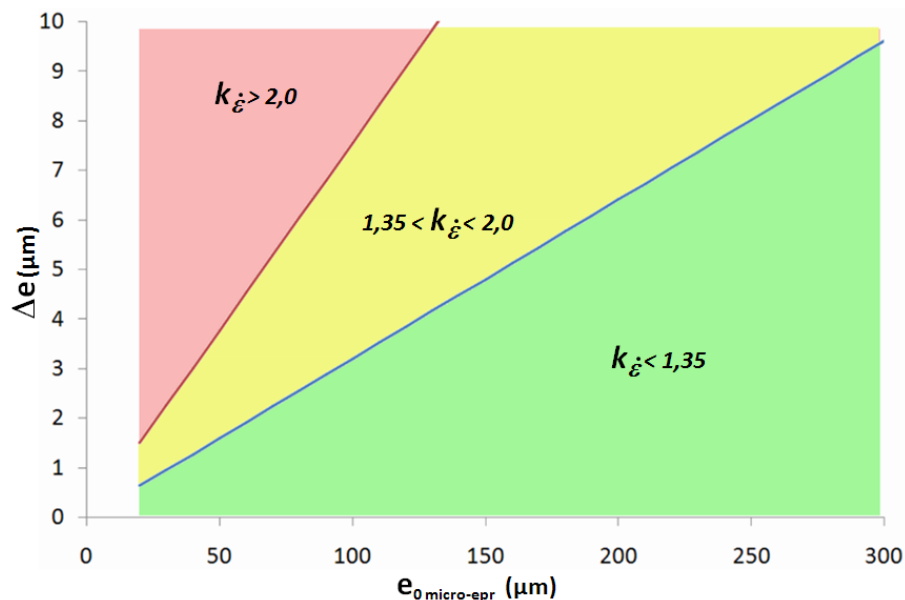


Figure 3-17 : Domaine de tolérance d'usinage en vue d'essai de fluage sur éprouvette d'épaisseur micrométrique

## 2.5. Essais mécaniques à température ambiante sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique

### 2.5.a) Géométrie des éprouvettes

Les éprouvettes de traction destinées aux essais à froid sont de géométrie plate à têtes larges. Les éprouvettes ont été usinées par découpe laser dans un feuillard d'alliage 718 de 635  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les tranches des éprouvettes ont ensuite été reprises par rectification de manière à éliminer les 150  $\mu\text{m}$  de microstructure affectée par la découpe. Le détail de la géométrie avant amincissement est rappelé sur la Figure 3-18 (dimensions en mm). Les tranches des éprouvettes sont ensuite rectifiées à l'aide d'une pointe de polissage en caoutchouc DREMEL 462 pour éliminer les stries de rectification normales à la direction de sollicitation et 0,05 mm de matière par tranche. Une finition jusqu'au papier SiC de grade P4000 est ensuite effectuée manuellement. La procédure d'amincissement a été décrite précédemment. L'épaisseur des éprouvettes est mesurée en 5 points le long de la zone utile. Des écarts de 5  $\mu\text{m}$  maximum de variation d'épaisseur ont été constatés. La largeur est mesurée en 3 points. La section moyenne est ensuite calculée et sera utilisée ultérieurement pour le calcul de la contrainte.

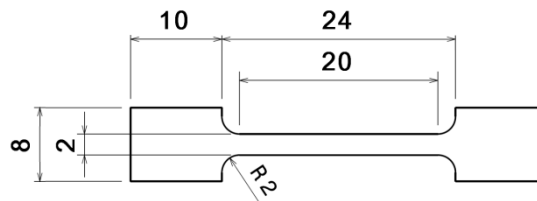


Figure 3-18 : Géométrie des éprouvettes de traction en alliage 718 obtenue après découpe laser puis rectification

### 2.5.b) Bancs d'essais MTS

Les essais de traction à froid ont été réalisés sur un bâti MTS Synergie1000 équipé d'un capteur de force de 5kN et de mors auto-serrants en V. La surface des mâchoires est striée en profil diamant permettant le serrage des alliages métalliques ductiles et convenant à la caractérisation de produits minces. Du fait de l'épaisseur des éprouvettes, l'allongement de la zone utile est mesuré par le déplacement de la traverse et non à l'aide d'un extensomètre. Une vérification préalable de la correspondance entre le déplacement de la traverse en fonction du déplacement des mors (par extensomètre laser) a permis de confirmer que l'extensomètre n'était pas nécessaire. La raideur de l'ensemble de la ligne de traction a pu être calculée et prise en compte dans le calcul de la déformation. La force et le déplacement de la traverse sont suivis en continu. L'acquisition (fréquence d'acquisition de 30Hz) se fait via l'interface « TestWorks » qui permet également la programmation du déroulement de l'essai.

### 2.5.c) Protocole d'essais

Deux procédures légèrement différentes ont été mises en place selon que l'essai est interrompu en déformation ou mené jusqu'à rupture.

Avant d'amarrer l'éprouvette, le capteur de force est taré avant chaque essai. L'éprouvette est d'abord maintenue dans le mors du haut, puis du bas, en prenant soin de la centrer et l'aligner par rapport à la ligne de traction. Du fait de la finesse des éprouvettes, il est important de soigner cette étape pour ne pas vriller l'éprouvette ou la charger mécaniquement. La vitesse de déplacement de la traverse est identique pour chaque étape du programme de traction ( $\dot{L}_{traverse} = 2.10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$  soit  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). La procédure se décompose de la manière suivante :

- Une charge/décharge permettant une mise sous tension de la ligne et ainsi une compensation des jeux avant traction. Nous avons choisi une précharge de 200MPa et une décharge de 50MPa.
- La traction a ensuite lieu soit jusqu'à rupture, soit est interrompue à 1% de déformation au-delà d'une contrainte choisie comme étant le  $R_{p0,2\%}$  minimum mesuré sur le lot précédent (lors des essais à rupture).
- Pour les essais interrompus, une décharge à 10MPa permet le retrait de l'éprouvette.



## 2.6. Essais mécaniques à haute température sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique



Figure 3-19 : Vue d'ensemble de la machine de fluage poids mort externe

Les bancs d'essais conventionnels existants ne permettent pas la réalisation d'essais mécaniques à faible charge sous atmosphère contrôlée sur échantillons de grandes dimensions. Ces critères s'avèrent pourtant obligatoires quant à la réalisation d'essais sur éprouvettes ultraminces à haute température. Dans cette étude, nous nous sommes orientés vers une technique de traction uniaxiale sur produits ultraminces convenant aussi bien à des essais de traction, de fluage que de dilatométrie. Pour couvrir l'ensemble de ces variétés d'essais, deux bancs d'essais ont été mis au point dans le laboratoire : un banc de traction et un de fluage (Figure 3-19). Ces moyens d'essais sont très proches dans leur conception. La différence majeure entre ces deux machines réside dans l'application de la charge. En effet, la machine de traction est dotée d'un moteur pas à pas permettant la régulation de la force alors que la machine de fluage utilise un poids mort. Ces deux machines sont détaillées dans les paragraphes suivants. Les points délicats pour la réalisation d'essais mécaniques sur des éprouvettes de quelques dizaines de micromètres sont :

- Le choix de l'atmosphère,
- L'amarrage de l'éprouvette,
- La mesure et l'homogénéité de la température

### 2.6.a) Géométrie des éprouvettes

Les éprouvettes prélevées dans le superalliage revêtu et testées à chaud ont la dénomination de « micro-éprouvettes ». La géométrie de la matière testée est, pour la plupart des essais, parallélépipédique de type « ruban ». La largeur et la longueur des éprouvettes sont respectivement de 2 et 32 mm. L'épaisseur dépend du type de microstructure étudié (partie 1.1. ). D'autres géométries d'éprouvettes ont également été employées comme par exemple dans le cas d'essais de fluage sur du MC2 à 1100°C-100MPa (Annexe 2). La géométrie était alors semblable à celle des éprouvettes de traction en alliage

718 (Annexe 3). Après amincissement, les têtes ont cependant été débitées de manière à « miniaturiser » l'accroche. Une section de 3 mm de large et de 4 mm de long a été conservée pour l'accroche. Ce genre de géométrie nécessite un apport plus conséquent de matière initiale mais assure une plus faible variation d'épaisseur lors de l'amincissement et une plus grande facilité d'accroche de l'éprouvette en vue d'un essai mécanique.

#### 2.6.b) Bancs d'essais

Au vu des échelles microstructurales étudiées, l'emploi d'éprouvettes ultraminces (de quelques dizaines de micromètres) est requis. Le rapport surface/volume de ces éprouvettes est très important pour des sections rectangulaires dans ces gammes d'épaisseur ( $S/V_{200\mu m} = 11 \text{ mm}^{-1}$  alors que  $S/V_{20\mu m} = 101 \text{ mm}^{-1}$ ). L'impact de la surface sur la réponse de produits ultraminces va de pair avec la réduction d'épaisseur. Les éprouvettes considérées comme « paroi mince » dans le cadre des thèses de Dryepondt [1] et de Raffaitin [193] avaient un rapport  $S/V_{1mm}$  de  $2,7 \text{ mm}^{-1}$ . L'emploi d'une atmosphère d'argon hydrogéné à 5% ne permet pas d'éviter la formation de l'alumine- $\alpha$  et donc de s'affranchir de l'effet statique de l'oxydation sur la réponse mécanique d'une éprouvette [1]. L'observation de zones de déplétion en précipités  $\gamma'$  lors des essais de fluage de Dryepondt ou Raffaitin, même lors de l'usage d'une atmosphère contrôlée d'Ar + 5% vol  $\text{H}_2$  après une purge de l'enceinte, nous a amené à concevoir un four avec une meilleure étanchéité et à modifier l'atmosphère utilisée.

##### 2.6.b.i) Le choix d'une atmosphère contrôlée : une enceinte ultra-vide

Un soin particulier a été apporté aussi bien sur la conception du banc d'essai (Figure 3-20) que sur le protocole d'essai suivi. La plupart des éléments constitutifs de l'enceinte sont certifiés ultra-vide (UHV : Ultra High vacuum). L'étanchéité est assurée par l'emploi de joints toriques plats en cuivre. L'enceinte a été conçue à partir de brides 63CF et 34CF, d'une croix de raccordement à 6 branches 63CF, de réducteurs 63/34CF CRYOTHERM, d'un soufflet à lamelles soudées COMVAT (pour le fluage avec poids mort externe et pour la traction) ou d'un raccord linéaire CRYOTHERM (fluage avec poids mort interne) et d'un doigt de gant en quartz soudé sur une bride à collet par l'intermédiaire d'une chaîne de verres de transition pyrex/quartz. Cette pièce en quartz est utilisée pour ces propriétés optiques (transparence) nécessaires à la mesure de variation dimensionnelle des éprouvettes. La croix de branchement permet aussi bien l'arrivée du gaz que le vide, le passage étanche (connecteurs Fischer) des informations de type « force », « température de l'éprouvette », « température du capteur de force ». Certaines pièces, non commercialisées, ont été spécialement réalisées selon les normes UHV, comme la boîte à eau par exemple. Cette pièce a pour fonction d'isoler la partie froide de l'enceinte de la partie dédiée aux hautes températures. L'ensemble de ce montage permet d'obtenir un vide convenable dans la chambre d'essai (inférieur à  $2,0 \cdot 10^{-6}$  mbar) dans la gamme de température 25 - 1100°C en moins de 4h. Ce genre d'assemblage permet également de réduire les fuites lorsque l'on travaille en légère surpression. En outre, l'ajout d'un « getter », tel que le zirconium ou le titane, permet de réduire la pression partielle d'oxygène. Une procédure d'essai (chauffage et changements d'atmosphères) a été mise au point pour à la fois limiter l'oxydation et éviter la sublimation des éprouvettes à haute température (Chapitre 5 : Partie 2.1).

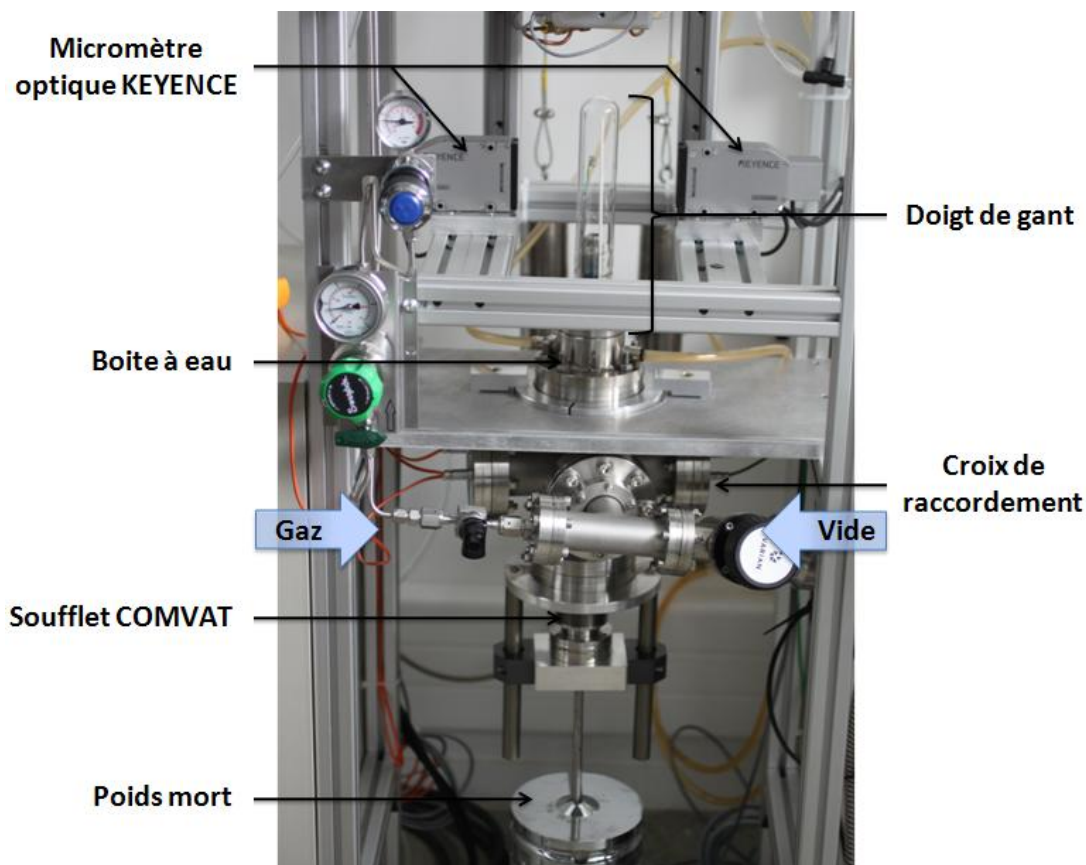


Figure 3-20 : Vue d'ensemble de la machine de fluage en configuration poids mort externe

Un système de pompage VARIAN Technologies (pompe primaire sèche à spirale SH-110 et pompe turbo V81-M) a une capacité de pompage en vide secondaire de  $0,05 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ce dispositif est vendu pour obtenir un vide limite de  $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ . Le volume total d'une chambre d'essai est de  $0,0018 \text{ m}^3$  pour la machine de traction et de fluage avec poids externe et de  $0,0023 \text{ m}^3$  pour la machine de fluage avec poids interne. Les sections de pompages ( $8,0$  à  $0,8 \text{ cm}^2$ ) sont relativement faibles et les surfaces spécifiques des pièces relativement élevées dans la chambre d'essai, notamment dans la zone chaude où se situe l'éprouvette. Les pertes de charges peuvent être relativement importantes. Le point critique concernant la capacité de pompage réside dans la conductance du passage reliant la partie froide de l'enceinte à la partie chaude. Des ouvertures oblongues le long des parties fixes de la ligne de traction favorisent le pompage (Figure 3-21.a)).

Nous avons préalablement énoncé la possibilité d'utiliser un gaz en légère surpression dans l'enceinte. Pour ce faire, cette dernière est reliée à une bouteille d'argon de haute pureté (50ppm d'impuretés dont 10ppm de dioxygène). Deux détendeurs permettent de réduire la pression à 1,2bar dans l'enceinte. Une soupape de sécurité tarée à 300mbar de surpression permet de limiter, si besoin, la pression dans l'enceinte pour ne pas la détériorer. Le gaz est injecté au sommet de la ligne de traction par l'intermédiaire d'un tube en alumine (Figure 3-21.b)) raccordé par un tuyau en polypropylène jusqu'à la bride CF d'arrivée d'argon. Des copeaux de zirconium (Figure 3-21.b)) ont été spécialement usinés et placés en sortie de tube d'alumine pour piéger le dioxygène. Le zirconium est choisi à cause de la stabilité de l'oxyde formé (Annexe 1), de la solubilité de l'oxygène dans celui-ci [412, 413] (idem pour le titane [414]) et de sa constante d'oxydation parabolique plus élevée que l'alliage à étudier, même lorsque sa température est inférieure ( $300^\circ\text{C}$ ). La mesure du vide se

fait à l'aide d'une jauge à vide « full range » Pirani/magnetron inverse FRG-700 située au niveau de la partie froide.

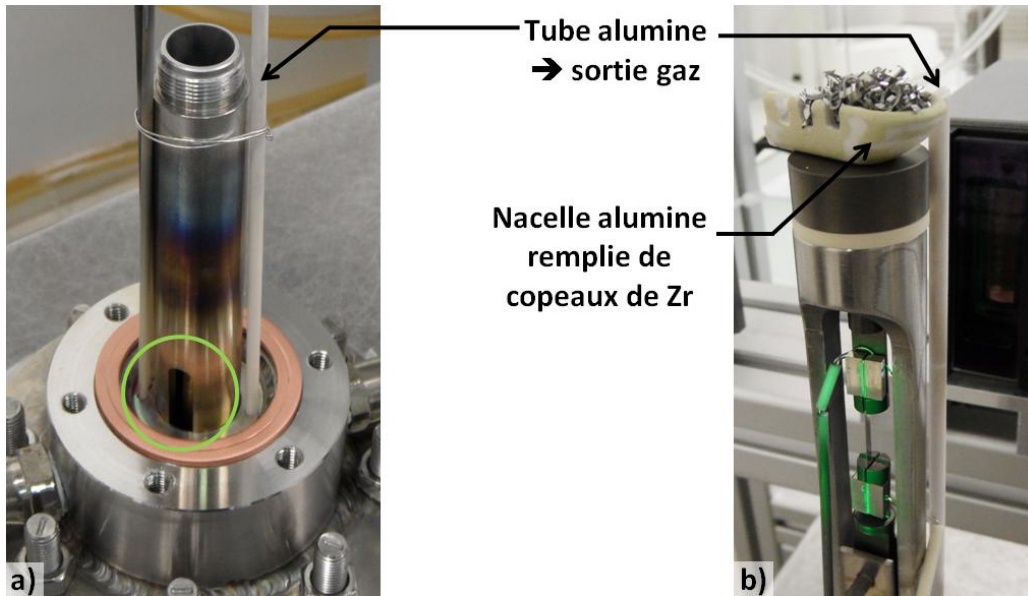


Figure 3-21 : Optimisations de l'atmosphère : a) Trous oblongs pour favoriser le pompage, b) Arrivée d'Ar et getter pour la pression statique

#### 2.6.b.ii ) Le bâti des machines et l'application de la charge

Les deux machines sont maintenues sur des plaques en Inox via des colliers en aluminium. Ces plaques sont fixées sur des montants ELCOM permettant l'ajout d'accessoires tels que le micromètre optique KEYENCE, des glissières, des débitmètres acryliques, etc.. Des pieds en caoutchouc sont vissés sous le bâti de manière à isoler l'ensemble des vibrations causées par la vie de laboratoire.

En ce qui concerne l'application de la force, différents systèmes ont été employés :

- Tout d'abord, sur la machine de traction, un moteur pas à pas permet le déplacement de la traverse par l'intermédiaire d'une crémaillère (Figure 3-22.a)) et d'un soufflet. La raideur du soufflet de  $4\text{N.mm}^{-1}$  n'intervient pas sur la mesure de la force. La vis sans fin convertit le mouvement de rotation du moteur en une translation de la traverse. Un réducteur planétaire NEMA34 à deux étages réduit de soixante-quatre fois la vitesse de rotation du moteur. Le moteur peut être employé en deux modes différents, soit en continu, soit en mode séquencé (pas à pas). En continu, la gamme de vitesse de rotation du moteur est de 3,9 et  $4500\text{ tours.min}^{-1}$ . Un pas de crémaillère de 2 mm et un rapport de réduction de 1/64 engendrent ainsi une gamme de vitesse de déplacement de 0,122 à  $140\text{ mm.min}^{-1}$ . En considérant une longueur de zone utile de 20 mm, les vitesses de déformation possibles sont de  $1,0.10^{-4}$  à  $0,11\text{ s}^{-1}$ . De même, un pas de moteur correspond à un dix millième de révolution soit à un déplacement de 3,1 nm. Cet incrément de déplacement est largement inférieur aux jeux de la machine. Un capteur de force permet de mesurer en temps réel la tension de la ligne de traction.
- Le choix du chargement pour le banc d'essai de fluage est un poids mort, soit par application externe (Figure 3-22.b)), soit par application interne (Figure



3-22.c)). L'application de charge externe se fait par l'intermédiaire d'un soufflet. La charge peut être ajustée à tout moment pour compenser la raideur du soufflet ou encore les différences de pression entre l'intérieur de l'enceinte et l'environnement extérieur. Un capteur de force permet de mesurer la tension de la ligne en continu. Dans le cas où la charge est appliquée à l'intérieur de l'enceinte, le poids mort est positionné à température ambiante. Ce genre d'essai est dédié aux essais faibles charges ( $F < 50\text{N}$ ). La masse nécessaire pour le poids mort est mesurée à l'aide d'une balance (précision à  $\pm 0,05\text{g}$ ).

L'ensemble de la ligne de traction est pesé à plus ou moins 5g pour les deux machines. Cette faible précision de mesure est liée à la tresse en cuivre nécessaire à la dérivation thermique (Figure 3-24.a)). Les essais en poids morts interne ont permis de mettre en évidence la variation de mesure du capteur de force associée à son échauffement ( $-0,5\text{N}$  pour un passage de 23 à 31°C). Cette évolution de charge est à prendre en compte lors d'essais de fluage avec application externe du poids.

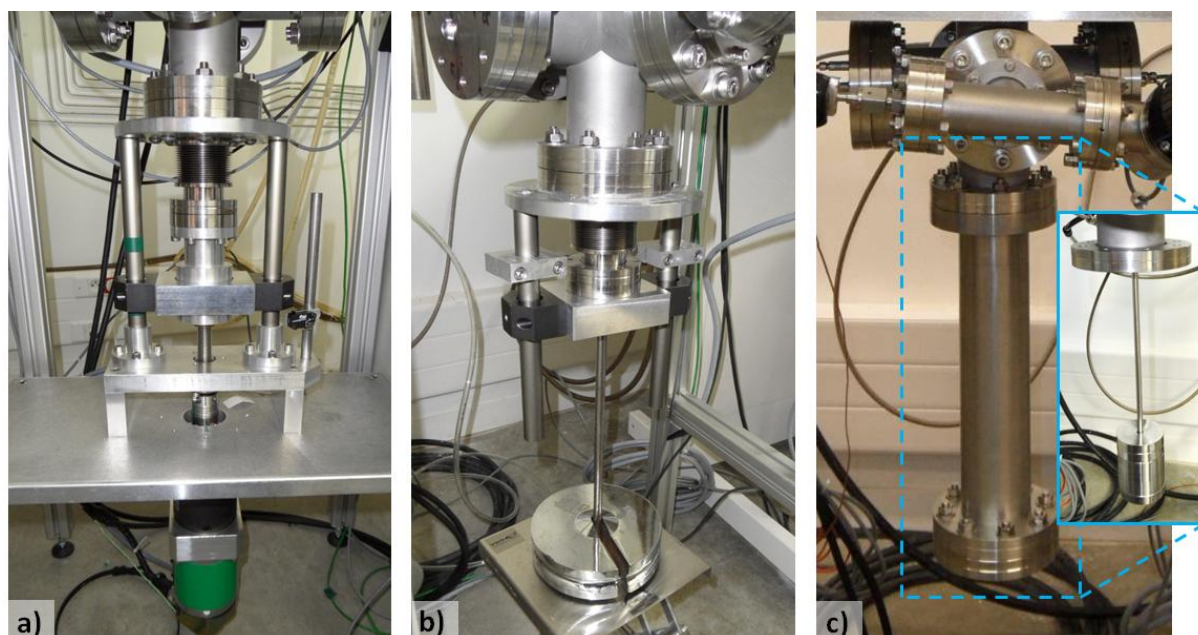


Figure 3-22 : Application de la force : a) Machine de traction, b) Machine de fluage charge externe, c) Machine de fluage charge interne.

### 2.6.b.iii ) La ligne de traction

La ligne d'amarrage (Figure 3-23) a été conçue à l'aide d'alliages possédant de très bonnes propriétés mécaniques dans les gammes de températures considérées. En effet, les pièces les plus proches de l'éprouvette qui chauffent le plus sont réalisées en MC2, voire en MC2 aluminisé « haute activité ». Les mors fixes et mobiles et la pièce de structure fixe sont réalisés en MC2 ; les plaquettes, moins massives qu'une ligne pleine, sont quant à elles usinées en MC2 revêtu. Des pièces en alumines (la bague du mors fixe et la goupille) permettent d'isoler thermiquement un peu l'éprouvette et ainsi de limiter la dissipation thermique par conduction et le gradient thermique. La zone à température intermédiaire est conçue en superalliage à base de cobalt, le HS25 (la pièce de structure basse et la pièce de liaison haute qui est à basse température). La transition haute/basse température se fait au niveau de la boîte à eau. Le reste de la ligne qui est à basse température est réalisé en Inox

304L (Figure 3-24). La souplesse des éprouvettes ultraminces et les jeux de la ligne nous permettent de négliger le cisaillement de l'éprouvette lors d'un essai.

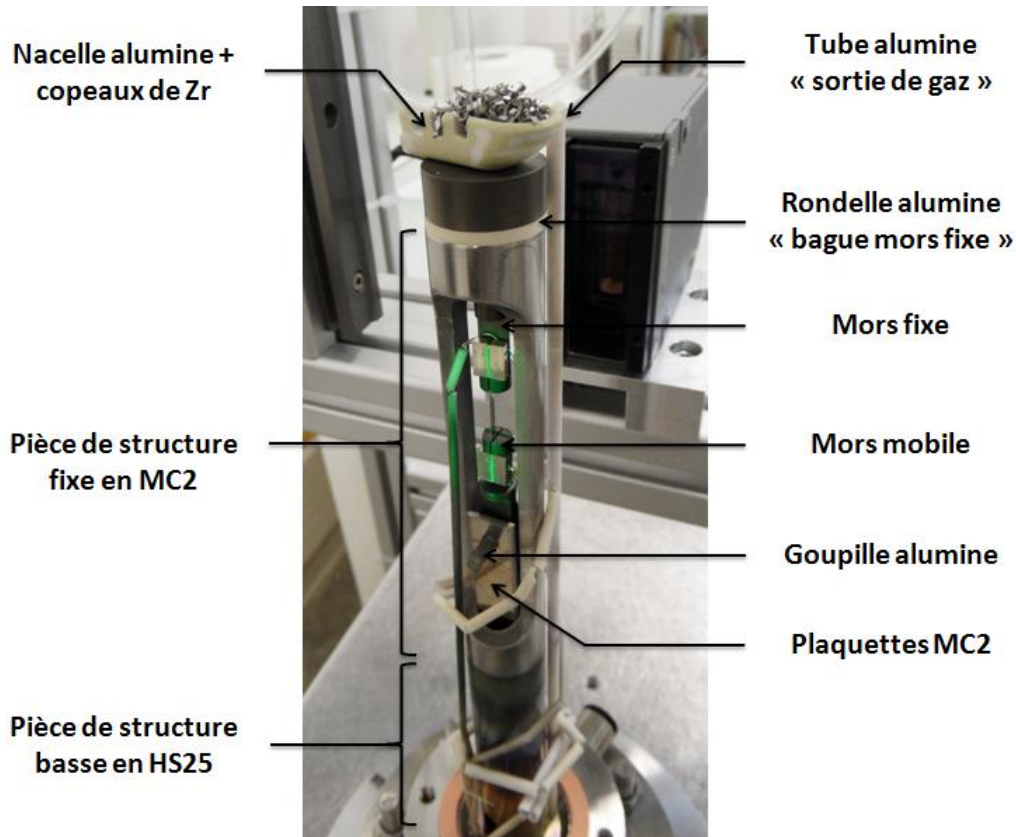
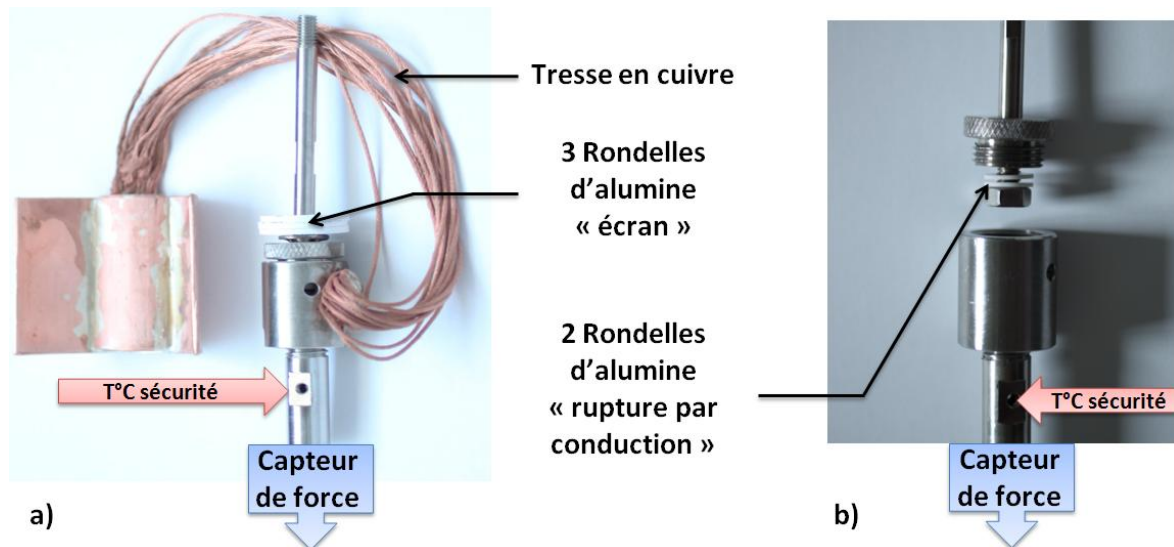
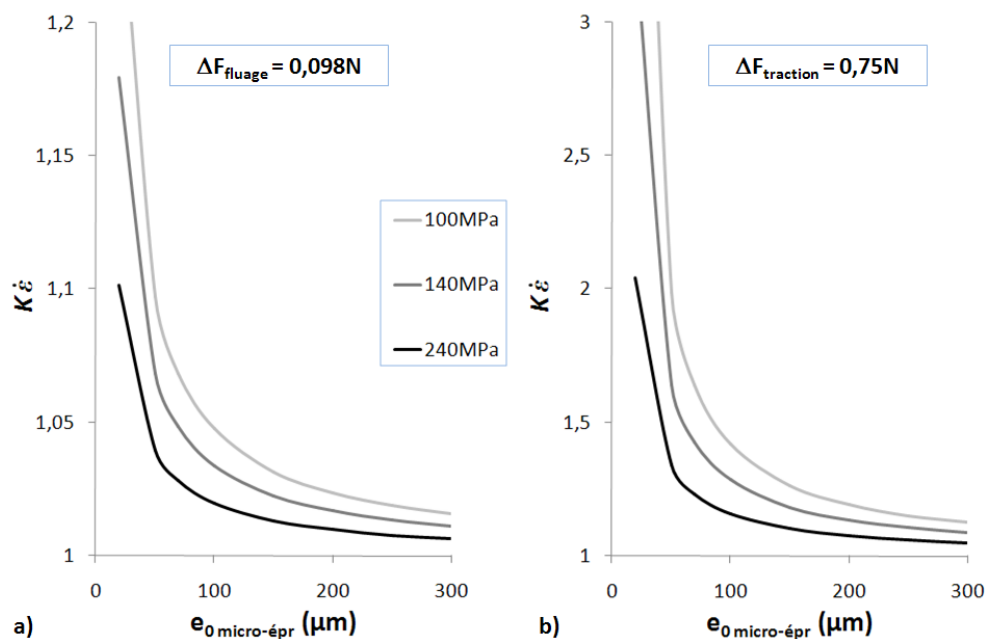


Figure 3-23 : Détail de la ligne de traction "partie chaude"

D'autres pièces ont pour objectif de protéger le capteur de force des températures élevées. Le capteur de force ne doit pas être porté à une température supérieure à 65°C. Il est situé à 25 cm de l'éprouvette. Sous vide ou à très haute température, les déperditions de chaleur se font essentiellement par conduction et par rayonnement. A basse température, la conduction l'emporte. La convection dans le gaz assure une partie du transfert thermique à basse température lorsque les expériences se font à pression atmosphérique. Des rondelles en alumine jouant le rôle d'écran thermique (Figure 3-24.a)) ont été placées sur la ligne de traction après le passage de la boîte à eau pour éviter le rayonnement direct de la ligne chaude vers le capteur. Un montage constitué de rondelles d'alumine isolantes (Figure 3-24.b)) permettent de limiter la conduction. De plus, un puits thermique a été réalisé à l'aide d'une tresse en cuivre (Figure 3-24.a)) reliée à un point froid de l'enceinte (une des branches de la croix). L'emploi de ce système a permis de passer de 65°C à 31°C sur la pièce maintenant le capteur de force.



Les capteurs de force choisis pour équiper la machine de fluage et celle de traction sont respectivement des capteurs SCAIME K1563 de capacité 0,5KN et 1 KN. Leur précision est de 0,15% de la charge nominale et leur répétabilité est de +/-0,02%. Leur choix a été motivé par leur petite taille qui permet de les loger facilement dans la croix de raccordement. L'usage de ces capteurs est possible aussi bien sous pression atmosphérique que sous vide. La Figure 3-25 met en évidence l'influence de l'incertitude sur la mesure de la force, dans chaque machine, sur la vitesse de déformation lors d'un essai de fluage. Si nous choisissons le rapport  $k_{\varepsilon}=1,35$ , un essai de fluage réalisé sur la machine de traction doit être fait avec une éprouvette 7,65 ( $\Delta F_{\text{traction}}/\Delta F_{\text{fluage}}$ ) fois plus épaisse que sur le banc de fluage.



#### 2.6.b.iv ) Différentes solutions d'amarrage

Dans le cadre de cette étude, nous avons testé différents moyens d'accroche des éprouvettes « rubans ». Le maintien des éprouvettes de type ruban est très délicat malgré les faibles charges. Par exemple, pour appliquer 250MPa sur une éprouvette de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, il faut transmettre un effort de 50N. Les éprouvettes étant relativement longues (32 mm) par rapport à leur épaisseur (20 à 200  $\mu\text{m}$ ), le dispositif d'accroche peut être relativement long. C'est pourquoi, des solutions telles que le collage ou le maintien par frottement peuvent être mises en œuvre. En considérant une longueur de contact de 5 mm de part et d'autre du ruban (collage comme frottement), le rapport de la surface de contact sur la section d'éprouvette évolue de 50 à 500 dans la gamme d'épaisseur étudiée 200-20  $\mu\text{m}$ .

Nous avons testé le collage des têtes d'éprouvettes en AM3 à l'aide d'une colle « haute température » bi-composant de marque POLYTEC AREMCO CERAMABOND 569. Cette colle à base d'alumine, comme l'indique la fiche technique AREMCO [415], est vendue pour une tenue jusqu'à 1650°C. Malgré l'utilisation d'un gabarit pour maîtriser l'épaisseur de la colle (29  $\mu\text{m}$  à plus ou moins 1  $\mu\text{m}$ ), cette solution n'est pas possible pour le fluage du fait de la dégradation prématurée de la colle dès 1050°C. Cette technique d'amarrage n'est tout de même pas à écarter pour des essais plus basse température (25-800°C). Lors d'essais préliminaires à température ambiante, des efforts de 120N ont pu être atteints avant la rupture fragile du collage. Cette rupture brutale provient de la faible cohésion céramique-métal à basse température, et ce malgré une rugosité normale à la sollicitation de traction. Cette rugosité a été créée par une abrasion légère au papier de polissage SiC de grade P320 sur le ruban et P180 sur les têtes.

Une deuxième solution a été envisagée. Elle consiste à utiliser des mors serrants par retour élastique (Figure 3-26.b)). Ces mors ont été conçus en AM1, un superalliage monocristallin à base de nickel disponible dans le laboratoire. Son coefficient de dilatation thermique est comparable à celui du MC2 ou encore légèrement inférieur à celui du NiCoCrAlYTa dans la gamme de température employée [190, 416]. Ceci justifie l'emploi de ce matériau et permet ainsi d'augmenter l'effort de serrage lors de la montée en température. Si nous considérons un coefficient de frottement de 0,1 qui correspond à l'ordre de grandeur entre aciers, un effort de 50N à transmettre sur l'éprouvette requiert un effort de serrage par retour élastique de 250N. L'emploi de ce type de mors demande une modélisation de la relaxation de l'effort de serrage au cours d'un essai long du fait de la déformation viscoplastique possible dans la zone au-dessus du trou d'accumulation de contrainte qui fait office de ressort. De plus, il est très difficile d'obtenir un contact plan des mors sur les deux côtés de l'éprouvette. Lors de nos essais, le glissement du ruban opère aux alentours de 45N à température ambiante. Cet effort est trop faible et cette géométrie de mors a été abandonnée. La dernière solution, celle employée au cours de la thèse, reprend le principe des mors auto-serrants sur machine de traction conventionnelle mais à une échelle miniaturisée. Ce dispositif (Figure 3-26.c)) permet de transmettre un effort de 160N à température ambiante et d'au moins 100N à 1100°C. Ce mors consiste en l'assemblage de différentes pièces (Figure 3-26.c) et Figure 3-28) :

- Un mors en MC2 carré avec une poche traversante en forme de goutte. Les pentes forment un angle de 30° que l'on retrouve sur les mors auto-serrants conventionnels. Cet angle confère un optimum entre glissement des triangles et empreinte des triangles dans le ruban pour favoriser l'adhésion. La goutte a été



usinée par électroérosion au fil en finition pour limiter la rugosité. L'arrondi de la goutte a été choisi de manière à être ajusté à des tiges d'alumines de 3 mm de diamètre.

- Des triangles en AM1. Ils ont pour fonction d'adhérer au ruban mais de glisser dans la goutte. C'est pourquoi, des stries normales à l'axe de traction sont réalisées à l'aide de papier SiC de grade P180 côté ruban. Côté goutte, la face est polie au grade P1200 pour le premier usage ou laissée légèrement oxydée lors des emplois ultérieurs. Le coefficient de frottement céramique/métal est en effet plus faible que celui métal/métal, surtout à haute température.
- Le coin en alumine et celui en AM1 permettent de serrer à froid et sans charge, les triangles contre le ruban. Le coin en alumine est fixe. L'enfoncement de celui en AM1 vient exercer un effort sur les triangles, qui, avec l'angle de la goutte, vont « écraser » le ruban.

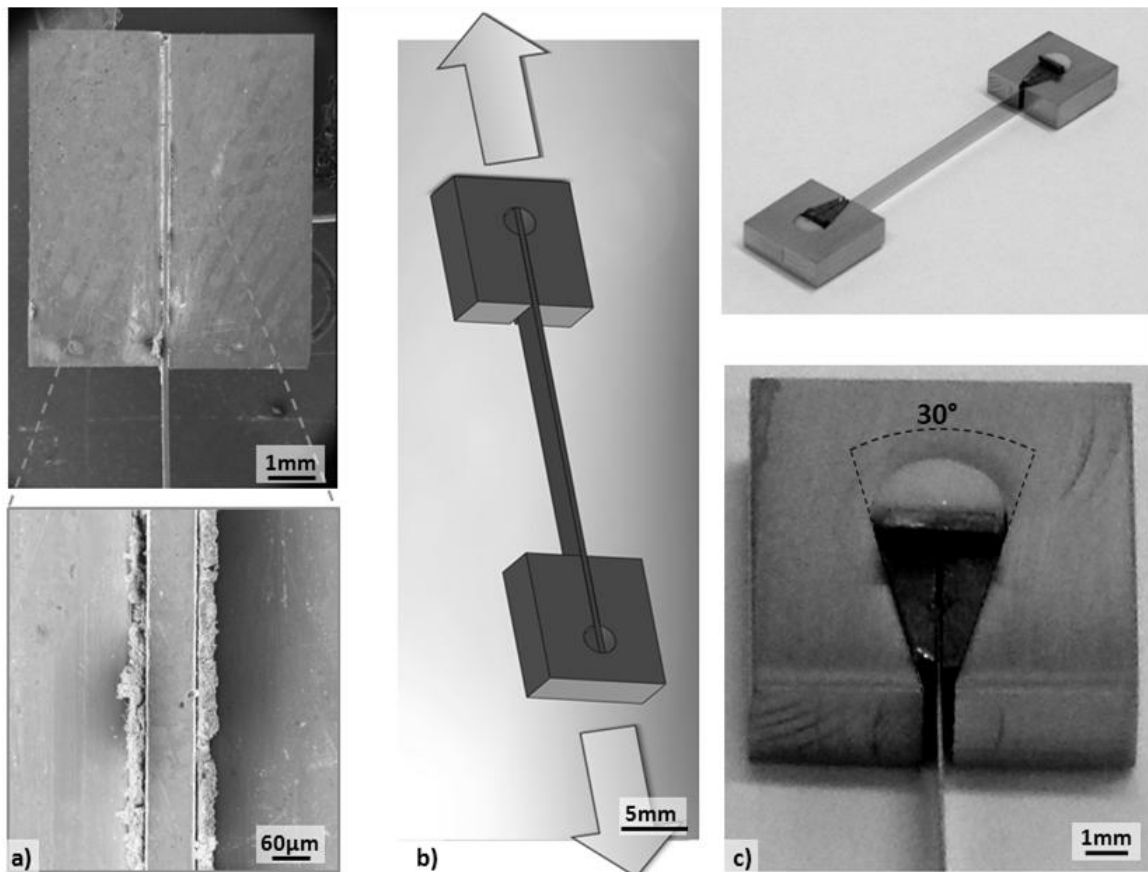


Figure 3-26 : Différentes solutions d'amarrage : a) Collage céramique (solution non retenue), b) Mors serrant par retour élastique (solution non retenue), c) Mors auto-serrant avec coins (solution retenue pour le fluage)

#### 2.6.b.v ) Le four, la mesure de la température et la régulation thermique

Le système de chauffage utilisé est un four à lampes à deux zones, spécialement conçu au laboratoire lors de cette thèse (Figure 3-27.a)). Le choix d'un chauffage à deux zones indépendantes vient de la dissymétrie de la ligne de traction par rapport au plan médian de l'éprouvette. Les quatre lampes (2 par zone) se trouvent aux premiers foyers des

quatre ellipses réflectrices (Figure 3-27.b) points bleus et rouges). La taille des ellipses est choisie de manière à obtenir un rayonnement défocalisé vis-à-vis de l'éprouvette (Figure 3-27.b) rayonnement réfléchi en rouge). Les points de focalisation des quatre ellipses sont distribués sur un rayon de 10mm autour de l'éprouvette. Ceci évite la surchauffe de l'éprouvette ultramince par l'image des filaments [140]. Quatre lampes halogènes PHILIPS de 1000W équipent chacun des fours. Une brasure à l'argent permet le contact électrique entre la lampe et un fil gainé, prévu pour résister à des températures inférieures à 500°C. Des gaines d'alumines permettent le positionnement et le maintien vertical des lampes mais aussi de protéger thermiquement les brasures. Un système de ventilation des têtes de lampes situées au centre du four (Figure 3-27.a)) permet d'augmenter leur durée de vie (au moins 500h).

Du fait de leur faible inertie thermique, ces fours ont une grande réactivité. Ils permettent des vitesses de chauffage et de refroidissement rapides. Le four est refroidi par une circulation d'eau en circuit fermé. La taille du four est limitée par la distance de travail des émetteurs/récepteurs constitutifs du micromètre optique KEYENCE, soit 160mm. De plus, des trous oblongs (Figure 3-27.a)) laissent passer le faisceau permettant la mesure optique du déplacement des mors.

La mesure de la température comme celle de l'allongement ne peuvent pas être effectuées par contact avec des éprouvettes aussi minces. En effet, selon la thermique de l'enceinte, un thermocouple peut s'avérer être un point de fuite thermique ou inversement. Il en est de même pour l'emploi d'extensomètre à contact. Afin de ne pas altérer la qualité thermique dans la zone utile de l'éprouvette, différents positionnements de thermocouples ont été testés. La solution retenue consiste en deux thermocouples S (un par zone) soudés sur des rubans de platine. Ces rubans, épais de 100  $\mu\text{m}$ , sont situés le long de la zone utile (Figure 3-28) parallèlement à l'éprouvette de sorte que ces rubans et l'éprouvette soient en équilibre thermique. Cette technique peut être comparée à l'usage d'éprouvette factice employé dans différentes thèses [318].

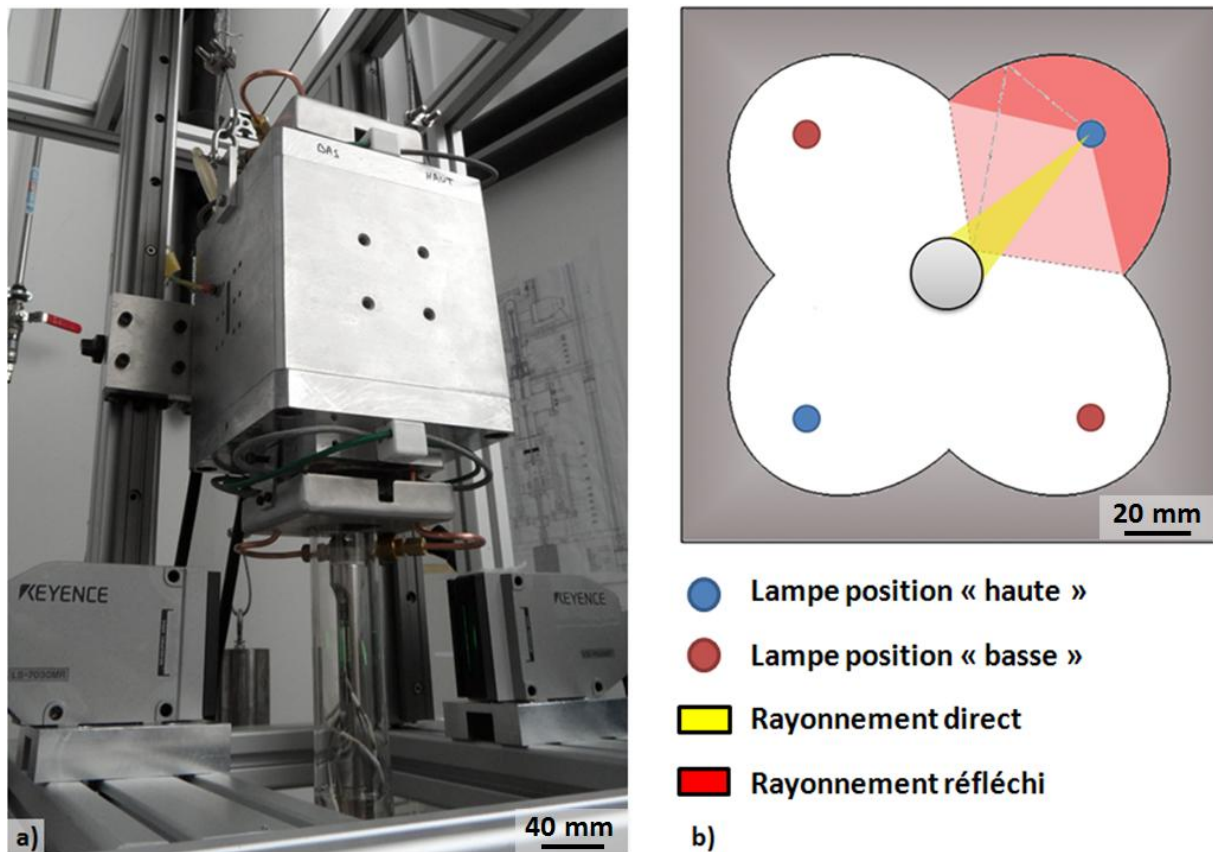


Figure 3-27 : Four à lampes : a) Vue générale, b) Schéma de principe (Vue de dessus)

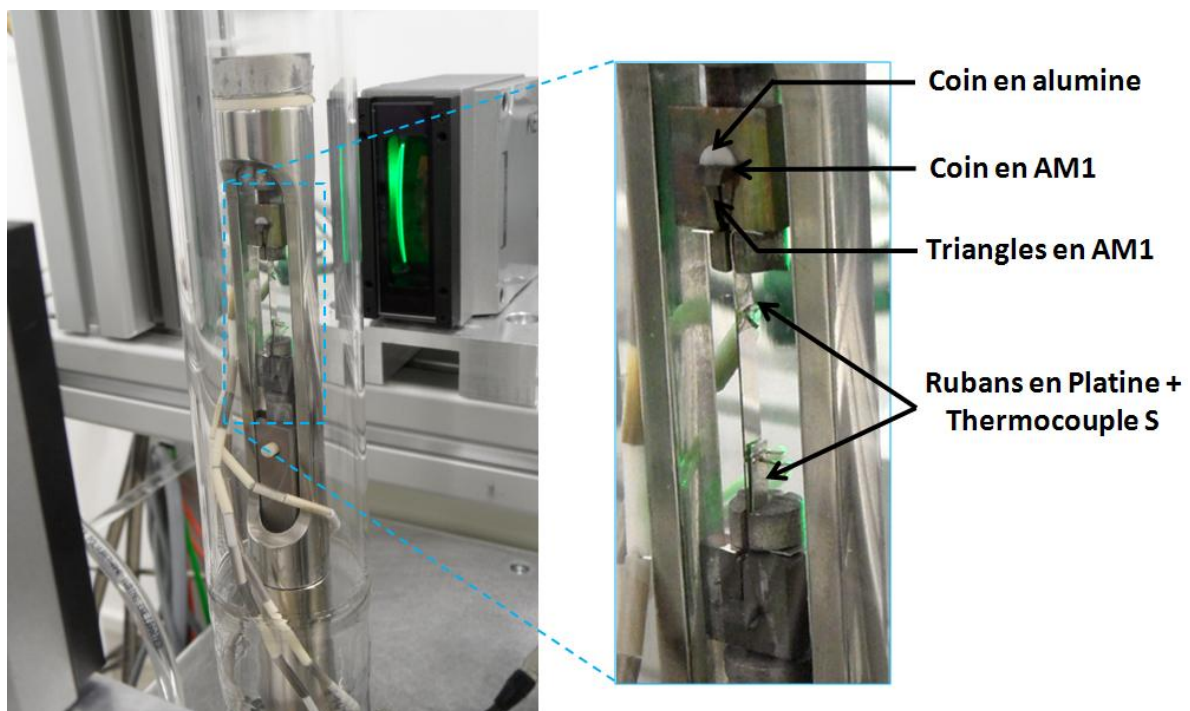


Figure 3-28 : Mesure de la température et de l'allongement

La régulation thermique est établie sur deux zones par l'intermédiaire d'un régulateur EUROTHERM thyristor stack. Les paramètres de régulation « P.I.D. » sont optimisés pour une vitesse de montée lente de l'ordre de  $0,5^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  et pour une bonne stabilité thermique ( $<0,2^{\circ}\text{C}$ ) pour des paliers à des températures comprises entre 500 et  $1100^{\circ}\text{C}$ . La Figure 3-29 illustre une montée typique en température. La régulation thermique à très basse température est de ce fait moins bonne. Néanmoins, du fait de la faible vitesse de chauffe, les premières réponses impulsionnelles en dessous de  $100^{\circ}\text{C}$  laissent place à une montée avec un faible écart de température entre les deux zones ( $<1^{\circ}\text{C}$ ). La régulation thermique n'entraîne pas de dépassement de la température de consigne à l'arrivée du plateau. Au contraire, l'arrivée à la consigne de palier se fait progressivement sur 2 minutes pour compenser  $1,5^{\circ}\text{C}$ . Le cycle thermique est défini segment par segment à l'aide d'iTools, un logiciel de dialogue avec les produits Eurotherm.

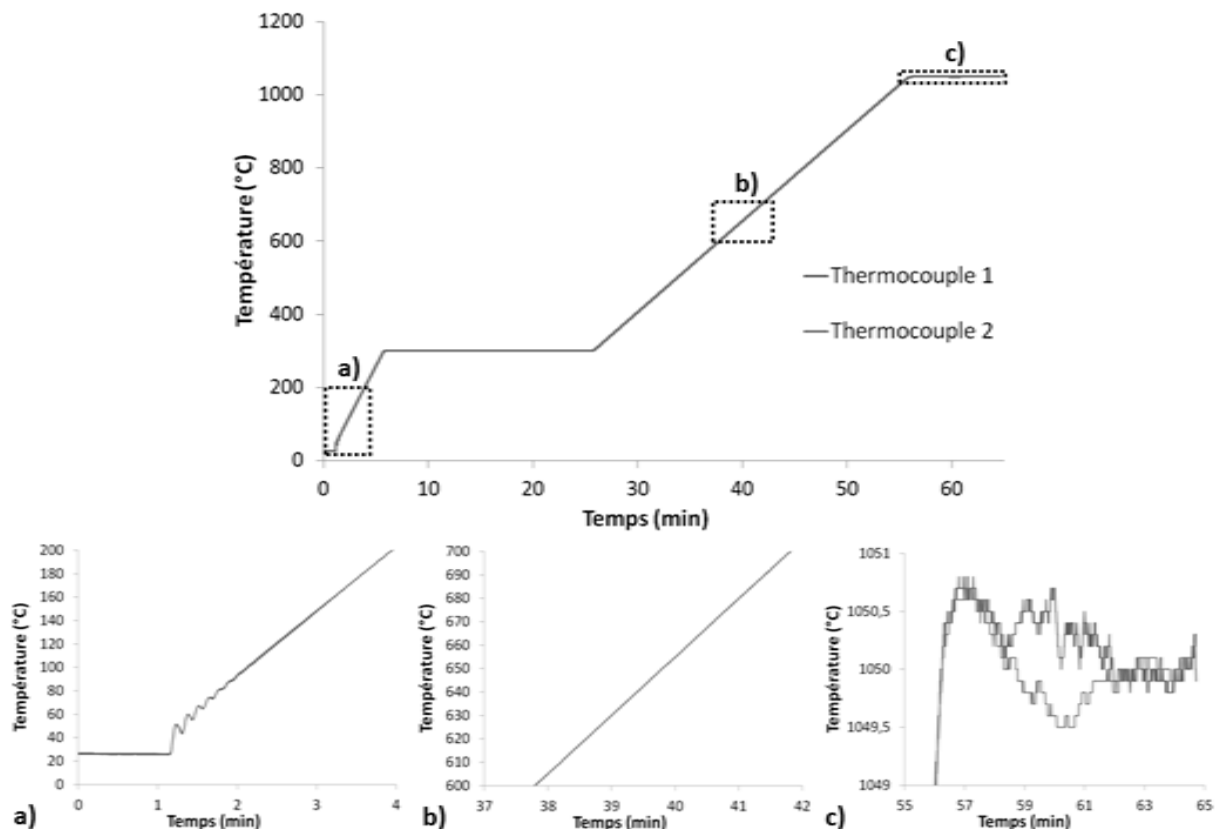


Figure 3-29 : Illustration de la régulation thermique en différents domaines de température

#### 2.6.b.vi ) Mesure de l'allongement

Comme expliqué ci-dessus, les variations dimensionnelles de l'éprouvette sont mesurées à l'aide d'un micromètre optique KEYENCE LS7030M. La distance de travail entre émetteur et récepteur a été fixée à 160 mm. La répétabilité est de  $\pm 0,15 \mu\text{m}$  avec une précision de  $\pm 2 \mu\text{m}$ . Un contrôleur LS7601 permet l'acquisition des variations dimensionnelles mais aussi la visualisation du segment mesuré en continu. La dimension mesurée est la distance entre les mors. La base des mors a été spécialement usinée en triangle pour augmenter la précision de mesure (Figure 3-30).

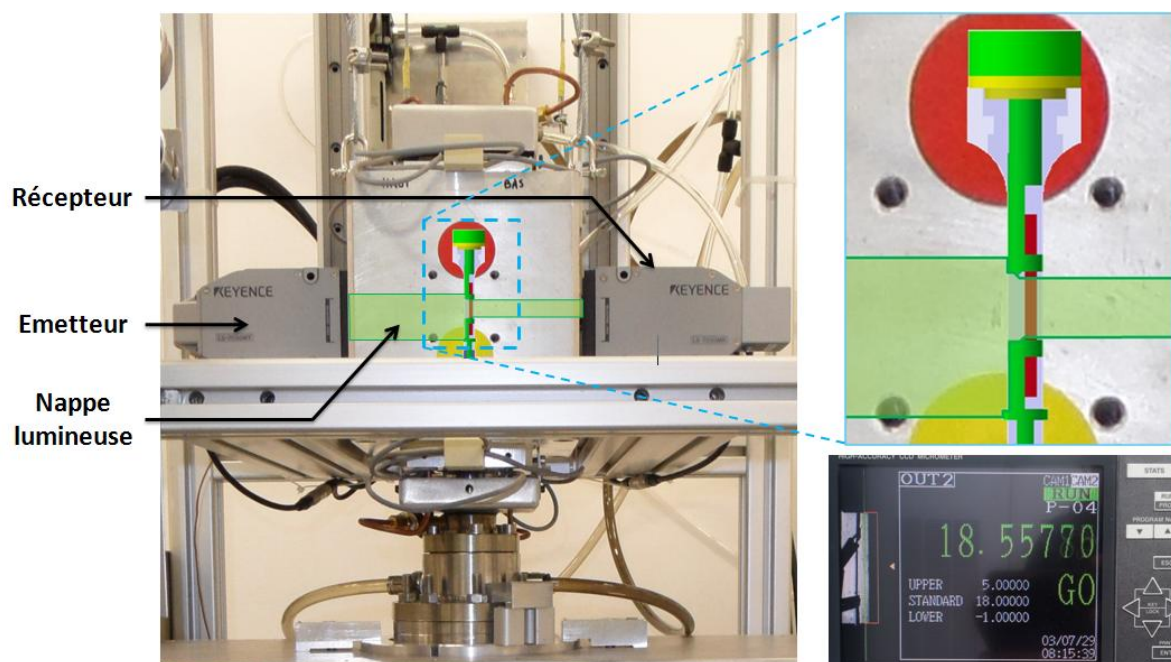


Figure 3-30 : Mesure de l'allongement de l'éprouvette

#### 2.6.c) Le choix de l'atmosphère de travail

L'atmosphère d'essai s'avère un point clé dans la réalisation d'essais mécaniques sur produits minces à haute température. Le choix de l'atmosphère, considéré comme un résultat expérimental de cette étude, est présenté dans le Chapitre 5 (Partie 2.1) ainsi que dans le protocole d'essais ci-dessous.

#### 2.6.d) Protocole d'essais

Tout d'abord, le ruban de matière à caractériser est préalablement mesuré (épaisseur (micromètre :  $\Delta e = 1 \mu m$ ), largeur et longueur (pied à coulisse :  $\Delta l = \Delta L = 10 \mu m$ )) avant montage dans le mors décrit en partie 0. Avant la construction minutieuse de cet amarrage, les différents constituants du montage (mors, triangles AM1, coins en alumine et en AM1 et séparément le ruban de matière à tester) sont nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol pendant 10 minutes au bac à ultrason dans chaque bain. Les différentes pièces sont manipulées avec des pinces rincées à l'éthanol. Une fois le montage fait, la distance entre mors est mesurée au pied à coulisse pour l'estimation de la longueur initiale  $L_0$  et l'ensemble est nettoyé une nouvelle fois dans de l'éthanol.

La micro-éprouvette est préparée avant la mise à l'air de l'expérience précédente. L'enceinte d'essai, en statut d'attente, est toujours en surpression d'argon. La mise à l'air est effectuée en desserrant le doigt de gant. L'ancienne éprouvette est enlevée à l'aide de pinces. Le positionnement de la nouvelle éprouvette dépend de la configuration du banc d'essai :

- Pour le banc de fluage avec charge externe et pour le banc de traction, la méthode est comparable. En effet, le mors mobile de la ligne est remonté soit par rotation du moteur sur la machine de traction soit par un élévateur manuel sur la machine de fluage. Les rubans de platine dédiés à la mesure de la température sont mis en place avant l'éprouvette. Des rubans en platines sont ajoutés sur l'autre moitié de mors de manière à compenser la flexion de la tête

de la micro-éprouvette. Une fois le tout positionné, une pré-charge d'au moins 200 MPa est appliquée dans le but d'écraser les rubans de platine. L'écart entre le ruban de platine et la zone utile de l'éprouvette est ensuite vérifié. La nacelle remplie de zirconium est ensuite changée et la machine peut être scellée à nouveau. Le joint en cuivre CF35 est changé entre deux essais.

- Pour le banc de fluage avec charge interne, il est nécessaire de desserrer également le raccord droit où est logée la charge pour mettre en place la nouvelle éprouvette. Pour se faire, le mors mobile de la ligne doit être bridé à l'aide d'une tige métallique installée à la place de la goupille en alumine. Le raccord droit peut ainsi être désolidarisé de l'enceinte. Les poids nécessaires à l'expérience précédente sont enlevés et la nouvelle charge est mise en place. L'élévateur manuel est placé sous la ligne et permet son maintien. Le mors du haut est ensuite remonté grâce à l'élévateur et la même démarche de positionnement de l'éprouvette, des thermocouples et de la nacelle remplie de zirconium est effectuée. Le raccord droit et le doigt de gant peuvent être à nouveau montés et l'enceinte scellée.

L'allongement de l'éprouvette est mesuré tout au long de l'essai à l'aide d'un micromètre optique mesurant en continu la distance entre mors (partie 2.6.b.vi ). La température est mesurée en deux points à l'aide de thermocouple S situés au plus proche de la zone utile (partie 2.6.b.v ). L'ensemble des données est collecté via une interface Labview développée au laboratoire avec une fréquence maximale de 3Hz. Nous avons utilisé cette fréquence de 3Hz, même pour les essais de fluage de 150h. Cette même interface permet également le contrôle du moteur pas à pas et d'enchaîner manuellement les segments mécaniques préalablement programmés sur le banc de traction par exemple. Le programme thermique est préalablement défini indépendamment de l'interface Labview et donc de la force en utilisant le logiciel iTools.

Un soin particulier a été apporté à l'atmosphère utilisée lors des essais mécaniques à haute température. Une procédure a été mise au point afin de limiter l'oxydation à haute température (Figure 3-31). Le protocole d'essai est décrit ci-dessous. Différentes phases segmentent la procédure, à savoir :

- Une phase de purification de l'atmosphère à température ambiante. Avant d'entamer le programme thermique, une fois qu'un vide de  $10^{-5}$  mbar est atteint, un remplissage d'argon est effectué. Il faut surveiller le capteur de force lors de la mise sous pression aussi bien sur le banc de traction que de fluage en charge externe. En effet, ce changement de pression ( $\Delta P = 1,2$  bar) entraîne une variation de force de 150N sur la ligne (le diamètre intérieur de la bride est de 40 mm), soit une contrainte de 375 et 3750 MPa (calcul élastique) pour des épaisseurs d'éprouvettes respectives de 200 et 20  $\mu$ m, ce qui peut donc conduire à leur rupture si rien n'est fait. L'adaptation de la charge est effectuée manuellement soit par déplacement de la traverse en traction, soit en réglant des butées hautes (réduction du soufflet lors du passage sous vide) ou en bloquant le déplacement avec l'élévateur (mise sous pression). Par contre, les variations de pression n'ont pas d'influence sur la charge imposée pour le banc de fluage à charge interne.

- Une fois l'enceinte pressurisée à 1,2bar, un nouveau vide de  $2,5 \cdot 10^{-6}$  mbar est réalisé toujours à température ambiante (4h). Une fois ce niveau de vide atteint, l'enregistrement et le programme thermique peuvent débuter. Ainsi, pour la machine de traction, il n'est plus possible d'intervenir directement sur la mobilité de la traverse. Le programme chargé vient réguler la force. Une précharge de 2N est imposée jusqu'à l'initiation du cycle mécanique.
- Un palier de 15 minutes environ à 300°C permet le dégazage de la ligne de traction et du tube en quartz. La pression augmente légèrement lors de cette étape puis diminue à nouveau une fois le palier thermique atteint. Ce temps de maintien est nécessaire pour réobtenir un niveau de vide inférieur à  $5,0 \cdot 10^{-6}$  mbar à cette température. Dès lors, l'argon est injecté dans l'enceinte et la vanne de vide progressivement fermée. L'objectif de ce maintien à 300°C sous argon est d'oxyder préférentiellement le getter en zirconium situés en sortie de tube d'alumine et ainsi d'abaisser progressivement la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte. La variation de force liée à l'injection de gaz est là aussi non négligeable. Elle demande donc une attention particulière sur le débit de gaz pour les deux bancs sujets aux variations de pression. La régulation mécanique étant bridée sur la machine de traction, il est important de réguler le débit d'argon de manière à ce que la mobilité de la traverse puisse compenser la variation de charge induite par le changement de pression interne. Pour la machine de fluage en charge externe, nous nous contentons d'enlever l'élévateur pour libérer la ligne. Dans cette configuration, une traction minimale de 40N est appliquée sur la ligne avec une pression interne de 1,2bar. Le complément de charge sera placé à haute température.
- Une fois la pression interne stabilisée à 1,2bar, la température est maintenue à 300°C pendant 15minutes supplémentaires. Pour les essais sur banc de fluage, la température monte ensuite jusqu'à la température de consigne de l'essai avec une vitesse de  $30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Pour la machine de traction, la température est ensuite réduite à 100°C pour obtenir une courbe d'expansion thermique lors de la montée en température jusqu'à consigne. Si l'échantillon rompt durant la montée en température, l'essai est considéré comme un essai de traction évanescente dont la contrainte sera déterminée par la pré-charge appliquée. Ce genre d'essai a été employé dans le cadre de la thèse de Boudot pour caractériser la température de rupture d'une éprouvette en NiCoCrAlY massif sous 20MPa [190].
- Pour le banc de fluage en charge interne, l'essai débute lorsque la température de consigne est atteinte. Pour le banc de fluage en charge externe, le poids est ajusté à  $\pm 0,1\text{N}$  près une fois la température de consigne atteinte. Pour le banc de traction, un laps de temps de 10 minutes permet d'assurer la stabilité thermique avant de lancer le programme de traction, de fluage ou encore de fatigue à basse fréquence.



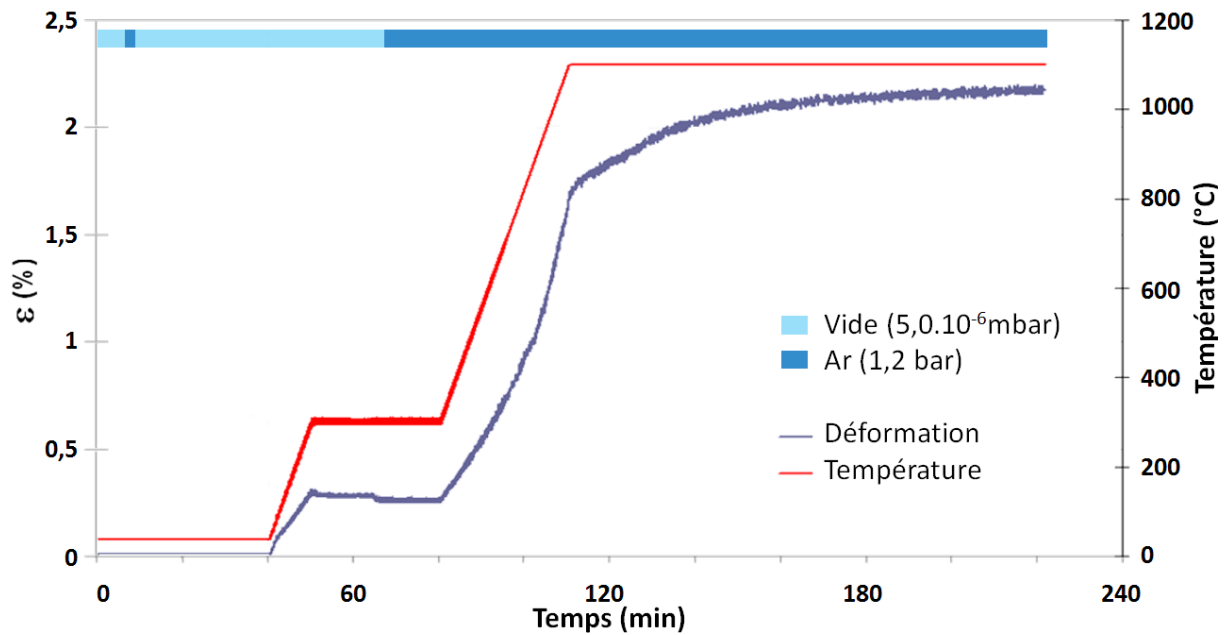


Figure 3-31 : Procédure thermique et atmosphérique pour la mise en place d'un essai de fluage

## 2.7. Observations et analyses

Cette partie rassemble les techniques utilisées pour l'observation des échantillons, leur caractérisation microstructurale et chimique ainsi que topographique.

### 2.7.a) Préparation métallographique

Les techniques métallographiques standards (tronçonnage, enrobage sous pression à chaud pour échantillons épais, enrobage à froid dans une résine époxy pour les échantillons ultramincés, polissage papier SiC de grades P600 à P4000, feutres avec suspension diamantée 3 puis 1  $\mu\text{m}$  et OPS) ont été employées dans le but d'observer les échantillons à différents stades :

- A l'état de réception
- Après vieillissement avec ou sans charge (macro-éprouvettes ou coupons)
- Après amincissement
- Après essais mécaniques sur micro-éprouvettes

La plupart des zones à étudier (« zone revêtement », « zone d'interdiffusion » et « zone substrat ») peuvent être observées aussi bien au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés sur échantillons fraîchement polis (jusqu'à suspension diamantée 1  $\mu\text{m}$  ou OPS selon la précision requise) ou en électrons secondaires sur échantillons attaqués afin de révéler la microstructure  $\gamma/\gamma'$  sur substrat notamment. Deux attaques électrolytiques ont été employées :

- Une attaque dite négative : cette attaque électrolytique consomme la phase  $\gamma'$ . Elle est plutôt dédiée à l'observation du substrat à l'état de réception. L'électrolyte est une solution d'acide fluorhydrique à 1% volumique. La différence de potentiel appliquée entre l'anode (l'échantillon), et la cathode (un feuillard d'alliage 718), est de 3V. Un aller-retour d'une durée de trois secondes



de cette cathode à 2 mm de la surface de l'échantillon permet un bon contraste entre les deux phases lors d'observations au MEB en électrons secondaires. La matrice  $\gamma$  apparaît en clair et les précipités  $\gamma'$ , dissouts, en foncé.

- Une attaque dite positive : cette attaque consomme la matrice  $\gamma$ . La procédure est identique à celle décrite au-dessus. L'électrolyte est un mélange de trois acides (13% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 45% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de 42% de  $\text{HNO}_3$ ) et l'attaque est réalisée sous 5V. Ainsi, l'attaque révèle sur une image MEB les précipités en clair et la matrice en foncé.

Les échantillons sont ensuite rincés aux ultrasons pendant 15minutes dans un bain d'eau distillée puis d'éthanol.

### 2.7.b ) Observations microstructurales et analyses chimiques du système étudié

#### 2.7.b.i ) Microscopie

Selon le grandissement nécessaire ou les contrastes topographiques à mettre en évidence, les techniques d'observations sont différentes. Les observations en microscopie optique (MO) ont été réalisées sur un microscope OLYMPUS PMG3. Un appareil photographique numérique Canon5D permet l'acquisition d'images de grandissements compris entre X5 et X100. Cet appareil a permis la quantification de la porosité de fonderie du superalliage, la mesure d'épaisseur d'éprouvettes ultraminces, l'observation de la déformation de surface à l'issue d'essais mécaniques.

Pour observer des échelles plus fines, telles que la microstructure  $\gamma/\gamma'$  du superalliage, ou des contrastes chimiques marqués, des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour la plupart sur un microscope conventionnel LEO 435 VP (électrons secondaires et rétrodiffusés). Les observations ont été réalisées principalement selon des coupes longitudinales parallèles à l'axe de sollicitation mécanique. Un microscope JEOL JSM6400 a été utilisé dans le cadre de cartographies EDX ou de profils chimiques à l'aide d'un détecteur EDX plus récent avec une fréquence d'acquisition plus élevée. Les tensions employées pour les deux appareils sont de 15 kV. L'emploi d'un microscope électronique à balayage de haute résolution (MEB FEG JEOL JSM 6700 F) a été utilisé pour la mise en évidence de précipités  $\gamma'$  secondaires fins suite à des trempes depuis le domaine de température 950-1100°C.

Lors d'analyses quantitatives EDX, une cage de Faraday permet de mesurer le courant de 1500pA nécessaire. Les raies choisies pour la déconvolution des pics du spectre EDX à partir de standards réels sont la raie K pour l'aluminium, le titane, le chrome, le cobalt et le nickel, la raie L pour l'yttrium et le molybdène, et enfin la raie M pour le tantale et le tungstène.

#### 2.7.b.ii ) Microsonde

La résolution des analyses EDX n'est pas suffisante parfois pour mettre en évidence de faibles contrastes chimiques. Les ségrégations chimiques à l'échelle dendritique ont pu être analysées par microsonde de Castaing. L'appareil CAMECA SX-50 est équipé de trois spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS - Wavelength Dispersive Spectrometer). La tension d'accélération employée est de 15kV associée à un courant de 20nA pour une analyse quantitative précise à 300ppm par élément chimique. Une calibration a

préalablement été effectuée sur chaque élément constitutif de l'alliage à partir de standards réels. Les interactions entre le tungstène et le tantale ont été prises en compte lors de l'analyse quantitative. Un arrangement périodique de points de mesure permet de quadriller un motif dendritique. Un volume de  $8 \mu\text{m}^3$  est analysé en chaque pointé. Ce volume, comprenant environ une centaine de précipités  $\gamma'$  de superalliage est statistiquement représentatif de la fraction volumique des deux phases.

#### 2.7.c) Analyse chimique après essais sur micro-éprouvettes

Après essais mécaniques sur les bancs d'essais conçus, les échantillons ont été analysés en surface de manière à déterminer la présence ou non d'oxyde en surface. Différentes techniques ont été employées et sont présentées avec une sensibilité de détection de plus en plus fine.

##### 2.7.c.i) DRX

Un diffractomètre sur poudres de type SEIFERT-3000TT a été utilisé en configuration rasante (incidence fixe à 2 et 4°) pour limiter la réponse dans le volume. L'anticathode est en cuivre ( $K_{\alpha 1} = 1,54056\text{\AA}$  et  $K_{\alpha 2} = 1,54439\text{\AA}$ ). La raie  $K_{\beta}$  est filtrée. L'analyse spectrale est bornée entre 20 et 110°, avec un pas angulaire de 0,02° et un temps de comptage de 2 secondes par pas. Ces analyses ont été uniquement effectuées sur les éprouvettes de type MC2 monocristallines. La réponse DRX du métal de base dépend donc de son plan de prélèvement.

##### 2.7.c.ii) Raman et infrarouge

La microscopie RAMAN permet d'identifier la composition chimique et la structure de différentes liaisons, à l'exception de la liaison métallique. Néanmoins, cette technique permet d'identifier la présence ou non d'oxyde en surface ou à cœur du métal (en coupe uniquement, dans ce cas) à analyser. Cette analyse en profondeur est possible pour les matériaux transparents à cette technique. L'imagerie confocale offre la résolution de la diffraction optique, à savoir 200 nm. L'appareil employé est un microscope HORIBA YVON JOBIN. Le Cr dissous dans les différentes aluminés  $\text{Al}_2\text{O}_3$  donne un signal très intense de fluorescence, ce qui permet de détecter d'infimes quantités de ces oxydes avec cet appareil. Les différentes phases allotropiques d'alumine peuvent être différenciées et leur état de contrainte déterminé.

##### 2.7.c.iii) XPS

L'analyse XPS, la spectroscopie de photoélectrons X, permet d'obtenir la composition chimique d'un matériau avec une poire d'interaction de 10 nm maximum, variable suivant les raies analysées. Cette technique non destructive est donc une analyse de surface. Au-delà de l'identification des éléments chimiques, elle permet également de déterminer leur degré d'oxydation. L'appareil utilisé est un XPS K alpha de la marque ThermoScientific. Cet appareil est couplé à de l'abrasion ionique afin de tracer des profils de composition chimique sur une profondeur d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

### 2.7.d) Analyse topographique et estimation des contraintes résiduelles

La préparation des éprouvettes par abrasion mécanique nécessite l'étude des états de surfaces suite à ce procédé d'amincissement (rugosité et écrouissage). De plus, la déformation non réversible d'un matériau est observable après un essai mécanique. Une marque de déformation (émergence de bandes de glissement) ou une incompatibilité de déformation peut être identifiée à la surface d'une éprouvette. Différentes techniques d'analyses permettent d'obtenir la topographie d'une surface, et ce, à des échelles différentes.

#### 2.7.d.i) Interférométrie optique

L'interférométrie optique est un moyen sans contact permettant d'obtenir rapidement la topographie d'une surface sur quelques centaines de micromètres de cotés ( $530 \times 700 \mu\text{m}^2$  avec un objectif x10). L'appareil employé est un Zygo1000, utilisant le principe d'interférence optique, avec une résolution en z de l'ordre de 10 nm avec le grandissement choisi (x10).

#### 2.7.d.ii) AFM

La microscopie à force atomique (AFM) permet une mesure plus locale et plus précise en z (2 nm). L'appareil utilisé est un microscope AFM 5500 de la marque SCIENTEC. Il a été employé en mode Tapping, avec contact intermittent. Cette technique est plus rapide mais moins précise que la méthode sans contact, n'utilisant que le principe de l'interaction entre les atomes de l'apex nanométrique de la pointe et ceux de la surface observée. La surface maximale observable est de 80 par 80  $\mu\text{m}$  par cliché.

#### 2.7.d.iii) Nanoindentation instrumentée pour la mesure de contraintes internes

Plus un produit est mince, plus l'impact de la surface est substantiel sur les propriétés de volume. Des essais de nanoindentation instrumentée en chargement dynamique ont été réalisés de manière à quantifier l'épaisseur affectée par le procédé d'amincissement. Ce type d'essai donne aussi bien des informations sur l'épaisseur affectée que sur les niveaux de contrainte résiduelle. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la dureté de l'échantillon testé en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur. La Figure 3-32 illustre l'évolution de la dureté pour différentes positions de pénétration. La course de pénétration est de 2  $\mu\text{m}$ . 20 mesures ont été effectuées par échantillons ayant suivi la procédure d'amincissement. La profondeur supposée affectée par l'écrouissage correspond au comportement transitoire entre le palier stable et la pente. Le nanoduremètre utilisé dans le cadre de cette étude est un Scientec XP\_nanoindenter, équipé d'une pointe pyramidale de type Berkovich.

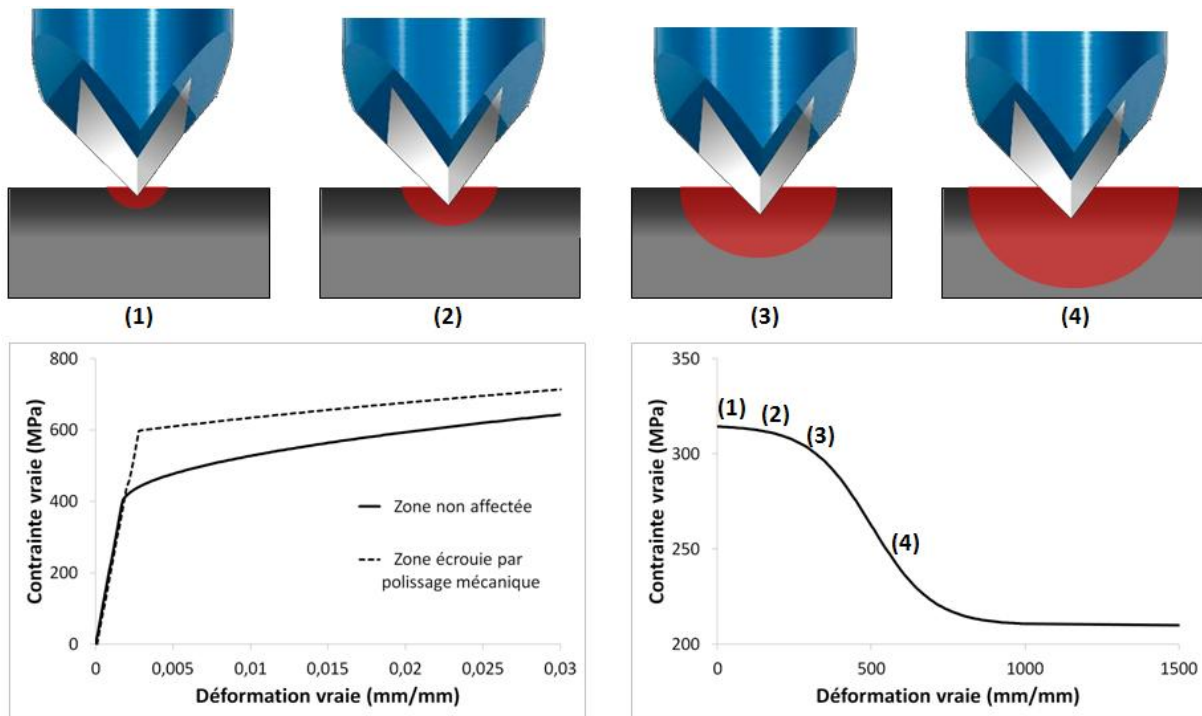


Figure 3-32 : Illustration de la mesure de contraintes résiduelles par essais de nanoindentation

### 2.7.e) Analyse d'images

L'analyse d'images a permis la quantification de différentes évolutions microstructurales, tels que les croissances des strates distinctes constitutives du système à gradient de microstructure, de déterminer l'occurrence de phases TCP, de pores, de mesurer les tailles de précipités, la régularité d'une épaisseur d'éprouvette ou encore la taille des phases TCP. Le logiciel employé pour les traitements d'images est ImageJ. Le nombre de clichés et leur grandissement doivent être adaptés à l'analyse effectuée. Les différentes mesures sont détaillées ci-dessous.

#### 2.7.e.i) Mesure de la taille de précipités $\gamma'$ et de la fraction surfacique

Les ségrégations chimiques liées au procédé d'élaboration amènent des différences de taille de précipités à l'échelle de la dendrite après traitements thermiques. Ces précipités s'avèrent plus grossiers en espace interdendritique qu'en cœur de dendrite. C'est pourquoi, une quantification rigoureuse permet de cartographier la taille des précipités à l'échelle de la dendrite. Cette analyse a été effectuée sur un échantillon de MC2 maintenu 1h à 1100°C puis trempé à l'azote liquide. Après polissage jusqu'au feutre diamanté 1  $\mu\text{m}$  puis OPS, l'échantillon a ensuite subi une attaque négative. L'échantillon a été observé par MEB en électrons secondaires avec un grandissement  $\times 10000$  et une distance de travail de 15mm. Un espacement régulier entre chaque image a permis de cartographier la zone d'analyse. Chaque cliché a une résolution de  $1024 \times 768 \text{ pixel}^2$  et couvre  $95 \mu\text{m}^2$ . Les niveaux de gris relativement proches entre précipités et cœurs de couloirs trop larges ne permettent pas un seuillage direct des deux régions. De plus, la taille des précipités est dépendante du seuillage effectué. C'est pourquoi la même routine a été adoptée en termes de seuillage pour toutes les images et celles-ci ont été retravaillées manuellement pour attribuer à la matrice les zones non détectées par le seuillage automatique. Cette méthode n'améliore pas la mesure absolue de la taille de précipités (erreur de 12% pour les deux analyses si on estime à  $\pm 1$  pixel le positionnement de l'interface  $\gamma/\gamma'$ ) mais améliore la reproductibilité de l'analyse

d'une image à l'autre. Selon le plan d'observation, des « flaques » de phase  $\gamma$  sont observables. Elles sont le résultat de la découpe le long d'un couloir par polissage. Ces artéfacts de mesure sont déduits de la surface analysée lors de l'estimation du pourcentage surfacique de phase  $\gamma'$ . Une fois les précipités discrétisés et donc l'image binarisée, ceux-ci sont noirs, tout comme les « flaques ». La surface totale d'analyse (en pixel<sup>2</sup>) est définie comme le nombre de pixels de l'image retranché par le nombre de pixels attribués aux flaques. La fraction surfacique des précipités correspond au pourcentage de pixels noirs par rapport à la surface totale d'analyse. En considérant les précipités comme cubiques à l'état « R1-R2 », l'arrête, considérée comme taille de précipités, est ensuite calculé à partir des différentes surfaces mesurées.

### *2.7.e.ii ) Occurrence de pores et taille*

Les clichés ont été obtenus en microscopie optique avec un objectif x50. La résolution d'images de 3456x2304 permet de couvrir pour chaque cliché une surface de 0,081mm<sup>2</sup>. Les 46 clichés pris de manière aléatoire donnent une surface totale analysée de 3,7mm<sup>2</sup>. Les clichés sont pris sans se soucier de la présence ou non de pores. Le grandissement choisi est un compromis pour le calcul de la densité de pores nécessitant une surface conséquente d'analyse et pour la mesure de la taille de pores. L'incertitude relative sur la mesure de taille dépend de la taille du pore. Elle varie entre 35 et 2% pour des diamètres respectifs de 1,1 et 23,4  $\mu\text{m}$ . Un simple seuillage permet de distinguer les pores apparaissant noirs et très contrastés sur imagerie optique. Le nombre de pores divisé par la surface totale analysée permet de connaître la densité surfacique de pores. Les pores, dans une première approximation ont été appréhendés avec une géométrie sphérique afin d'en déduire un diamètre équivalent. Ce diamètre a été comparé au diamètre de Féret minimal et maximal. Un histogramme de taille de pores permet d'en voir la répartition.

### *2.7.e.iii ) Occurrence de phases TCP et taille des précipités*

La technique d'analyse est très comparable à celle pour les pores de fonderie de d'homogénéisation. Cependant, une imagerie MEB en électrons rétrodiffusés est employée pour mettre en évidence le contraste chimique fort entre la microstructure  $\gamma/\gamma'$  coalescée et les phases  $\mu$ -TCP. Cette phase ressort blanche avec ce type d'analyse du fait de la présence d'éléments lourds tels que le tungstène. Les clichés MEB ont une résolution de 1024x768 pixels<sup>2</sup>. La mesure d'occurrence de phase est réalisée à partir de clichés réalisés avec un grandissement deux fois plus faible que pour la mesure de longueur des précipités. Ce grandissement dépend du temps de maintien passé à 1050°C.

### *2.7.e.iv ) Régularité d'une épaisseur d'éprouvette*

La mesure d'épaisseur d'éprouvette par microscopie optique permet de confirmer la mesure directe faite à l'aide d'un micromètre. Les clichés ont été obtenus avec un objectif x50 sur échantillon enrobé. La résolution d'images de 3456x2304 sur une zone de 160  $\mu\text{m}$  de large entraîne une incertitude sur l'épaisseur de 0,4  $\mu\text{m}$ . Un simple seuillage permet de distinguer l'éprouvette de la résine. L'épaisseur moyenne est mesurée par cliché en divisant la surface d'éprouvette obtenue en  $\mu\text{m}^2$  par largeur analysée. Un profil moyen est ensuite tracé le long de l'éprouvette sur 100 clichés. Certains échantillons ont été cuivrés par dépôt électrolytique de manière à mieux distinguer la surface de l'échantillon, notamment pour l'observation de couches minces d'oxyde.

*2.7.e.v) Croissance des strates distinctes constitutives du système à gradient de microstructure*

Le système à gradient de microstructure étudié a été dissocié en trois zones : la zone revêtement, la zone d'interdiffusion et la zone substrat (Chapitre 3 : Partie 1.1). Seules les deux premières zones ont fait l'objet d'une quantification rigoureuse quant à la mesure des différentes strates microstructurales constitutives de ces régions. La distinction entre strates n'est pas toujours marquée par une interface bien définie. C'est pourquoi, une routine d'analyse d'images n'a pas pu être mise en place pour quantifier les cinétiques d'évolution microstructurale des différentes zones. Les strates ont été délimitées « manuellement » à l'appréciation de la personne faisant l'analyse à partir de clichés MEB. Néanmoins, les tracés délimitant les différentes zones respectent une règle commune : les sommets des phases représentatives de la nouvelle strate sont reliés entre eux pour former un front de diffusion. La différenciation des strates a été réalisée sous Gimp 2.6 via l'emploi de différents calques. L'aire de chacune des strates a ensuite été divisée par la largeur de l'image afin d'obtenir son épaisseur moyenne. Sur une même image, les écarts d'épaisseur d'une strate peuvent aussi être mesurés en extrayant les contours des strates et calculant l'épaisseur locale en tout point de la largeur de l'image. Les clichés MEB dépendent de la zone à étudier :

- L'analyse de la zone d'interdiffusion a été effectuée avec la même distance de travail (WD = 15 mm) pour les différents échantillons attaqués positivement avec les mêmes conditions de courant (150pA) et tension d'accélération (15kV). Le grandissement est de x2000 et la configuration MEB est en électrons secondaires. L'incertitude sur la mesure d'épaisseur est estimée à 0,4  $\mu\text{m}$ . La Figure 3-33 illustre la méthode employée pour cette analyse d'image.
- Côté revêtement, les clichés ont été effectués avec la même distance de travail (15 mm) en MEB en électrons rétrodiffusés sur des échantillons fraîchement polis. Les conditions de tensions d'accélération (15kV) et de courant (2,1nA et 2,5nA) ont été utilisées pour les différents échantillons vieillis à 950°C et 1050°C. Le grandissement employé est x750 ce qui impose une incertitude sur la mesure d'épaisseur de 1,2  $\mu\text{m}$ .

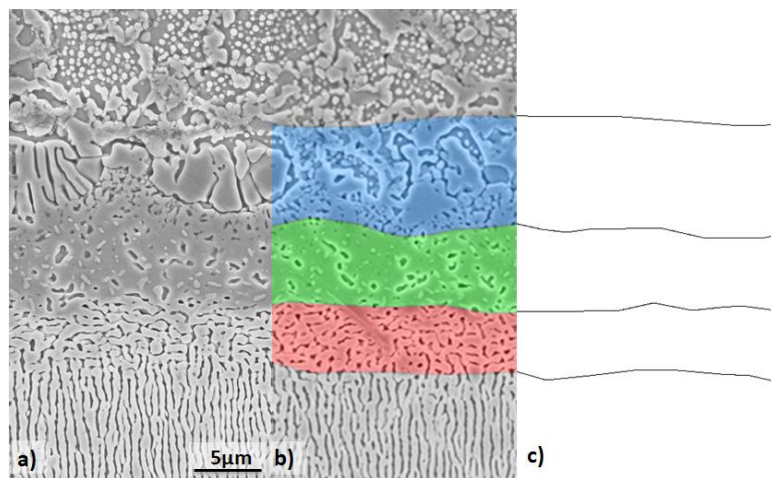


Figure 3-33 : Différentes strates constitutives de la zone d'interdiffusion 950°C-240MPa-150h :  
a) Cliché MEB-SE sur échantillon attaqué, b et c) Délimitation des zones

### *Synthèse*

*Le système à gradient de propriétés étudié est un système qui évolue avec le temps et la température de service. L'utilisation de bancs d'essais mécaniques de fluage mais aussi de fours ont permis le vieillissement avec ou sans charge de ce système.*

*La caractérisation des gradients de composition et de microstructure induits par l'interdiffusion entre revêtement et substrat, mais aussi par l'environnement, a nécessité l'utilisation de techniques d'analyses telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage ou encore la microsonde de Castaing.*

*En interrompant des essais de fluage, il a été possible d'accéder aux cinétiques d'évolution microstructurale des différentes zones étudiées, à savoir le revêtement, la zone d'interdiffusion et le substrat MC2, sous charge.*

*L'objectif de cette étude étant la caractérisation mécanique locale de ce gradient de propriétés, une procédure de prélèvement de matière et deux bancs d'essais mécaniques dédiés aux éprouvettes ultraminces ont été développés.*

*Des analyses chimiques de surface et des caractérisations topographiques ont permis d'évaluer la qualité des essais menés (maîtrise de l'effet de l'oxydation) et ont permis de mettre en évidence des incompatibilités de déformations.*







# **Chapitre 4: Evolutions microstructurales du système MC2**

## **revêtu NiCoCrAlYTa**

<b>Introduction .....</b>	<b>133</b>
<b>1. Le substrat : le MC2 .....</b>	<b>134</b>
1.1. Evolution de la microstructure à cœur .....	134
1.1.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa .....	135
1.1.a.i ) Courbes de fluage.....	135
1.1.a.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux .....	136
1.1.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa .....	137
1.1.b.i ) Courbes de fluage.....	137
1.1.b.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux .....	138
1.1.b.iii ) Evolutions microstructurales : germination et croissance de phases TCP .....	139
1.1.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	142
1.2. Evolution microstructurale en surface .....	144
1.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa .....	144
1.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa et 1100°C-100MPa .....	145
1.2.c ) Cinétique de croissance de la zone de déplétion.....	146
<b>2. Le revêtement : le NiCoCrAlYTa .....</b>	<b>149</b>
2.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures.....	149
2.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique .....	150
2.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa .....	150
2.2.a.i ) Evolutions microstructurales.....	150
2.2.a.ii ) Cinétique d'évolution du gradient de microstructure .....	151
2.2.a.iii ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante .....	153
2.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa .....	155
2.2.b.i ) Evolutions microstructurales.....	155
2.2.b.i ) Cinétique d'évolution .....	156
2.2.b.i ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante .....	157
2.2.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	158
<b>3. La zone d'interdiffusion : NiCoCrAlYTa / MC2 .....</b>	<b>159</b>
3.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures.....	159
3.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique .....	159
3.2.a ) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa .....	159
3.2.a.i ) Evolutions microstructurales.....	159
3.2.a.ii ) Cinétique d'évolution.....	160
3.2.a.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique .....	161
3.2.b ) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa .....	162
3.2.b.i ) Evolutions microstructurales.....	162
3.2.b.ii ) Cinétique d'évolution .....	164
3.2.b.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique .....	165
3.2.c ) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa .....	167
3.2.c.i ) Evolutions microstructurales.....	167
3.2.c.ii ) Cinétique d'évolution.....	167
3.2.c.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique.....	168



## **Introduction**

Le système MC2/NiCoCrAlYTa est un système à gradient de microstructure évolutif dans le temps. Cette évolution du système, soumis à un vieillissement thermomécanique, est générée par l'interdiffusion des éléments d'alliage entre le revêtement et le substrat. L'effet observable, après refroidissement du système, se traduit par la formation de strates dont la microstructure est gouvernée aussi bien par la composition chimique, le temps, la température que l'état de contrainte local. Parallèlement, la microstructure à cœur du superalliage monocristallin coalesce et se met en radeaux sous contrainte. Ceci peut également affecter la microstructure de la zone d'interdiffusion. La diversité des champs thermiques et mécaniques à l'échelle d'une aube se traduit par la mise en œuvre d'une distribution de microstructures à laquelle est associée une distribution de propriétés. Bien entendu, le comportement de cet élément de structure, prédictible à microstructure constante, devient difficile à simuler dans le cas où la microstructure évolue de manière non homogène. Pour ce qui concerne le système, la caractérisation mécanique du gradient de propriétés à l'état de réception n'étant pas suffisante, il convient de le caractériser sur des états vieillis dans des conditions représentatives du fonctionnement de la pièce. Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour trois conditions représentatives des sollicitations thermomécaniques subies par un profil d'aube :

- 950°C-240MPa (pied de profil d'aube)
- 1050°C-140MPa (milieu de profil d'aube)
- 1100°C-100MPa (haut de profil d'aube)

Dans cette partie du mémoire, nous apporterons des éléments d'informations susceptibles d'améliorer la compréhension des mécanismes responsables de l'évolution de la microstructure des différentes zones (revêtement, zone d'interdiffusion et substrat). Plusieurs temps de maintien (50h, 100h, 150h et 240h) seront explorés afin de caractériser la cinétique de vieillissement de chaque strate constituant le système. L'effet des contraintes et des déformations sur ces cinétiques sera également exploré au cours de la vie du système. Le choix d'une durée d'exposition de 240h correspond à la fin de vie du système pour la condition 950°C-240MPa (Figure 3-9).

Raffaitin [193, 417] a étudié ce système dans la même gamme de température, pour des temps de maintiens plus longs. L'objectif visé était de dimensionner le revêtement en prenant en compte la résistance à l'oxydation et les conséquences de l'interdiffusion. L'ensemble de nos résultats sera comparé d'une part, au diagramme d'occurrence de phases établi dans le cadre de la thèse de Raffaitin et d'autre part, aux modélisations proposées par Nijdam et Sloof [160]. Dryepondt [1] a également étudié le comportement de ce système à 1050°C et comparé les cinétiques d'évolution de microstructure résultant de l'oxydation et de l'interdiffusion.

## 1. Le substrat : le MC2

A l'état de réception, la microstructure du MC2 est biphasée  $\gamma/\gamma'$  (Figure 4-2.a)). Les précipités  $\gamma'$ , cuboïdaux, sont arrangés de manière périodique dans la matrice  $\gamma$ . Cette microstructure et la morphologie des précipités  $\gamma'$  résultent de l'optimisation des traitements thermiques (de la vitesse de refroidissement du traitement « T » au traitement R2). A haute température, le chargement mécanique et l'environnement ont un impact sur l'évolution du paysage microstructural. Nous distinguerons dans la suite de cette étude les évolutions induites par l'oxydation de celles résultant de l'évolution de la composition chimique associée à l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement. L'effet de l'oxydation intéresse essentiellement le comportement mécanique des éprouvettes ultraminces. Il s'agira, dans ce cas, de limiter les effets de l'oxydation sur la réponse mécanique intrinsèque de la microstructure choisie. En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment, il est difficile d'empêcher la formation d'une couche d'alumine- $\alpha$ , même sous « atmosphère inerte » [37]. La croissance de la couche d'alumine- $\alpha$  à 1150°C, et donc de la zone de déplétion de phase  $\gamma'$  associée, est sensiblement la même sous argon hydrogéné que sous argon de haute pureté ou air [356]. En revanche, l'effet de l'interdiffusion intéresse le système étudié et plus particulièrement la zone de substrat qualifiée de sous couche interne.

### 1.1. Evolution de la microstructure à cœur

Que la microstructure soit coalescée ou non, au-delà de 900°C, la transformation de phase  $\gamma' \rightarrow \gamma + \gamma'$  opère et entraîne une diminution progressive de la fraction volumique de la phase  $\gamma'$  suivant une loi de type Johnson-Mehl-Avrami dépendant essentiellement de la température, du temps mais aussi du chargement mécanique [208, 418, 419]. Le chargement mécanique qui joue un rôle premier sur la morphologie des précipités semble également affecter la cinétique de cette transformation [208, 418, 419]. Outre la mise en radeaux qui a été intensément étudiée, on peut mentionner l'élargissement des couloirs  $\gamma$  qui facilite la mobilité des dislocations selon le mécanisme d'Orowan. En effet, la déformation viscoplastique est assurée par le glissement des dislocations  $a/2\langle 110 \rangle$  dans la matrice  $\gamma$  sur les plans de l'octaèdre défini par la famille de plans  $\{111\}$ . L'énergie, et donc la contrainte minimale à la propagation des dislocations, est intimement liée à la distance entre deux interphases  $\gamma/\gamma'$  selon la direction  $\langle 110 \rangle$ , soit proportionnellement à la largeur de couloir  $\gamma$ .

A l'échelle de la sous couche interne, ces mécanismes de déformation et ces cinétiques de transformation sont très probablement perturbés par l'évolution de la composition chimique résultant de l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement. Dans ce contexte, notre objectif ici est d'apporter des éléments permettant d'améliorer la compréhension des évolutions microstructurales et de mieux appréhender leur poids dans le comportement mécanique du système.

## 1.1.a) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa

## 1.1.a.i) Courbes de fluage

La Figure 4-1 rassemble les courbes de fluage d'essais réalisés sur système et géométrie de macro-éprouvettes non standards à 950°C sous 240MPa. L'objectif de ces essais n'est pas de disposer d'une base de données mais plutôt de mettre en œuvre des gradients de microstructures susceptibles de représenter des états de vieillissement que l'on peut observer sur des pièces usagées. Les spécificités de ces éprouvettes peuvent être énoncées comme suit : Le système étudié est dissymétrique de par la présence du dépôt sur une seule face, l'autre face étant nue. De plus, le plan de symétrie de la zone utile de la macro-éprouvette est décalé d'1 mm par rapport à l'axe de traction. Ceci engendre une légère flexion de la zone utile, non souhaitée pour un test rigoureux de fluage. Cependant, cette géométrie permet de réduire le coût d'usinage et améliore le gain de matière. Le faisceau de courbes révèle une forte dispersion des courbes de fluage pour la condition 950°C-240MPa. Cependant, du fait d'une dispersion constatée par ailleurs sur des éprouvettes standards, nous ne pouvons pas attribuer ce constat à la seule géométrie employée.

Bien que dispersées, les courbes ont toujours la même allure. Ces courbes ne mettent pas en évidence trois domaines de fluage bien distincts. Les transitions entre stade primaire, secondaire et tertiaire sont très ténues. Le stade primaire est quasi-inexistant et le stade secondaire est relativement court. Le stade tertiaire est quant à lui long et progressif.

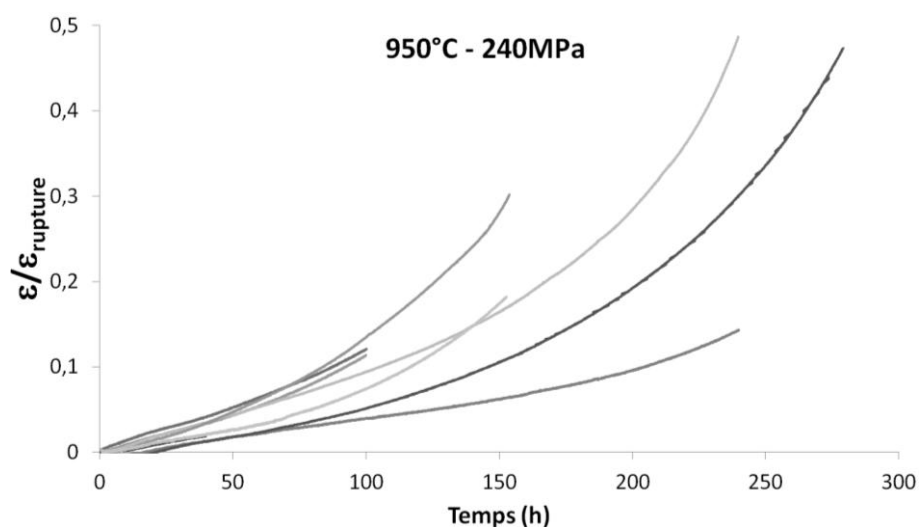


Figure 4-1 : Faisceau de courbes de fluage représentatives de la condition 950°C-240MPa (Système revêtu d'un côté, nu de l'autre)

Nous reportons cependant ce domaine viscoplastique afin de déterminer la déformation irréversible cumulée lors d'un temps de maintien. Pour chaque essai, la déformation viscoplastique totale cumulée a été calculée et mesurée après essai à la température ambiante. D'autres essais de vieillissement ont été menés mais ont conduit à une rupture prématurée. Seuls les vieillissements des macro-éprouvettes destinées au prélèvement des micro-éprouvettes sont présentés. La comparaison entre déformation mesurée à chaud/déformation mesurée à froid est présentée dans le Tableau 4-1. La plupart des déformations viscoplastiques mesurées à froid sont supérieures à celles mesurées à

haute température mais du même ordre de grandeur. Cette dispersion des résultats impose la prise en compte du couple (temps, déformation cumulée) dans l'interprétation du comportement mécanique des micro-éprouvettes qui seront prélevées dans ces gradients de microstructures.

Tableau 4-1 : Mesures comparatives de déformation viscoplastique à haute et basse température

		$\varepsilon_{viscoplastique}$ (%)	
		Haute T°C	T°C ambiante
950°C — 240MPa	Temps (h)		
	41	0,3	0,5
	50	Pb laser	0,6
	100	1,8	2,1
		1,7	1,9
	150	4,5	4,2
		2,7	2,4
	240	7,3	8,3
		2,1	2,7

#### 1.1.a.ii ) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux

Les précipités  $\gamma'$ , initialement cuboïdaux (Figure 4-2.a)), coalescent au fur et à mesure du temps et forment des radeaux. Au bout de 41h (Figure 4-2.b)), les radeaux ne sont pas complètement formés. Les précipités non coalescés sont plus arrondis qu'à l'état de réception. Les couloirs  $\gamma$  orthogonaux à la contrainte sont plus larges que ceux parallèles. L'interface  $\gamma/\gamma'$  des radeaux est ondulée. Cela traduit l'accolement de précipités de tailles différentes. Durant la coalescence, les précipités s'allongent perpendiculairement à la contrainte. Ce phénomène, associé à l'élargissement des couloirs de matrice, traduit la diffusion d'éléments à l'interface  $\gamma/\gamma'$  entre couloirs perpendiculaires et parallèles à la contrainte. Ce mécanisme a été proposé par Blavette [334] à la suite d'analyse chimique à la microsonde atomique sur éprouvettes pré-fluées. Pour des maintiens plus longs, la microstructure est entièrement en radeaux avec une ramification déjà notable dès 100h. L'interconnexion des radeaux augmente avec le temps, comme le montre les Figure 4-2.c) et Figure 4-2.d).

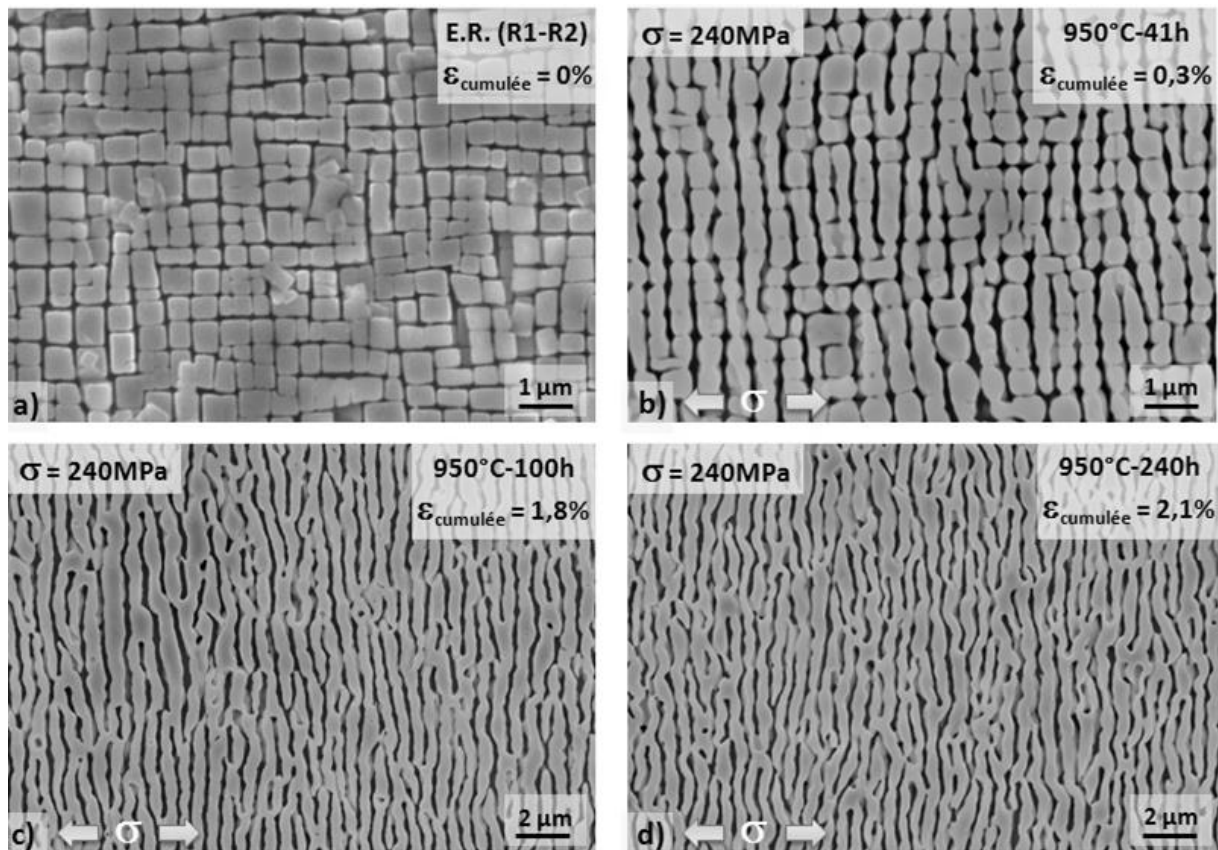


Figure 4-2 : Microstructure du substrat à 950°C-240MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) E.R.- $\epsilon=0\%$ , b) 41h- $\epsilon=0,3\%$ , c) 100h- $\epsilon=1,8\%$ , d) 240h- $\epsilon=2,1\%$

#### 1.1.b) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa

##### 1.1.b.i) Courbes de fluage

Pour la condition de vieillissement 1050°C-140MPa, les courbes de fluage sont moins dispersées (Figure 4-3). L'allure des courbes révèle un domaine primaire relativement court (entre 5 et 10h) et abrupt (0,4 et 0,45%). La vitesse de déformation diminue ensuite fortement durant le stade secondaire. Aucune rupture prématurée n'a été constatée pour des temps de maintien inférieurs ou égaux à 240h. Aucune éprouvette n'a atteint le stade tertiaire (Figure 3-9). Les niveaux de déformation cumulée étant très semblables pour les différents temps de maintien ( $0,5\% < \epsilon_{viscoplastique} < 0,7\%$ ), nous ne présenterons pas de comparatifs de mesure dimensionnelle à « haute température » et à « température ambiante », comme nous l'avons fait pour la condition 950°C-240MPa.



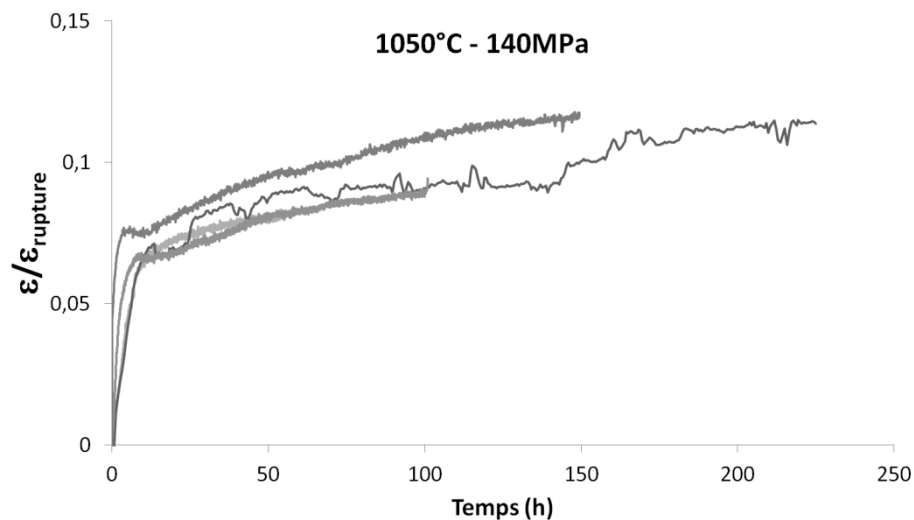


Figure 4-3 : Faisceau de courbes de fluage représentatives de la condition de vieillissement 1050°C-140MPa (Système revêtu d'un côté, nu de l'autre)

#### 1.1.b.ii) Evolutions microstructurales : la mise en radeaux

A 1050°C sous 140MPa, la microstructure  $\gamma/\gamma'$  est en conformation « radeaux » dans sa quasi-totalité dès 50h de fluage (Figure 4-4.a)). Seuls quelques précipités  $\gamma'$ , allongés perpendiculairement à la contrainte, subsistent. Les radeaux sont cependant relativement fins au bout de 50h et s'épaississent dans le temps (Figure 4-4.a) et Figure 4-4.b)). La mesure du nombre de radeaux par unité de longueur, parallèlement à l'axe de chargement pour les deux temps de vieillissement, indique que la distance entre deux radeaux est 10% plus importante après 240h de fluage comparativement à 50h. La fraction volumique de chacune des phases n'étant pas sensée évoluer, l'épaisseur des radeaux et des couloirs semble augmenter avec le temps. La ramification des radeaux après 240h de fluage est bien plus marquée qu'après 50h.

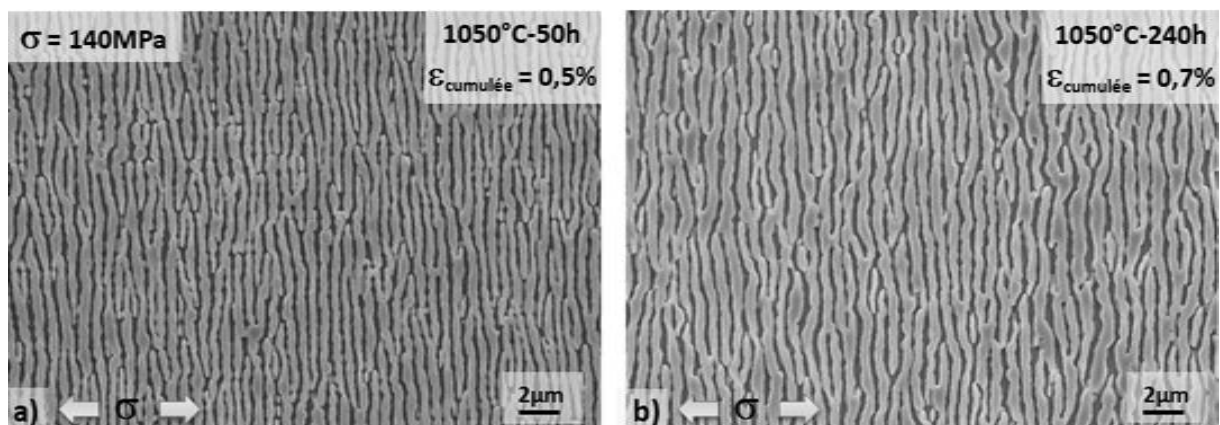


Figure 4-4 : Microstructure du substrat à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h- $\epsilon=0,5\%$ , b) 240h- $\epsilon=0,7\%$

## 1.1.b.iii ) Evolutions microstructurales : germination et croissance de phases TCP

Lors des vieillissements à 1050°C, nous avons constaté la présence de phases  $\mu$ -TCP de type  $A_7B_6$  (Co,Fe,Ni)<sub>7</sub>(Mo,W,Cr)<sub>6</sub>. La Figure 4-5 illustre la densité de  $\mu$ -TCP dans l'épaisseur d'une macro-éprouvette, leur répartition et leur taille pour un temps de vieillissement de 240h sous chargement mécanique. Ces phases  $\mu$ -TCP, de par leur caractère fragile, affectent significativement la tenue mécanique au-delà d'une certaine fraction surfacique [244, 325, 373]. Selon la composition chimique initiale du superalliage monocristallin, le MC2 présente des domaines d'occurrence pour la précipitation de phases TCP [217]. Le nez de précipitation de ces phases, identifié via l'exploitation du diagramme TTT des nuances sensibles à la formation des phases TCP, se situe à 1050°C [244].

Sur la Figure 4-5, la partie supérieure de la micrographie correspond au côté revêtu, et la partie inférieure au côté nu. Nous pouvons constater une proportion plus importante de TCP dans la région proche de l'interface revêtue, notamment pour les faibles temps de vieillissement. Ce phénomène peut s'expliquer du fait de l'enrichissement en chrome du substrat consécutif au processus d'interdiffusion. Cependant, ce constat est très dépendant de la nature du substrat sous-jacent et, en particulier, de la présence d'une dendrite en contact avec le revêtement. En conséquence, l'enrichissement en Cr du substrat ne constitue pas un critère suffisant. Le tungstène, le molybdène et le chrome ségrégés en cœur de dendrite constitue une source périodique importante d'éléments à prendre en compte lors de cette analyse. Une analyse chimique complémentaire en coupe TC-TL (plan (001)) aurait pu nous informer un peu plus à ce sujet.

Ces phases rhomboédriques se présentent sous la forme de plaquettes très élancées et sont en relation d'épitaxie avec la matrice qui les entoure. La croissance de ces plaquettes  $\mu$ -TCP, qui se fait majoritairement parallèlement aux plans  $\{111\}_{\gamma/\gamma'}$ , justifie l'orientation des plaquettes qui avoisine les +/- 45° de désorientation par rapport à l'axe de sollicitation sur une coupe selon le plan (100) (plan L-TC). La Figure 4-5 révèle principalement des orientations de -38 / +52° par rapport à l'axe de sollicitation, correspondant à +/-45° autour de [001] avec une désorientation cristalline d'environ 7° par rapport à la direction de sollicitation mécanique. Cependant, les précipités, croissant dans la même direction, ne sont pas rigoureusement parallèles. Cet écart angulaire, signe d'une réorientation cristalline locale sera abordé par la suite.

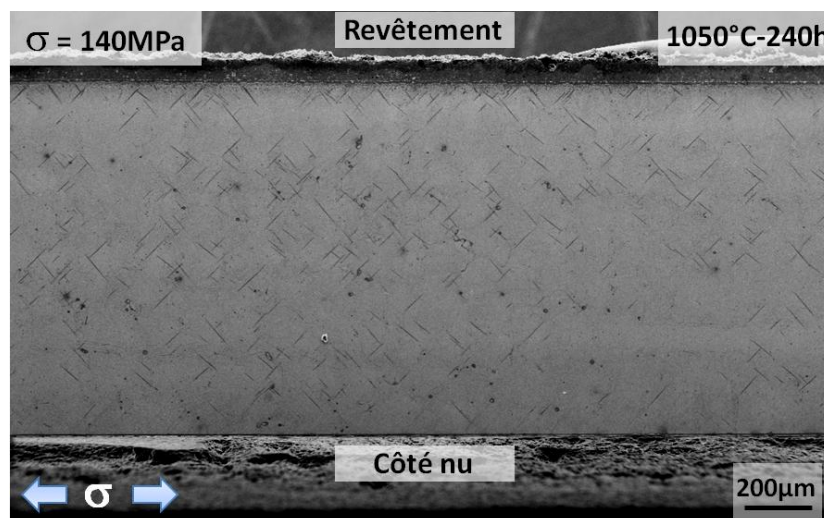


Figure 4-5 : Coupe transverse (Plan L-TC) d'une macro-éprouvette vieillie 240h à 1050°C sous 140MPa

La Figure 4-6 met en évidence l'évolution de la microstructure  $\mu$ -TCP au cours du temps dans un plan de coupe (100), i.e le plan L-TC.

Dans un premier temps, une analyse qualitative des images permet d'identifier certains aspects microstructuraux :

- Il existe une double population de précipités associant des plaquettes  $\mu$ -TCP et une précipitation fine de TCP globulaires [244].
- La densité de plaquettes  $\mu$ -TCP semble augmenter avec le temps et leur taille également.
- La forte densité de précipités globulaires au bout de 50h de maintien semble s'estomper au fur et à mesure du temps pour laisser place à la morphologie en plaquettes  $\mu$ -TCP. Ces précipités fins semblent réapparaître pour des temps plus longs.

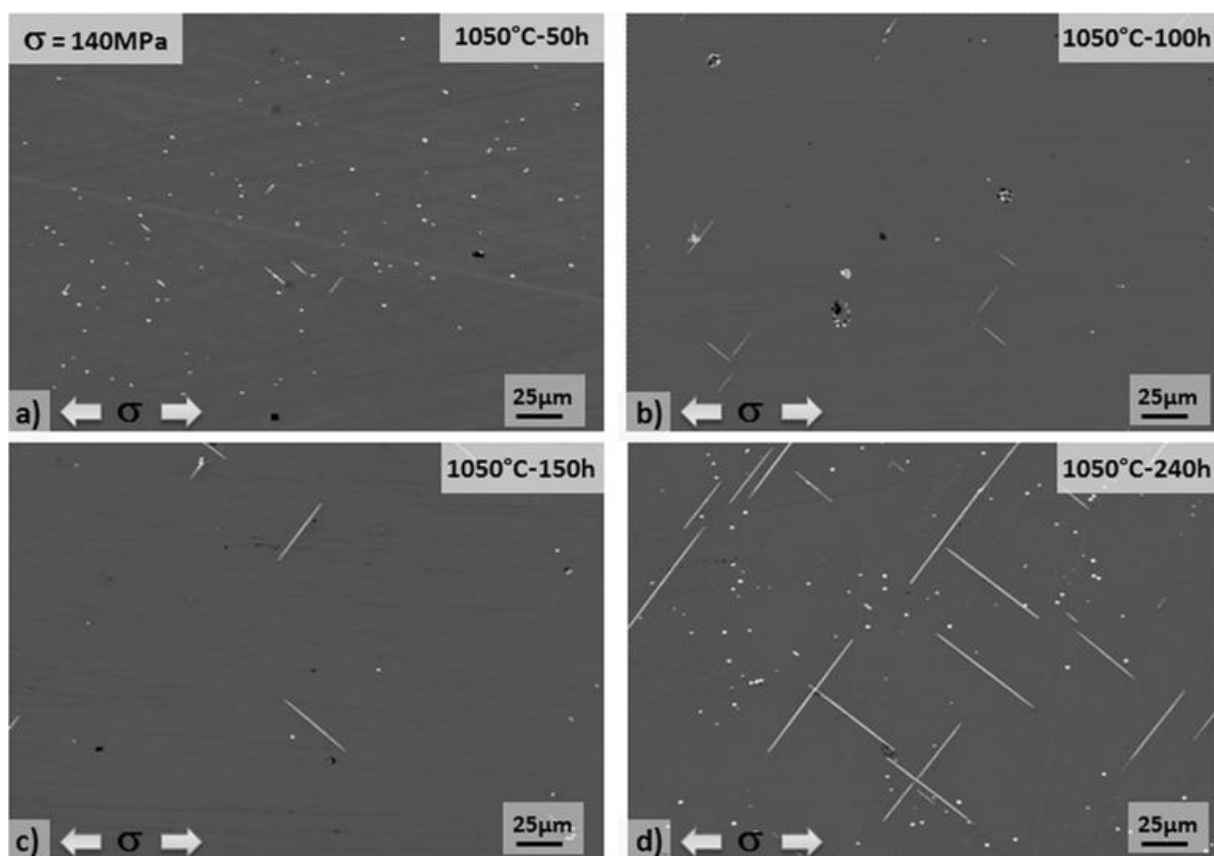


Figure 4-6 : Microstructure des phases  $\mu$ -TCP pour différents temps de maintien à 1050°C sous 140MPa (Plan L-TL) : a) 50h, b) 100h, c) 150h et d) 240h

Dans un deuxième temps, une analyse quantitative de ces précipités a été réalisée par analyses d'images. Ceci nous a permis de quantifier l'évolution dans le temps de la taille de ces phases, leur densité et leur orientation. La Figure 4-7 illustre la répartition de taille de phases  $\mu$ -TCP et  $M_6C$  pour différents temps de vieillissement. La taille de chaque phase est considérée via son diamètre de Feret. Les précipités globulaires correspondent aux précipités de petite taille ( $D_{feret} < 4 \mu m$ ). Ces précipités semblent disparaître progressivement puis grossir légèrement de 50 à 150h (Figure 4-7.a)). Néanmoins, la population de plaquettes

augmente dans le temps, aussi bien en densité qu'en taille (Figure 4-7.b)). Ces résultats traduisent l'occurrence d'un mécanisme de co-précipitation.

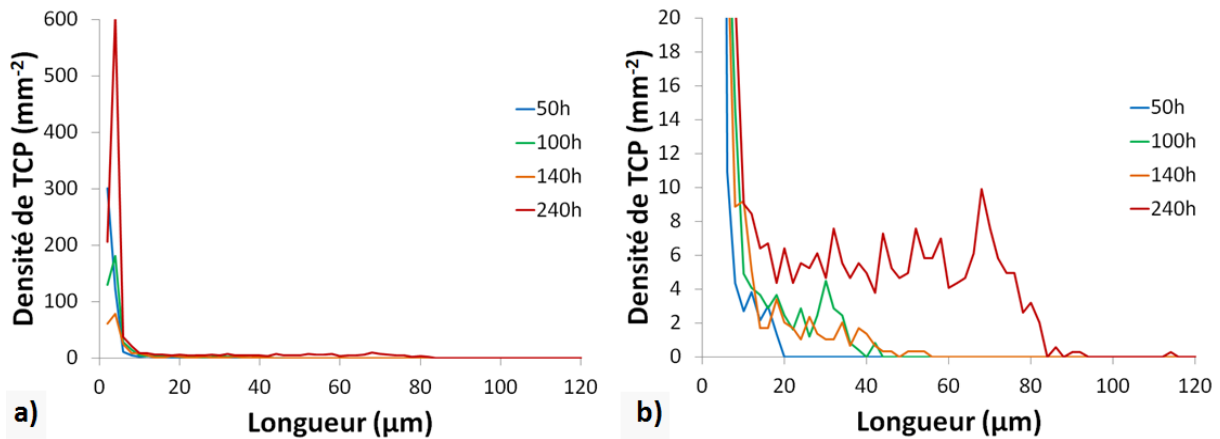


Figure 4-7 : Densité de phases  $\mu$ -TCP en fonction de leur taille (diamètre de Feret) pour différents temps de vieillissement sous contrainte (1050°C-140MPa)

Le Tableau 4-2 synthétise les résultats relatifs à la morphologie, l'occurrence et l'orientation des phases  $\mu$ -TCP en fonction du temps. Seule la population de plaquettes a été prise en compte pour l'établissement de ces statistiques. Les phases  $\mu$ -TCP ont été isolées des précipités globulaires fins via un seuil de circularité fixé à 0,15 (1 correspondant à un cercle parfait et 0 à une ligne droite de longueur infinie). La taille moyenne est biaisée par la germination/croissance en continue de nouvelles plaquettes. C'est pourquoi, il est important de mettre en regard l'évolution de la taille moyenne ( $\dot{D}_{feret}=0,17 \mu\text{m.h}^{-1}$ ) et de la taille maximale ( $\dot{D}_{feret}=0,50 \mu\text{m.h}^{-1}$ ). Considérés comme des défauts, du fait de leur caractère fragile, il est important de connaître la taille maximale de ces précipités. Ceci est un point clé à prendre en compte dans le choix de l'épaisseur d'une éprouvette ultramince. En effet, quel est l'impact du caractère traversant ou non d'une phase TCP dans l'épaisseur d'une éprouvette pour essais mécaniques ?

Tableau 4-2 : Résultats concernant la taille, la densité et l'orientation des précipités  $\mu$ -TCP.

Temps (h)		50h	100h	150h	240h
Taille (μm)	Moyenne	10,9	18,4	19,3	42,6
	Ecartype	3,6	9,6	11,7	21,9
	Min	5,1	4,4	4,8	4,4
	Max	17,9	41,7	52,9	113,3
Densité (mm-2)		18,3	49,9	43,6	213,2
Orientations principales (°)		51,7	52,1	52,3	52,4
		-39,5 (42%)	-38,3 (40%)	-38,4 (43%)	-38,4 (52%)

Précédemment, nous avons mentionné des désorientations entre phases  $\mu$ -TCP croissant dans la même direction (Figure 4-5 plan (100), plan TC-L). Du fait de la croissance en épitaxie de cette phase, on peut l'utiliser comme un repère cristallographique local. Ainsi, il est possible d'associer aux désorientations observées une réorientation locale de réseau cristallin autour des phases TCP. Ceci n'a pas été observé sur des matériaux ne présentant pas de phases  $\mu$ -TCP. L'incompatibilité de déformation autour de ce composite  $\mu$ /matrice  $\gamma/\gamma'$  génère un champ de contraintes locales perturbé, pour ainsi dire d'accumulation de contraintes. Le-Graverend a modélisé ce champ de contraintes autour d'un TCP et a pondéré l'effet de cette phase sur l'endommagement globale de l'alliage [179, 180]. De plus, les champs de contraintes locaux autour d'un TCP induisent un dipôle de concentration de contraintes pouvant mener à la rotation des TCP et du réseau  $\gamma/\gamma'$ . Cette accumulation de contrainte modélisée en statique peut se relaxer au cours du temps du fait d'une vitesse de fluage accrue avec la contrainte (exposant de la loi de Norton aux alentours de 10) ou peut participer à la réorientation de la phase  $\mu$ -TCP. L'analyse d'images dans le plan TL-L, ne permet pas de conclure à ce sujet.

#### 1.1.c) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa

A 1100°C-100MPa, hormis pour ce qui concerne les phases  $\mu$ -TCP qui ne semblent pas se développer dans ces conditions de vieillissement, les évolutions microstructurales sont très proches de celles rencontrées à 1050°C. C'est pourquoi nous ne détaillerons pas les évolutions microstructurales à cœur sous chargement mécanique.

Cependant, un autre constat, déjà connu dans la littérature a été réalisé. La ségrégation chimique accompagnant la croissance dendritique, toujours présente suite aux traitements thermiques standards, conduit à des morphologies et tailles de précipités différentes entre cœur de dendrite, bras secondaires et espaces interdendritiques, à l'état de réception comme sur les états vieillis [211]. Faute de temps, nous ne nous sommes pas intéressés à ces aspects sur la microstructure en radeaux. Pour ce qui concerne l'état de réception, nous avons remarqué de fortes différences microstructurales après un maintien d'une heure à 1100°C sans chargement mécanique. La Figure 4-8 témoigne des différences de taille de précipités dans une région dendritique et interdendritique pour un maintien d'une heure à 1100°C suivi d'une trempe à l'azote liquide. Ces microstructures sont caractéristiques de celles présentes durant le régime primaire d'un essai de fluage. En plus des différences de taille, la morphologie des précipités évolue d'une zone à une autre. Au cœur des dendrites, les précipités ont une forme cubique très régulière et les bords des précipités sont lisses (Figure 4-8.a)). Cette morphologie est très proche de l'état de réception R1/R2. Dans un espace interdendritique, la morphologie des précipités est plus affectée par le traitement thermique. Les précipités sont plus arrondis et les bords semblent plus dentelés (Figure 4-8.b)).

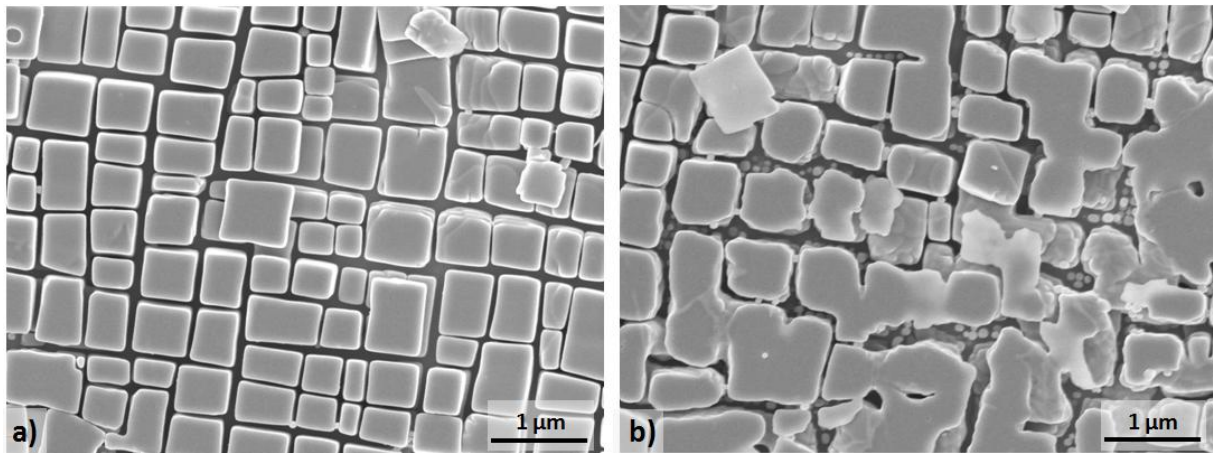


Figure 4-8 : Microstructure  $\gamma/\gamma'$  d'un MC2 vieilli 1100°C-1h : Micrographie MEB en électrons secondaires après attaque positive : a) Cœur de dendrite, b) Espace interdendritique

Suite à ces observations sur l'échantillon 1100°C-1h, nous avons réalisé une série d'images au MEB en grossissement  $\times 10000$  de manière à avoir une résolution suffisante pour bien distinguer les phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  par analyse d'image et réaliser une analyse statistiquement représentative sur une zone comprenant au moins 250 précipités. Les images ont été obtenues en électrons secondaires à l'aide d'un microscope électronique à balayage LEO435VP à 10kV avec un courant d'émission de 99pA. Ces 50 clichés ont été régulièrement espacés de manière à corrélérer la fraction volumique, la taille des précipités et la largeur de couloir en fonction de sa position sur le motif dendritique. Très peu de différences ont été constatées après analyse d'images pour la proportion surfacique  $\gamma'/\gamma$  entre dendrite ( $48,5 < f_{\gamma'}(\%), < 60,6$  et  $f_{\gamma'/\gamma}$  moy (%) = 53,5) et espace interdendritique ( $46,3 < f_{\gamma'}(\%), < 61,2$  et  $f_{\gamma'/\gamma}$  moy (%) = 53,4). Cependant, des écarts notables de taille des précipités et de largeurs de couloirs ont été constatés (Figure 4-9). Les tailles de précipités ( $e$ ) et les couloirs ( $w$ ) sont plus larges dans les espaces interdendritiques ( $320,4 < e_{\gamma'}(\text{nm}) < 382,7$  et  $e_{\gamma'}$  moy (nm) = 346,0) qu'en cœur de dendrite ( $310,1 < e_{\gamma'}(\text{nm}) < 335,9$  et  $e_{\gamma'}$  moy (nm) = 321,2).

Ce niveau d'hétérogénéité doit également être pris en compte lors de la réalisation des éprouvettes ultraminces.

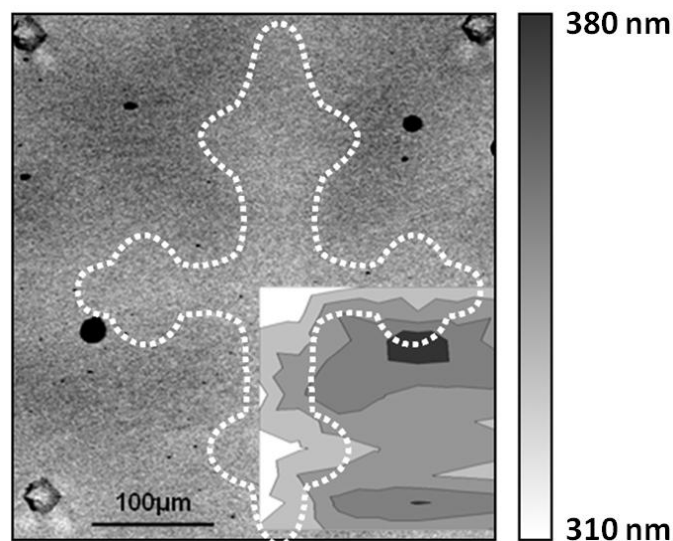


Figure 4-9 : Répartition de la taille des précipités  $\gamma'$  à l'échelle dendritique après vieillissement (1100°C-1h sans contrainte : Plan TL-TC)

## 1.2. Evolution microstructurale en surface

A haute température (>950°C) et sous atmosphère oxydante, les superalliages monocristallins sont aluminifères non exclusif [37, 420]. De ce fait, une couche d'alumine protectrice, mais aussi d'autres oxydes à croissance rapide participent à la formation de la couche d'oxyde. La contribution majeure est tout de même la formation de l'alumine  $\alpha$ , qui induit un appauvrissement en aluminium proche de la surface du superalliage. Remarquons que la formation d'une phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  entraîne également l'appauvrissement en Al du substrat. En dessous d'une certaine teneur en aluminium, qui dépend de la température considérée, la phase  $\gamma'$  n'est plus stable à haute température. Ceci amène donc à la formation d'une zone de déplétion en phase  $\gamma'$ , soit un domaine monophasé  $\gamma$ . L'objet de notre étude n'est pas de caractériser le gradient de propriétés mécaniques lié à l'oxydation d'un superalliage nu mais nous devons éviter ou prendre en compte ce phénomène lors de la caractérisation mécanique d'éprouvettes minces.

### 1.2.a) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa

A 950°C, la croissance de la zone de déplétion liée à l'oxydation est relativement faible (3 à 5 rangées de précipités  $\gamma'$  (Figure 4-10)). Les macro-éprouvettes ont été sablées côté revêtement mais uniquement rectifiées côté MC2-nu. Les contraintes résiduelles sont ainsi plus faibles que pour le sablage. C'est pourquoi, une zone perturbée (zone coalescée parallèle à la surface) apparaît sur une profondeur d'environ 15  $\mu\text{m}$  (20  $\mu\text{m}$  environ proche de l'interface substrat-revêtement). Cette zone est encore présente après 41h de vieillissement thermomécanique à 950°C-240MPa (Figure 4-10.a)), c'est-à-dire pour une durée ne permettant pas la coalescence et mise en radeaux généralisée dans le substrat. Pour des temps de vieillissement plus longs, l'épaisseur de cette zone perturbée diminue et les précipités initialement parallèles à l'interface, que l'on appellera « radeaux horizontaux », tendent à se réorienter perpendiculairement au chargement appliqué. Cette zone affectée semble être consommée par le front de transformation affectant le substrat du fait de la contrainte imposée. De plus, nous pouvons constater la présence d'un autre type de transformation non sans importance, il s'agit d'un début de croissance cellulaire. Dans le cas de notre système, cette croissance est assez lente. La croissance d'une cellule avoisine la centaine d'heure voire plus à 950°C (Figure 4-10.c)). Elle est certainement intimement liée à l'état de contrainte résiduel induit par l'étape de rectification (ou de sablage).



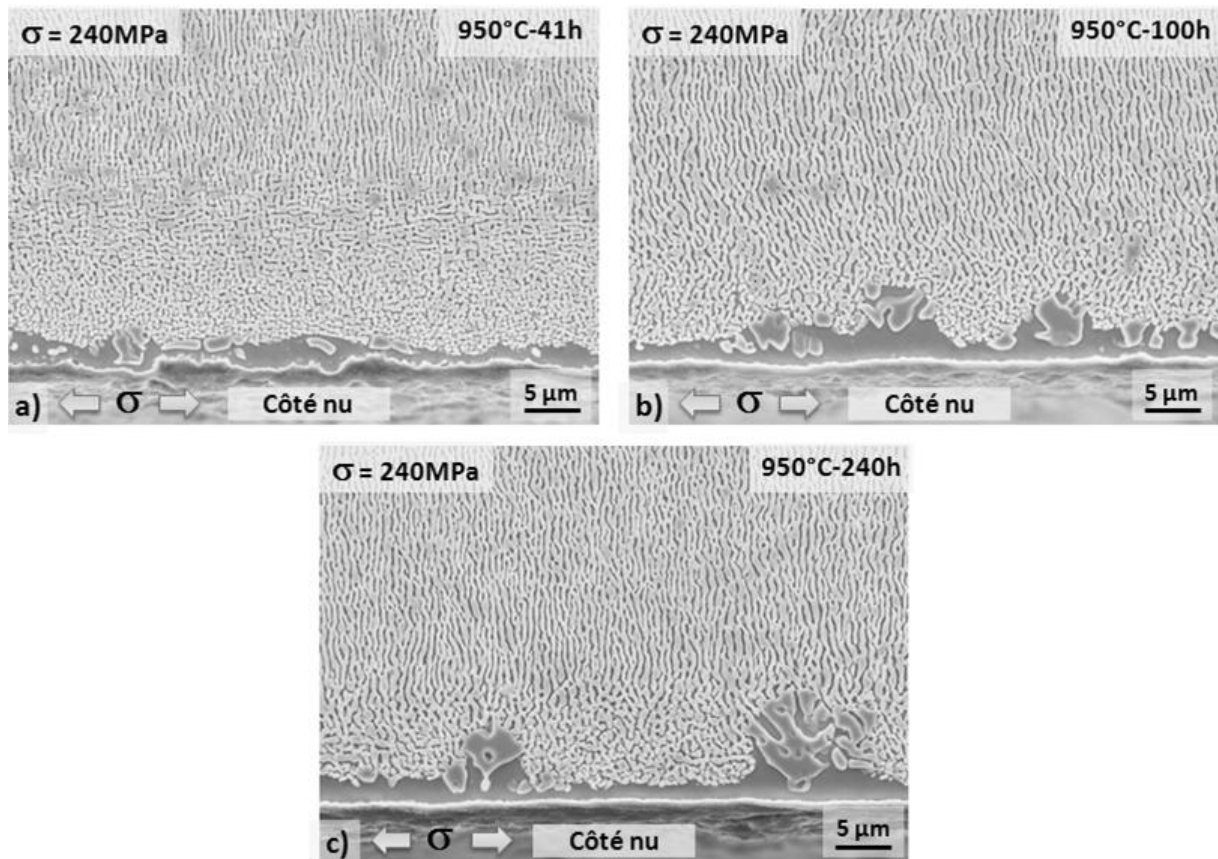


Figure 4-10 : Microstructure du substrat affecté par l'oxydation avec chargement mécanique (Plan L-TC) : a) 950°C-41h, b) 950°C-100h, c) 950°C-240h.

#### 1.2.b) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa et 1100°C-100MPa

L'évolution microstructurale de la zone de déplétion est très similaire pour les vieillissements à 1050°C et 1100°C (Figure 4-11). A ces températures, seules les cinétiques de croissance diffèrent. L'épaisseur de zone affectée est ainsi plus faible à 1050°C qu'à 1100°C à temps de vieillissement égal. Les Figure 4-11.a) et Figure 4-11.b) ne représentent pas le même temps de maintien. Néanmoins la zone affectée à 1100°C (140h) est trois fois plus importante qu'à 1050°C (100h). En prenant en compte la croissance parabolique de cette zone, nous estimons une cinétique 2,5 fois plus élevée à 1100°C comparativement à celle relative à un maintien à 1050°C. Outre l'épaisseur de cette zone de déplétion, nous avons noté une précipitation secondaire, liée au refroidissement, dessinant des grains (Figure 4-11.b)). Une recristallisation cellulaire plus marquée à ces températures dans cette zone de déplétion, liée à l'état de contraintes résiduelles provoqué par l'usinage (rectification), est suggérée. La microstructure initialement coalescée, parallèlement à la surface du substrat, a entièrement disparue dès 50h de vieillissement. Ce constat confirme la consommation de la microstructure coalescée de type P par celle de type N induite par le chargement mécanique.



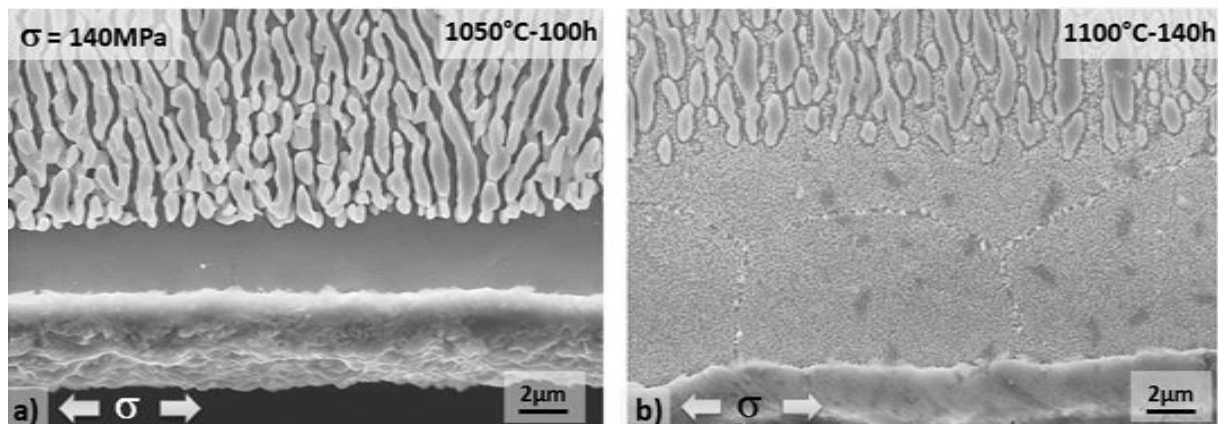


Figure 4-11 : Microstructure du substrat affecté par l'oxydation avec chargement mécanique (Plan L-TC) : a) 1050°C-100h, b) 1100°C-140h

### 1.2.c) Cinétique de croissance de la zone de déplétion

L'analyse d'images est un moyen permettant de quantifier sur différents clichés l'épaisseur moyenne de la zone de déplétion. En effet, mesurer la surface de la zone de déplétion et la diviser par la largeur du cliché permet d'obtenir l'épaisseur moyenne de cette zone pour chaque image. Nous avons effectué ces analyses pour les trois températures afin d'estimer les constantes paraboliques apparentes correspondant à la progression de la concentration seuil en aluminium pour l'équilibre  $\gamma + \gamma' \rightarrow \gamma$  (Figure 4-12). A 950°C, nous ne prenons pas en compte la croissance cellulaire dans cette zone affectée.

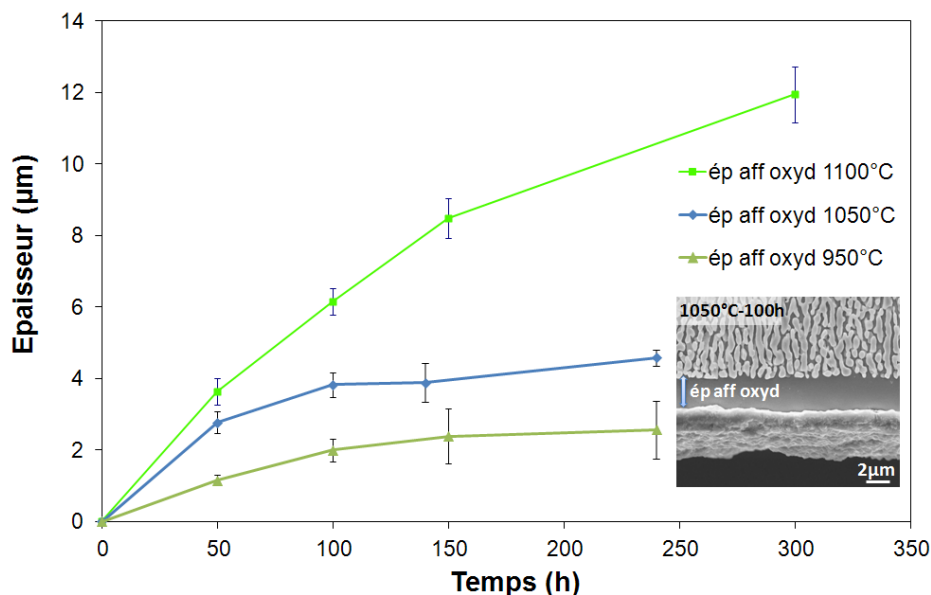


Figure 4-12 : Evolution de l'épaisseur de la zone de déplétion en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement dans l'air du laboratoire.

Les constantes paraboliques apparentes ( $\text{ép}_{aff\ oxyd}^2(t) = k_{app}.t$ ) pour 950°C, 1050°C et 1100°C sont respectivement  $3,2.10^{-2} \mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ ,  $11.10^{-2} \mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$  et  $44.10^{-2} \mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ . Nous nous sommes servi des résultats de Dryepondt [1] de manière à déterminer une loi parabolique à 1050°C pour le MC2 et à la comparer à celle déterminée dans notre étude. A l'instant  $t=0$ , Dryepondt a constaté une zone de déplétion de 5  $\mu\text{m}$  due aux traitements thermiques R1-R2. En prenant en compte cette épaisseur initiale  $\text{ép}_{aff\ oxyd}^2(t) -$

$\dot{e}p_{aff\ oxyd}^2(0) = k_{app} \cdot t$ , nous retrouvons une constante parabolique de  $14.10^{-2} \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ , très comparable à celle que nous avons trouvée.

La croissance de la zone de déplétion en précipité  $\gamma'$ , fruit de la formation d'une couche d'oxyde externe plus riche en aluminium que le substrat, peut s'écrire en fonction du temps et de la température selon la relation suivante :

$$\dot{e}p_{aff\ oxyd}^2(t) = k \cdot t = k_o e^{-Q/RT} \cdot t$$

Nous avons calculé les coefficients  $k_o$  ( $0,60 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $Q$  ( $229.10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). D'un point de vue mécanique, l'oxydation des éprouvettes de type « paroi mince » donne lieu à une rupture prématurée et à une vitesse de fluage secondaire plus importante comparativement à un essai sur éprouvette massive. De ce fait, il est possible d'estimer le dommage mécanique induit par l'oxydation en calculant une contrainte effective correspondant aux constantes d'essais obtenues sur éprouvettes de type paroi mince [421]. En poursuivant cette approche, le calcul de la contrainte effective permet de déduire une réduction de section d'éprouvette pour chaque essai et ainsi d'accéder à une épaisseur d'éprouvette affectée mécaniquement par l'oxydation. Cette approche a également été employée lors de la thèse de Dryepondt [1]. On peut identifier l'impact de l'oxydation à haute température sur la réponse en fluage du MC2 nu selon une loi parabolique de type  $\dot{e}p_{oxyd\ fluage}^2(t) = k \cdot t = k_o e^{-Q/RT} \cdot t$ . Le coefficient  $k_o$  est de deux ordres de grandeur plus grand que l'évolution de la zone affectée. Autrement dit, l'impact de l'oxydation sur la réponse mécanique (en fluage) est 10 fois plus important que l'épaisseur visible de microstructure affectée par l'oxydation. Ce résultat semble montrer que la dissolution des précipités  $\gamma'$  ne suffit pas à expliquer l'effet de l'oxydation sur le fluage du superalliage nu, comme l'a constaté Dryepondt [1]. En effet, la genèse de lacunes induites par l'oxydation cationique et leur injection dans le métal peuvent permettre la montée des dislocations lors des mécanismes de déformation et ainsi une vitesse de déformation viscoplastique plus élevée.

### Synthèse

*La caractérisation du substrat a permis de mettre en avant différentes évolutions microstructurales aussi bien à cœur qu'en surface. La mise en radeaux opère à cœur et le pompage de l'aluminium lors de l'oxydation engendre une zone de déplétion monophasée  $\gamma$  en surface. Du fait des contraintes induites lors de l'usinage, une microstructure  $\gamma/\gamma'$  en radeaux parallèles à la surface est observée en surface à l'état de réception.*

*Il nous semble important de garder en mémoire les points suivants pour la compréhension de la suite de ce chapitre :*

*A 950°C, la mise en radeaux de type N n'est pas complète à cœur au bout de 41h. C'est la raison pour laquelle une zone perturbée  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P est toujours présente en surface pour cette condition de vieillissement. Pour des temps d'exposition plus long, la mise en radeaux de type N est totale et la microstructure initialement de type P en surface prend des orientations intermédiaires et l'épaisseur de cette zone semble diminuer au cours du temps.*

*Une croissance cellulaire a été constatée au niveau de la zone affectée par l'oxydation du fait des contraintes résiduelles liées à l'usinage.*

*La mise en radeaux et la microstructure de la zone de déplétion à 1050°C et à 1100°C sont très similaires.*

*Les cinétiques de croissance de la zone affectée par l'oxydation sont quantifiées de manière à estimer leurs conséquences sur la réponse mécanique de micro-éprouvettes.*

*A 1050°C, nous avons constaté la présence de phases  $\mu$ -TCP pouvant atteindre 100  $\mu\text{m}$  de long au bout de 240h. Nous avons quantifié l'évolution de leur taille en fonction du temps de maintien pour statuer sur l'épaisseur optimale des micro-éprouvettes à étudier (TCP traversant ou non).*

*A 1100°C, nous avons constaté une différence de morphologie et de taille de précipités  $\gamma'$  entre une région dendritique et interdendritique pour un maintien d'une heure, sans contrainte imposée. Ceci amène à envisager une différence de comportement mécanique entre dendrites et espaces interdendritiques. Les mécanismes de déformation contrôlant le comportement du matériau vieilli sont supposés différents entre 1050°C (rôle des phases TCP) et 1100°C (hétérogénéité de comportement dendrite/interdendrite).*

## 2. Le revêtement : le NiCoCrAlYTaNi

Le revêtement a pour vocation de protéger le substrat des agressions environnementales (oxydation à haute température mais également corrosion à plus basse température). Dans la gamme de température considérée, le revêtement développe une couche d'alumine. L'oxydation sélective de l'aluminium induit la formation d'un profil de concentration croissant de la surface du revêtement vers le substrat. Cependant, comme nous l'avons précédemment mentionné, le revêtement et le substrat n'ont pas la même composition chimique de sorte que les éléments d'alliage constitutifs des deux matériaux interdiffusent. Un deuxième flux de matière est donc à prendre en considération. Ces deux fronts de diffusion planaire engendrent différentes strates de microstructure.

### 2.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures

Afin de déterminer la microstructure « initiale » du revêtement à haute température, nous avons réalisé de courts maintiens d'une heure à 950°C, 1050°C et 1100°C sous air de laboratoire, sans chargement mécanique appliqué. Les différentes microstructures obtenues sont présentées sur la Figure 4-13 et sont comparées à celle correspondant à l'état de réception (E.R.), détaillée dans le chapitre 3 (Partie 1.4.b)). A 950°C, la microstructure du revêtement est très similaire à celle observée dans l'état de réception (Figure 4-13.a) et Figure 4-13.b)). La microstructure est majoritairement  $\beta/\gamma/\gamma'$  avec une fine dispersion de carbures (Ta,Ti)C. Des précipités de phase  $\alpha$ -chrome, accolés aux phases  $\beta$  et  $\gamma$ , sont également présents. L'occurrence de cette phase peut être liée à la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \gamma + \gamma' + \alpha$ , le chrome étant peu soluble dans la phase  $\gamma'$ . De plus, la solubilité du chrome est relativement faible dans la phase  $\beta$ . Le chrome peut ainsi être rejeté par la phase  $\beta$  et former des précipités  $\alpha$ -chrome juxtaposés à la phase  $\beta$ . A cette température, la forte proportion de la phase  $\beta$  en surface est encore notable car à cette température la cinétique de croissance de l'alumine est lente. Sur la Figure 4-13.b), nous pouvons noter des débris de grains et une porosité accrue en extrême surface. A cet endommagement peut être associé un abattement des propriétés mécaniques de cette zone. Cette perte de cohésion en extrême surface est également observable sur les Figure 4-13.c) et d), correspondant respectivement aux microstructures stabilisées à 1050°C et 1100°C. La forte rugosité est probablement la marque d'un arrachement de particules de CrAlYTaNi lors du polissage. A ces deux températures, la microstructure associée est  $\beta/\gamma/\alpha$ -chrome avec une dispersion de précipités (Ta,Ti)C plus grossière. La disparition de la phase  $\gamma'$  a déjà été mentionnée par Raffaitin [193] pour de faibles temps d'exposition à 1050°C et à 1100°C. Ceci s'explique par la diminution du domaine de stabilité de cette phase à plus haute température, contrairement aux phases  $\beta$  et  $\gamma$  [422]. La proportion surfacique de phase  $\beta$  semble plus faible à 1100°C, comparativement à 1050°C et 950°C. Les coupes isothermes du diagramme ternaire Ni-Cr-Al de Taylor et Floyd montrent une expansion plus importante du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  comparativement à  $\beta$ . Ceci peut expliquer le constat précédent. La faible proportion de phase  $\beta$  observée en extrême surface sur la Figure 4-13.d), nous évoque un effet de l'oxydation, même pour un temps d'exposition court à haute température. Hormis la présence de la phase  $\alpha$ -chrome et de (Ta, Ti)C, les microstructures 950°C-1h et 1100°C-1h sont en accord avec le diagramme d'occurrence des phases établi par Raffaitin [193]. La microstructure du revêtement à 1050°C-1h est biphasée  $\beta/\gamma$  alors que le diagramme d'occurrence prévoit  $\beta/\gamma/\gamma'$  mais à proximité du diagramme  $\beta/\gamma$  en prolongeant les frontières des domaines identifiées par Raffaitin. Ceci peut être lié à

la composition chimique du dépôt qui peut, tout en respectant les spécifications relativement tolérantes, évoluer d'un dépôt à un autre.

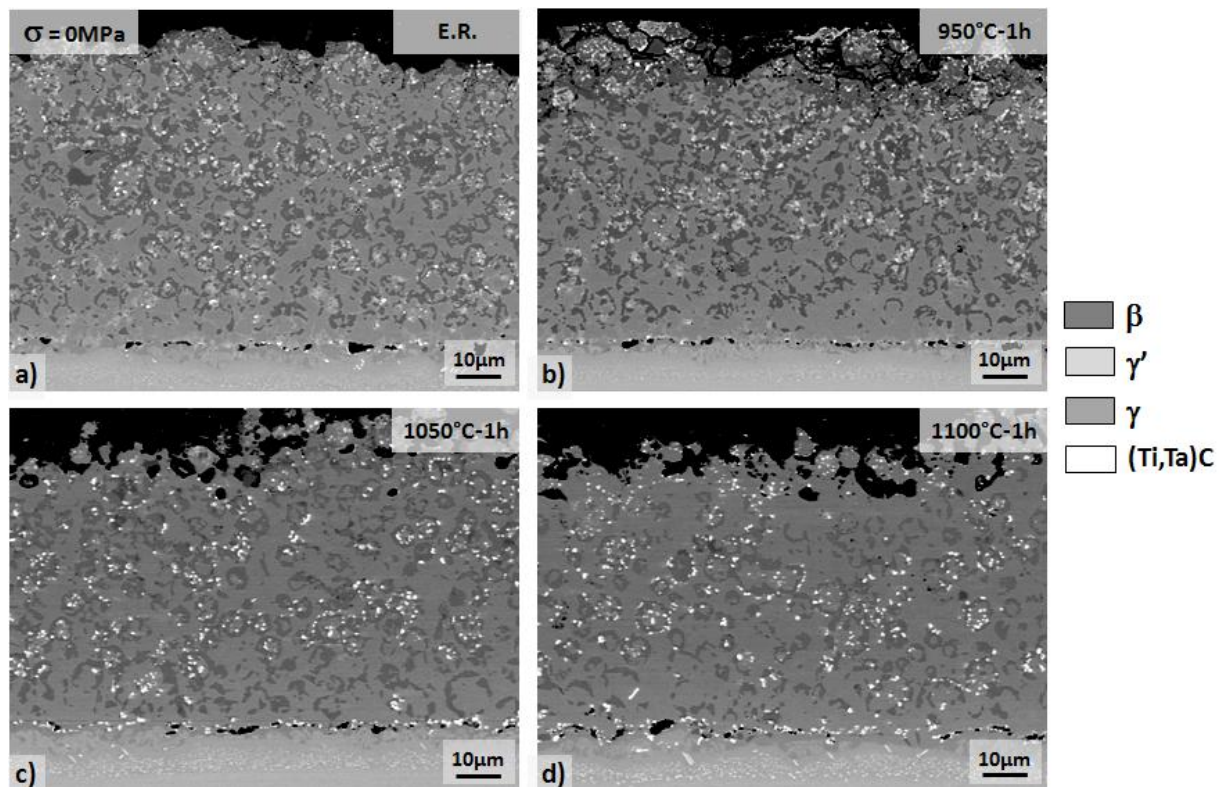


Figure 4-13: Microstructure du revêtement sans chargement mécanique (Plan L-TC) :  
a) Etat de réception, b) 950°C-1h, c) 1050°C-1h, d) 1100°C-1h

## 2.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique

### 2.2.a) Vieillessement sous contrainte : 950°C-240MPa

#### 2.2.a.i) Evolutions microstructurales

Rappelons tout d'abord que la microstructure stabilisée thermodynamiquement à 950°C est triphasée  $\beta/\gamma/\gamma'$ . Du fait des deux fronts de diffusion (oxydation et interdiffusion) la microstructure va évoluer mais reste tout de même  $\beta/\gamma/\gamma'$  pour des maintiens de 240h (Figure 4-14). Ce premier résultat est en accord avec les observations de Raffaitin. Nous notons toujours à cette température la présence de précipités de phase  $\alpha$ -chrome. Les deux fronts de diffusion génèrent un gradient de microstructure qui peut être divisé en trois domaines de microstructures homogènes. Un domaine  $\beta/\gamma/\gamma'$  à cœur entouré de deux domaines  $\gamma/\gamma'$ . Les frontières de ces domaines suivent l'ondulation de la surface ou de l'interface. Cette observation illustre l'aspect unidirectionnel du processus de diffusion responsable de l'évolution des microstructures. Le domaine triphasé  $\beta/\gamma/\gamma'$  est un témoin de durée de vie résiduelle du revêtement. Il peut être utilisé pour le dimensionnement d'un revêtement de type MCrAlY. Après 240h à 950°C, le revêtement est donc toujours le siège de flux de matière liés à l'oxydation et à l'interdiffusion. La forte rugosité de surface ou encore la décohésion des grains de surface occulte la présence d'un bandeau monophasé  $\gamma$  observé par Raffaitin en extrême surface.

Il apparaît clairement que les zones  $\gamma/\gamma'$ , témoins du niveau de consommation du réservoir d'aluminium s'étendent en fonction du temps de maintien. De plus, la fraction surfacique de phase  $\gamma'$  est plus importante dans le domaine  $\gamma/\gamma'$  que dans le domaine  $\beta/\gamma/\gamma'$  qui, quant à lui, s'enrichit en phase  $\gamma'$  au détriment de la phase  $\beta$  au cours du temps. Nous pouvons également constater une forte diminution de précipités (Ti,Ta)C au bout de 41h et une totale disparition à partir de 50h. Ceci peut s'expliquer par le fait que le titane et le tantale sont nettement plus solubles dans la phase  $\gamma'$  que dans la phase  $\beta$ .

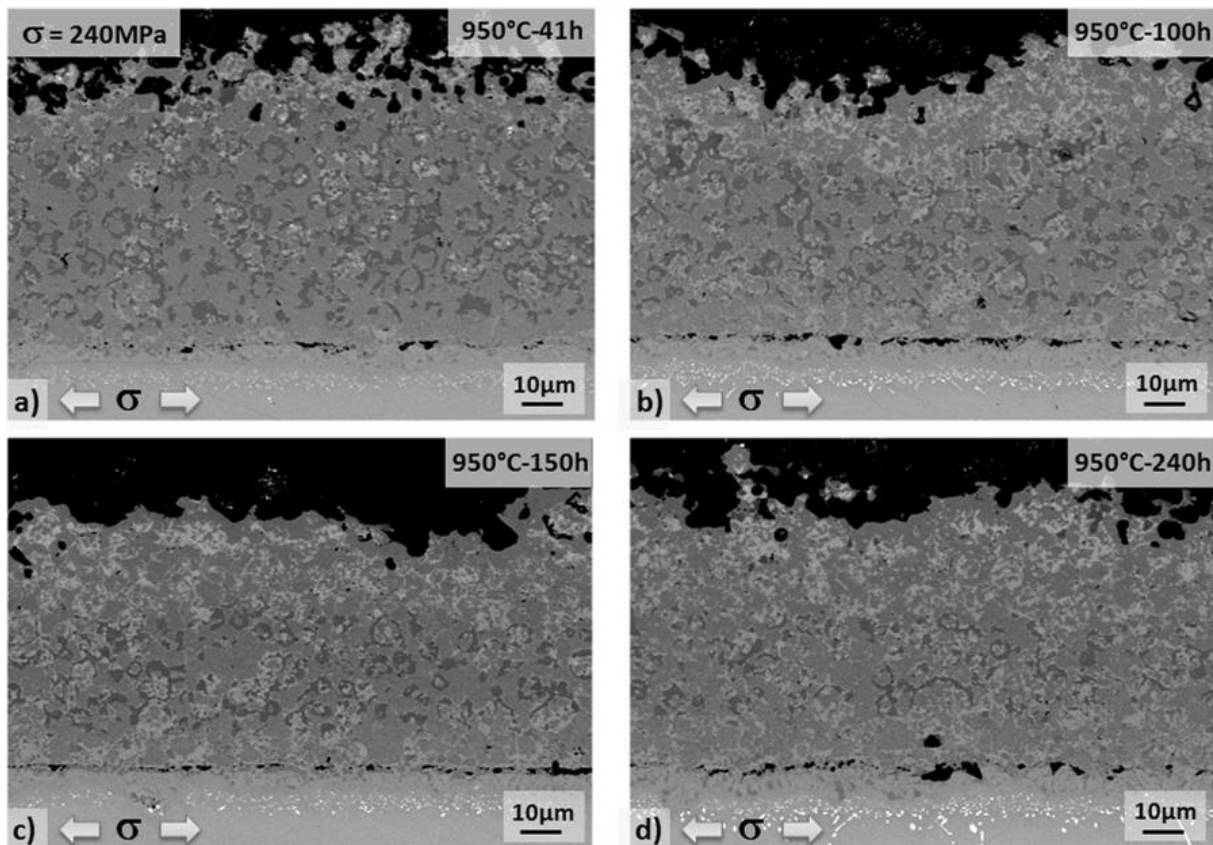


Figure 4-14 : Microstructure du revêtement à 950°C-240MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 41h, b) 100h, c) 150h, d) 240h

#### 2.2.a.ii ) Cinétique d'évolution du gradient de microstructure

Hormis l'emploi de peintures thermosensibles, il est très délicat d'instrumenter une aube de turbines de manière à estimer son histoire thermique. De plus, les tests avec des peintures thermosensibles ne permettent de savoir que si, localement, la température a dépassé ou non la température de virage de couleur. Il est ainsi nécessaire de multiplier les essais et les peintures de façon à dessiner le champ thermique d'un profil d'aube. Une autre technique réside dans l'identification de phases présentes dans le revêtement ou encore au sein même du substrat. Raffaitin a fourni un outil de mesure utile via le diagramme d'occurrence de phases établi durant sa thèse. Ce diagramme a été complété par Turbomeca-Safran et permet d'estimer une température équivalente relativement précise au vu de la microstructure présente sur la hauteur totale du revêtement. Ce diagramme d'occurrence permet également de définir les couples temps/températures conduisant à un épuisement du réservoir en aluminium et donc à une durée de vie résiduelle du revêtement pour une épaisseur donnée de revêtement. Mesurer les épaisseurs des différentes strates



constitutives du gradient de microstructures permettrait à la fois d'améliorer cette méthode et d'accéder à une estimation plus précise de l'histoire thermique en se servant de la microstructure comme « thermomètre » métallurgique.

La délimitation des 3 zones a été effectuée manuellement sur 10 clichés MEB par temps de maintien et par température. Ces clichés ont été obtenus en électrons rétrodiffusés avec des conditions d'observation identiques (distance de travail, tension d'accélération, courant de sonde et grandissement). La délimitation des phases a été réalisée selon le même protocole. La zone affectée par l'oxydation est la zone contenue entre la surface extérieure et le chemin reliant le sommet des phases  $\beta$  supérieures. La position de cette frontière correspond à l'intersection entre le produit de solubilité de l'aluminium dans la phase  $\beta$  et son profil de concentration lié à l'oxydation. La zone affectée par l'interdiffusion est celle comprise entre l'interface initiale revêtement/substrat (repérée par la présence d'alumine de sablage) et le chemin reliant les parties basses de la dernière rangée de phase  $\beta$ .

La Figure 4-15 rassemble les résultats de ces analyses d'images pour les différents vieillissements à 950°C. La croissance de la couche affectée par l'oxydation suit une loi approximativement parabolique, cohérente avec la cinétique de croissance de la couche d'alumine, du type  $\text{ép}_{\gamma/\gamma'}^{\text{aff oxyd}}(t) = k'_p \cdot t$  avec  $k'_p = 5,9 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . La couche affectée par l'interdiffusion croît de manière linéaire selon une loi  $\text{ép}_{\gamma/\gamma'}^{\text{aff interdiff}}(t) = \text{ép}_{R1/R2} + k'_l \cdot t$ , avec  $\text{ép}_{R1/R2} = 6 \mu\text{m}$  et  $k'_l = 3,24 \cdot 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ .  $\text{ép}_{R1/R2}$  a été fixée à 6  $\mu\text{m}$  car nous l'avons mesurée sur différentes éprouvettes à l'état de réception. La présence de cette zone à l'état de réception est principalement due au traitement thermique R1 : 1080°C-6h. La diminution de l'épaisseur du domaine  $\beta/\gamma/\gamma'$  est tributaire de l'épaisseur initiale de revêtement. Elle résulte de la progression des deux domaines qui l'entourent.

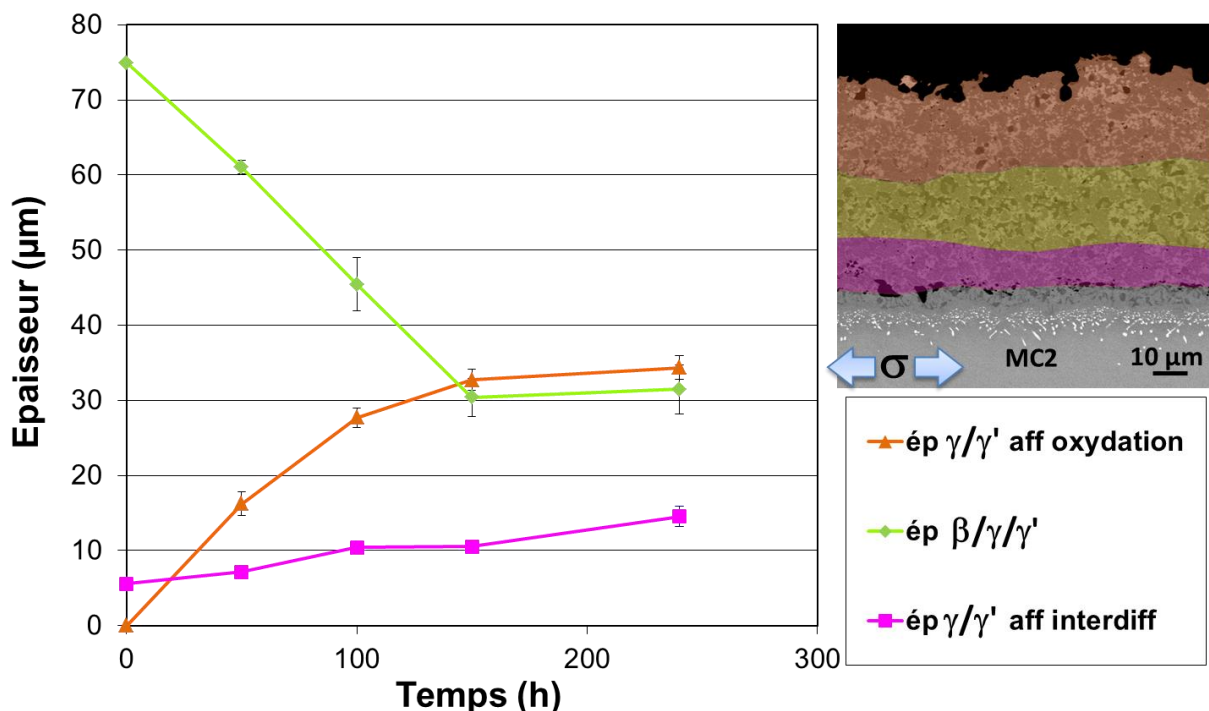


Figure 4-15 : Evolution des épaisseurs des strates de microstructures homogènes dans un revêtement NiCoCrAlYTa suite à au vieillissement du système complet à 950°C sous 240MPa

2.2.a.iii ) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante

En utilisant d'une part, les cinétiques de croissance des zones affectées par l'oxydation et par l'interdiffusion et d'autre part, en fixant comme critère de fin de vie la disparition de la phase  $\beta$ , on estime la durée de vie de ce revêtement à 428h à 950°C pour un revêtement de 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'oxydation contribue à hauteur de 70% dans cette dégradation. Raffaitin estime, quant à lui, cette fin de vie à 2000h pour un revêtement de même épaisseur et la même température. Il a observé et analysé la microstructure d'un revêtement après un maintien de 900h à 950°C. Les tailles approximatives des trois domaines de la surface vers l'interface revêtement/substrat sont respectivement estimées à 30  $\mu\text{m}$ , 24  $\mu\text{m}$  et 17  $\mu\text{m}$ . L'utilisation des cinétiques identifiées dans notre étude permet de calculer le temps de maintien pour obtenir une telle distribution d'épaisseurs. Il est de 153h pour la couche affectée par l'oxydation, 340h pour la zone affectée par l'interdiffusion et 202h pour la zone triphasée. La cinétique de dégradation du revêtement de cette étude est visiblement plus rapide que celle observée dans l'étude de Raffaitin.

La question de l'origine d'une telle différence se pose. Est-ce le fruit d'un écart de composition chimique entre les deux revêtements? Le chargement mécanique peut il avoir un tel effet accélérateur sur les cinétiques de diffusion et de transformation de phases ? Le procédé de dépôt ou la qualité de la poudre pourrait elle expliquer un tel écart ? L'état de surface des échantillons et ainsi la surface d'échange pour l'oxydation est elle comparable entre les deux études ?

Les compositions chimiques des deux revêtements sont décrites dans le Tableau 4-3. Le signe  $\uparrow$  indique que notre revêtement est plus riche en cet élément. Inversement, le signe  $\downarrow$  indique que notre revêtement est moins riche en cet élément. Al et Ni sont  $\beta$ -gènes et ont respectivement des teneurs comparables et supérieures. Ces éléments ne permettent pas d'expliquer l'augmentation de la cinétique dégradation de notre revêtement.

**Tableau 4-3 : Comparaison des compositions chimiques du revêtement de notre étude à celui de Raffaitin**

Eléments	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
Tendance	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	=	$\uparrow$	=
$\Delta x_i$ (% at.)	+3,4	-3,6	-0,5	+0,1	+0.6	0

Des maintiens en température sans chargement mécanique appliqué ont été réalisés dans le but d'évaluer l'effet de la contrainte ou de la déformation sur les cinétiques d'évolution des domaines. Différents temps de maintien (50h, 100h, 150h et 240h) ont été imposés. Les maintiens sont suivis d'une trempe à l'azote liquide de manière à figer la microstructure. La Figure 4-16 révèle la microstructure du revêtement après un maintien sous air à 950°C pendant 240h sans chargement mécanique. Cette microstructure est très proche de celle obtenue avec chargement mécanique pour le même temps de maintien, aussi bien en taille de domaines qu'en occurrence de phases. Il ne semble donc pas y avoir un effet du chargement mécanique sur l'épaisseur de la zone affectée par l'oxydation et l'interdiffusion.



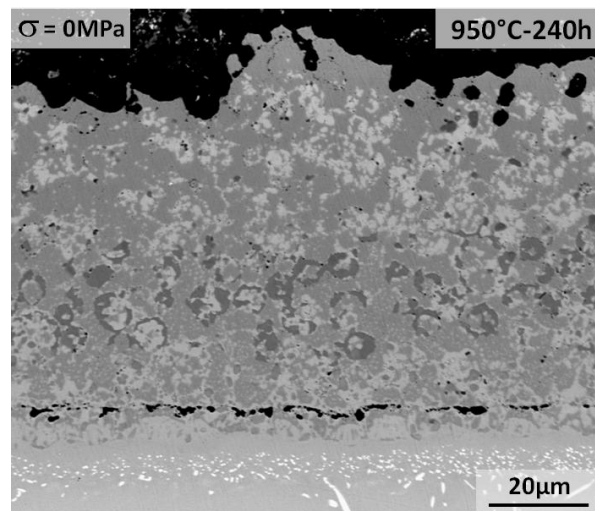


Figure 4-16 : Microstructure du revêtement après un maintien sans contrainte à 950°C durant 240h

L'analyse d'images représentatives des différents états de vieillissement a permis d'identifier les cinétiques d'évolution des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion. Le résultat de ces analyses est présenté sur la Figure 4-17.

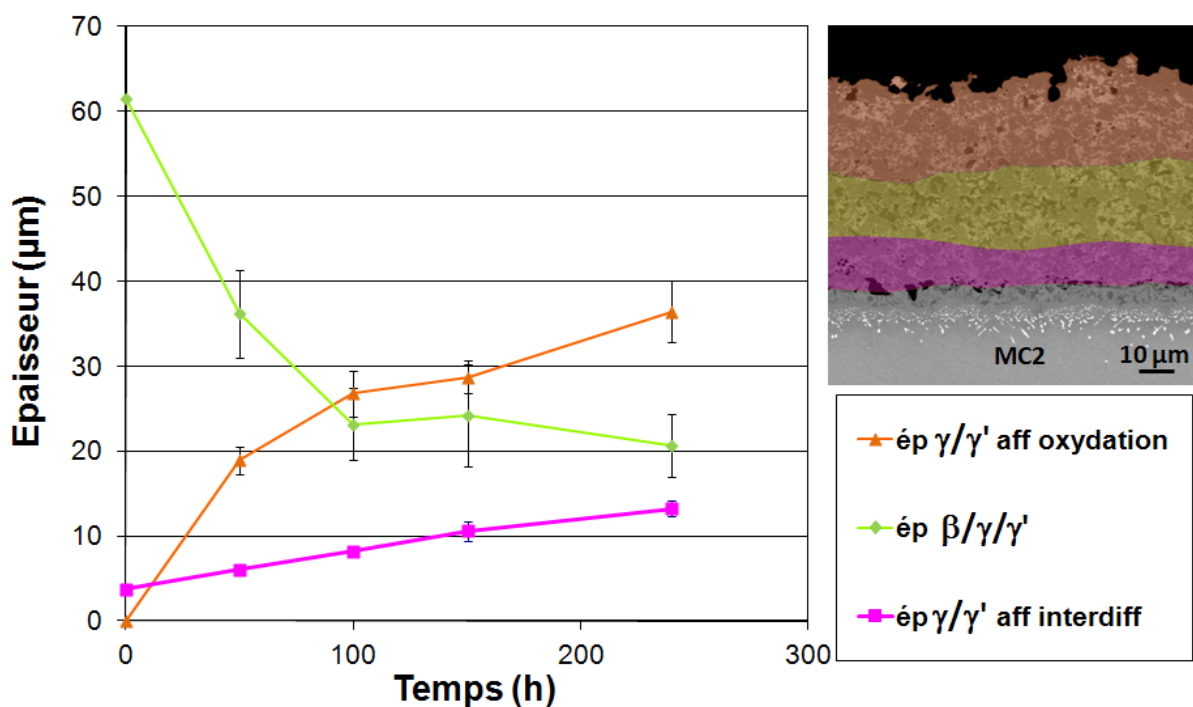


Figure 4-17: Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans un revêtement NiCoCrAlYTa à 950°C sans contrainte appliquée sur système complet

Les constantes cinétiques apparentes ont été calculées et figurent dans le Tableau 4-4. La comparaison des cinétiques avec et sans chargement mécanique révèle des constantes équivalentes que ce soit sur l'effet de l'oxydation ou de l'interdiffusion. En effet, le revêtement possède des propriétés mécaniques très faibles à 950°C. On peut considérer qu'il ne reprend pas une partie du chargement appliqué au système. En revanche, il se déforme. La qualité du dépôt est probablement à l'origine de ces écarts de cinétique.

**Tableau 4-4 : Comparaison des constantes d'évolution des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion à 950°C**

<i>Constantes</i>		$\sigma = 0\text{MPa}$	$\sigma = 240\text{MPa}$
Oxydation	$k'_p (\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1})$	5,9	5,9
Interdiffusion	$e_{R1/R2} (\mu\text{m})$	6,0	6,0
	$k'_l (\mu\text{m}.\text{h}^{-1})$	$3,0.10^{-2}$	$3,2.10^{-2}$

L'observation des échantillons en coupe transverse permet d'estimer un profil de rugosité. Nous avons systématiquement mesuré une hauteur maximale du profil ( $R_z$ ) de 10  $\mu\text{m}$  environ. Cette rugosité du revêtement employé dans notre étude est supérieure à celle habituellement constatée sur aube de turbines ( $R_{z\text{aube}}=2 \mu\text{m}$ ). Cette observation permet d'expliquer en partie la croissance de la zone de revêtement affectée par l'oxydation plus importante dans le cadre de notre étude. Néanmoins, l'épaisseur de revêtement affectée par l'interdiffusion, trois fois plus élevée dans notre étude, est supposée insensible à l'état de surface du revêtement. C'est pourquoi, nous pouvons conclure sur une qualité de dépôt différente dans les deux études. Par qualité de dépôt, nous entendons une différence de cohésion des particules de CrAlYTa avec la matrice, de densification.

## 2.2.b) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa

### 2.2.b.i) Evolutions microstructurales

La microstructure stabilisée thermodynamiquement à 1050°C est  $\beta/\gamma$ . Les deux fronts de diffusion (oxydation et interdiffusion) conduisent à une microstructure  $\gamma/\gamma'$  dès 50h de maintien (Figure 4-18.a)). Cette microstructure perdure jusqu'à 100h de vieillissement (Figure 4-18.b)). A partir de 150h, la microstructure est entièrement  $\gamma$  (Figure 4-18.c) et d)). A l'instar des évolutions microstructurales observées à 950°C, les deux fronts de diffusion induisent 3 zones homogènes jusqu'à 100h de maintien. Les zones affectées par l'oxydation ou par l'interdiffusion sont monophasées  $\gamma$  alors qu'un bandeau biphasé  $\gamma/\gamma'$  persiste à cœur et constitue le réservoir d'aluminium. Pour des temps de maintien plus longs, ce bandeau  $\gamma/\gamma'$  disparaît et le substrat devient plus riche en aluminium que le revêtement oxydé. Le flux d'aluminium est alors orienté du superalliage vers la surface extérieure, à travers le revêtement. Le revêtement demeure par contre plus riche en Cr et en Co que le superalliage et ces éléments continuent à diffuser vers le superalliage.

En ce qui concerne les précipités (Ta,Ti)C leur fraction surfacique est plus importante dans le domaine monophasé  $\gamma$  que biphasé  $\gamma/\gamma'$  et semble diminuer au cours du temps pour disparaître entre 150 et 240h. Leur fraction surfacique augmente et diminue en fonction de la présence des phases qui dissolvent plus ou moins de titane et de tantale. La présence de phase  $\beta$  rejette ces éléments dans la matrice  $\gamma$  ce qui entraîne une augmentation du produit  $([\text{Ti}]+[\text{Ta}]).[\text{C}]$  et la précipitation des carbures. Au contraire, la présence de  $\gamma'$  diminue la teneur en titane et tantale dans la matrice  $\gamma$ , ce qui provoque la dissolution des carbures.

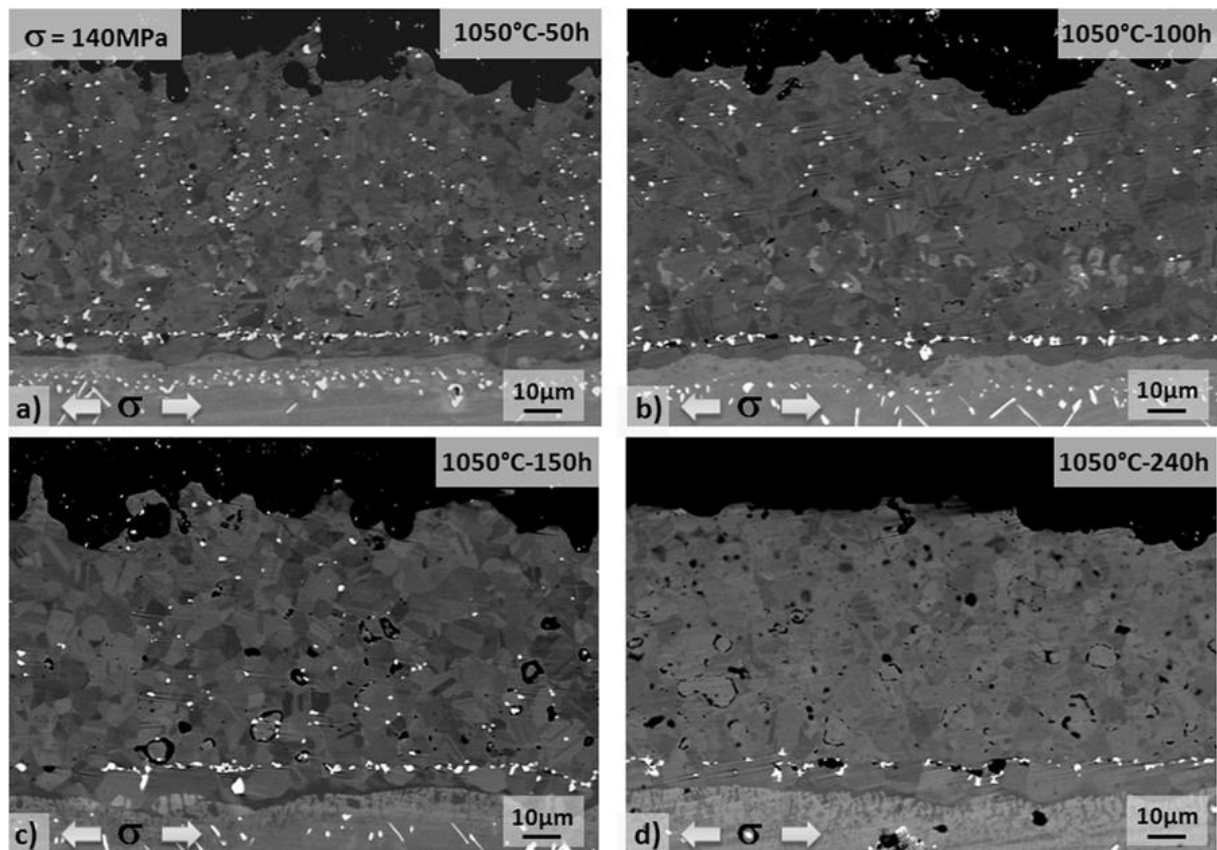


Figure 4-18 : Microstructure du revêtement à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 240h

#### 2.2.b.i) Cinétique d'évolution

L'analyse d'images a permis l'identification des cinétiques d'évolution des épaisseurs des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion. Le résultat de ces analyses est présenté sur la Figure 4-19. Nous avons calculé ces constantes de cinétique de croissance de la zone affectée par l'oxydation ( $k'_p = 29 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ) et d'interdiffusion ( $\text{ép}_{R1/R2} = 6 \mu\text{m}$  et  $k'_l = 5,2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ) définies entre 0 et 100h. La transition de la microstructure biphasée  $\gamma/\gamma'$  à monophasée  $\gamma$  est estimée à 115h. A  $t=0$ , la microstructure du revêtement est  $\beta/\gamma$ . Du fait des temps de vieillissement choisis, nous n'avons pas observé la transformation  $\beta + \gamma \rightarrow \gamma + \gamma'$ . Celle-ci opère entre 0 et 50h et n'a donc pas été prise en compte lors de la mesure des constantes cinétiques de croissance des trois strates.

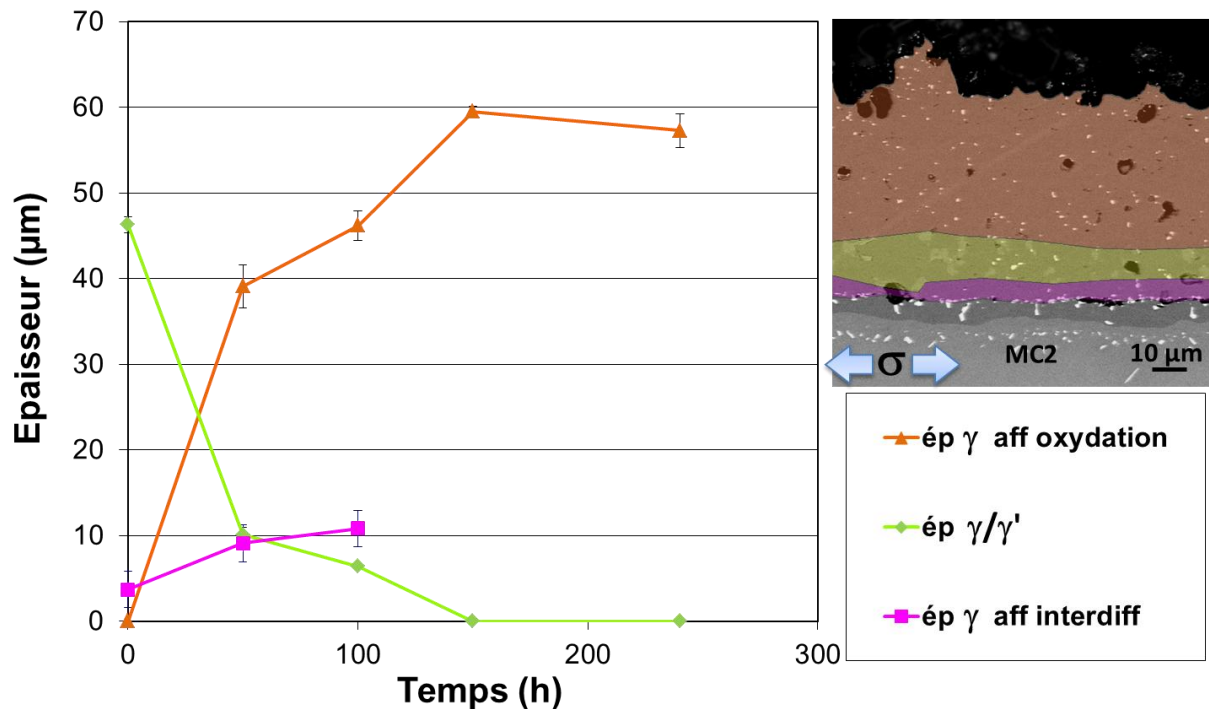


Figure 4-19 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans un revêtement NiCoCrAlYTaNi à 1050°C sous 140MPa

Des maintiens en température sans chargement mécanique révèlent des microstructures très comparables. L'analyse d'images permet de déterminer les constantes cinétiques de croissance des zones affectées par l'oxydation et par l'interdiffusion sans chargement mécanique. Elles sont reportées et comparées à celles obtenues sous chargement mécanique (Tableau 4-5). Ces valeurs sont très proches, même si les essais sans chargement mécanique donnent des constantes légèrement plus élevées.

Tableau 4-5 : Comparaison des constantes d'évolution des domaines affectés par l'oxydation et par l'interdiffusion à 1050°C

Constantes		$\sigma = 0 \text{ MPa}$	$\sigma = 140 \text{ MPa}$
Oxydation	$k'_p (\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	39	29
Interdiffusion	$e_{R1/R2} (\mu\text{m})$	6	6
	$k'_l (\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$

#### 2.2.b.i) Comparaison des résultats avec la base de donnée existante

Les microstructures obtenues à 1050°C ne sont pas en accord avec les observations de Raffaitin. A 1050°C, Raffaitin note l'occurrence des phases  $\beta$  et  $\gamma$  pour des maintiens de 50 et 100h. Pour ces temps de maintien, nos microstructures sont  $\gamma/\gamma'$ . Raffaitin montre que le domaine  $\beta/\gamma$  évolue en un domaine  $\gamma/\gamma'$  au bout de 200h environ. Au-delà de 3000h, il estime que la microstructure est entièrement monophasée  $\gamma$ . Notre microstructure, rappelons le, est estimée monophasée  $\gamma$  à partir d'un temps beaucoup plus court, de 115h. Ceci repose à nouveau la question de l'effet de la qualité du dépôt. Goti a étudié ce dépôt MCrAlY co-déposé sur un alliage CMSX-4 [423]. Bien que l'interdiffusion puisse être affectée par la composition chimique du substrat, la composante oxydation, majoritaire, est semblable.

il intrinsèque au revêtement. En effet, Goti constate une évolution du diagramme d'occurrence de Raffaitin, conduisant à une dégradation prématurée du revêtement similaire à celle observée sur le revêtement de notre étude.

#### 2.2.c) Vieillessement sous contrainte : 1100°C-100MPa

A 1100°C, la microstructure de notre revêtement est monphasée  $\gamma$  dès 50h de maintien avec ou sans charge. Ces observations sont en accord avec celles de Raffaitin. Nous notons également la présence de précipités (Ta,Ti)C pour des maintiens de 50h. Au-delà, ces précipités ne sont plus observables.

#### Synthèse

*L'oxydation et l'interdiffusion vont affecter la microstructure du revêtement et entraînent la formation de strates de microstructures homogènes. Nous avons étudié la nature des phases présentes mais aussi les cinétiques de croissance de ces différentes strates afin de prédire la durée de vie du revêtement en oxydation.*

*A 950°C, la microstructure est  $\gamma/\gamma$ ,  $\beta/\gamma/\gamma$ ,  $\gamma/\gamma$  pour les différents temps de vieillissement. A 1050°C, la microstructure est  $\gamma$ ,  $\gamma/\gamma$ ,  $\gamma$  jusqu'à 100h pour être entièrement monphasé  $\gamma$  par la suite. Le flux d'aluminium au front d'interdiffusion s'inverse lorsque le substrat devient plus riche en aluminium que le revêtement. Ce temps d'inversion est susceptible d'impacter la microstructure de la zone d'interdiffusion. A 1100°C, le revêtement est entièrement monphasé  $\gamma$  dès 50h.*

*Nous n'avons pas constaté d'effet du chargement mécanique sur la microstructure du revêtement et sur la cinétique d'évolution de la microstructure du revêtement. Nous avons fait ce constat pour les différents couples « température-contrainte » étudiés, à savoir 950°C-240MPa, 1050°C-140MPa et 1100°C-100MPa.*

*La qualité du dépôt MCrAlY semble être inférieure à celle utilisée pour la base de données effectuée lors de la thèse de Raffaitin en 2007. Une dégradation prématurée a été constatée lors de notre étude et lors de celle de Goti. De plus, nous pouvons avancer que la part de l'oxydation dans l'épuisement du réservoir d'aluminium est prépondérante par rapport à celle de l'interdiffusion pour les différentes températures de cette étude. Ce dernier résultat peut s'expliquer par la rugosité relativement importante du revêtement employé dans le cadre de cette étude.*

### 3. La zone d'interdiffusion : NiCoCrAlYTaNi / MC2

La zone d'interdiffusion correspond à la zone de substrat dont la composition chimique est modifiée à la fois du fait de la présence du revêtement et par le procédé de dépôt. Sa microstructure est intimement liée aussi bien à la composition chimique du superalliage qu'à celle du dépôt. Comme nous l'avons introduit dans les chapitres 2 et 3, le procédé lui-même peut impacter la microstructure de cette zone. En effet, la taille et la présence d'une zone de recristallisation cellulaire et d'une zone coalescée parallèlement à l'interface traduisent l'existence de contraintes résiduelles de compression liées à l'opération de sablage qui précède le traitement de dépôt.

#### 3.1. Microstructure stabilisée aux différentes températures

Les maintiens d'une heure aux trois températures d'étude montrent une microstructure identique à celle de l'état de réception. Cette microstructure est décrite précisément dans le Chapitre 3 (Partie 1.4.c)). Différentes strates sont identifiables depuis l'interface originale vers le substrat :  $\gamma/\gamma'$  PolyX/MonoX,  $\gamma'$ -TCP et  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P.

#### 3.2. Evolutions microstructurales à haute température sous chargement mécanique

En service, cette microstructure va évoluer non seulement en fonction du temps mais aussi en fonction du couple température-contrainte étudié. Nous avons considéré ces changements de microstructure pour les trois conditions thermomécaniques préalablement choisies.

##### 3.2.a) Vieillissement sous contrainte : 950°C-240MPa

###### 3.2.a.i) Evolutions microstructurales

A 950°C, la microstructure de la zone d'interdiffusion est très proche de celle correspondant à l'état de réception (Figure 4-20). Néanmoins, cette microstructure évolue dans le temps. Il convient de décrire chaque strate de cette zone d'interdiffusion depuis l'interface originale vers le substrat. La zone de recristallisation cellulaire  $\gamma/\gamma'$  semble stabilisée aussi bien en taille qu'en microstructure. Cette stabilisation est principalement liée au traitement de diffusion R1 (1080°C pendant 6h) qui engendre une interdiffusion relativement conséquente comparativement aux vieillissements à 950°C. Il s'en suit une microstructure  $\gamma'$ -TCP. Les phases TCP semblent coalescer pour former des précipités plus grossiers. La proportion de TCP sous la forme de plaquettes paraît plus importante au-delà de 100h de vieillissement. Ceci laisse place à un domaine  $\gamma'$  dans lequel la distance moyenne entre TCP semble plus faible à l'état de réception et au bout de 41h qu'au-delà de 100h de vieillissement. Dans cette couche, les TCP sont également plus fins pour les faibles temps de vieillissement. La zone coalescée sous-jacente, caractérisée par une coalescence de type P, évolue également dans le temps. Tant que la mise en radeaux du substrat n'est pas complète (Figure 4-20.a)), cette strate ne semble pas présenter d'évolution microstructurale par rapport à l'état de réception. Au bout de 41h de vieillissement thermomécanique, la microstructure présente encore des radeaux parallèles à la sollicitation de traction sur une épaisseur comparable à celle de l'état de réception. Au cours du temps, l'épaisseur de cette zone semble fortement diminuer. Est-ce principalement dû à la croissance de la strate située au-dessus ? Peut-on considérer une consommation de cette zone par la mise en radeaux de type N ? Cette dernière hypothèse est confortée par la réorientation et la perturbation morphologique des radeaux. Un radeau peut évoluer morphologiquement en fonction de la

sollicitation mécanique et de son voisinage. Il nous semble difficile de réorienter intégralement une microstructure de type P à N. Nous pensons que cette transition P à N n'est possible que par un mécanisme de dissolution-reprécipitation des précipités  $\gamma'$ .

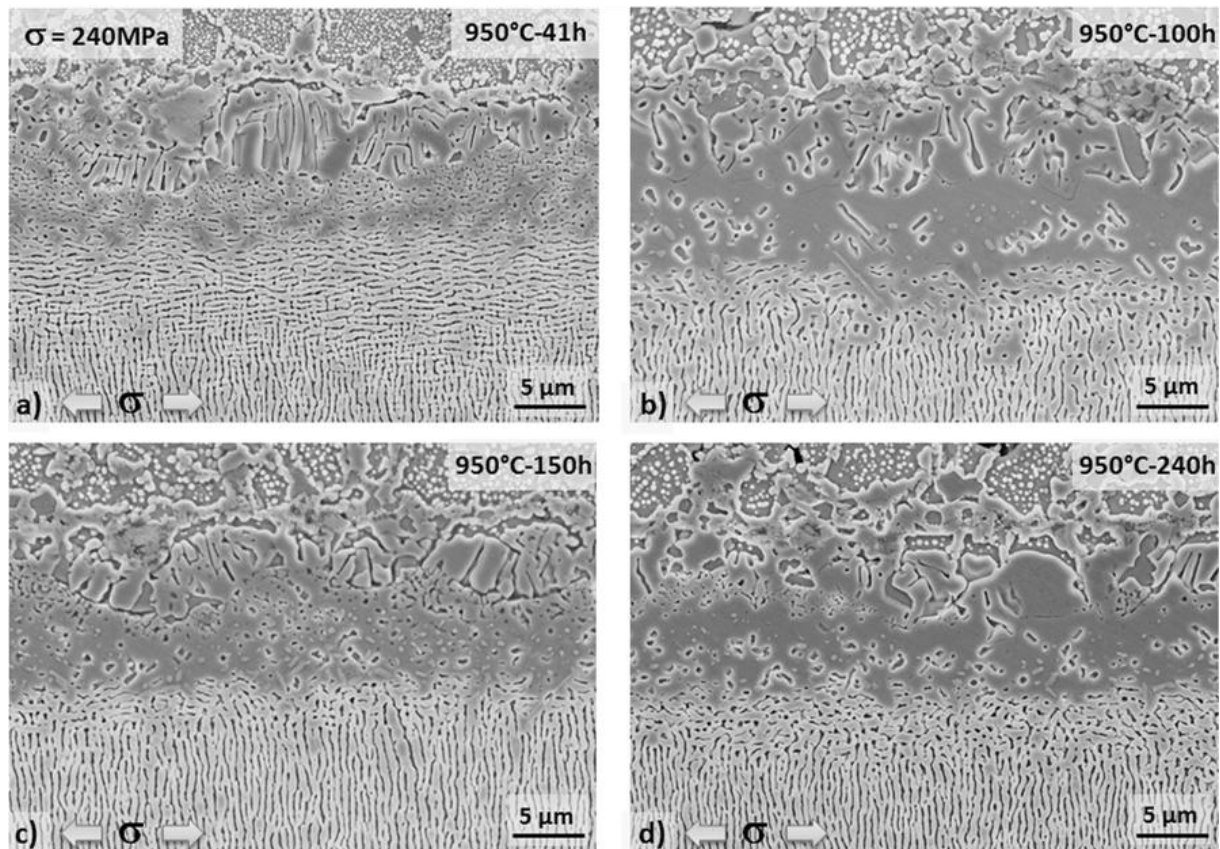


Figure 4-20 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 950°C-240MPa pour différents temps de maintiens (Plan L-TC) : a) 41h, b) 100h, c) 150h, d) 240h

### 3.2.a.ii) Cinétique d'évolution

L'analyse d'images conforte les hypothèses émises ci-dessus (Figure 4-21). La zone à croissance cellulaire  $\gamma/\gamma'$  et celle  $\gamma/\gamma'$  monocristalline en dessous ne semblent pas croître dans le temps. Ceci est en accord avec une « croissance de grains » stabilisée à plus haute température lors du maintien à 1080°C (Traitement R1). La zone  $\gamma'$ -TCP semble avoir une croissance linéaire qui se répercute également sur l'épaisseur de  $\gamma/\gamma'$  coalescée type P sous jacente. Néanmoins, la zone de substrat affectée par l'interdiffusion, considérée comme la somme de ces trois épaisseurs, semble avoir une taille stabilisée tant que la mise en radeaux n'est pas généralisée. Ensuite, la progression de la morphologie en radeaux de type N sous chargement mécanique semble consommer et donc réduire cette zone d'interdiffusion au cours du temps. Les conditions de sablage génèrent une zone écrouie dont l'épaisseur peut fluctuer d'un point à un autre. Il convient donc de rester prudent dans l'interprétation de nos résultats ; Cependant, nous avons clairement montré dans la partie 1.2.a ) qu'une réorientation de radeaux de P à N était possible.



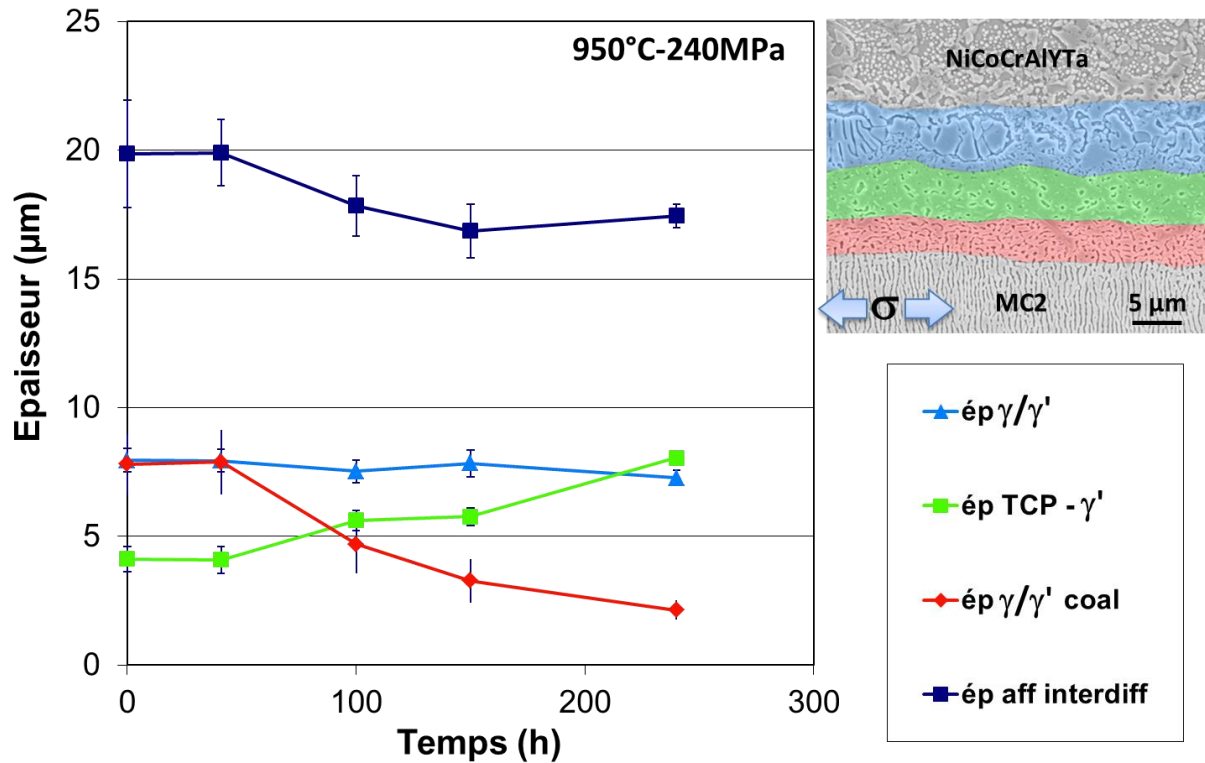


Figure 4-21 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 950°C sous 240MPa

### 3.2.a.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique

Pour évaluer l'effet du chargement mécanique sur la microstructure, nous avons également réalisé des vieillissements thermiques sans contrainte appliquée. La Figure 4-22 met en évidence les différences de microstructure en l'absence de chargement mécanique lors d'un vieillissement de 240h à 950°C. Les zones à croissance cellulaire et  $\gamma'$ -TCP sont comparables à celles d'un vieillissement sous contrainte. Cependant, la zone  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P (Figure 4-22.b)) ne semble pas perturbée par la zone sous jacente. Elle est d'ailleurs plus épaisse que sur la Figure 4-22.a), ce qui confirme notre hypothèse de consommation de la zone d'interdiffusion par croissance de la morphologie de type N.

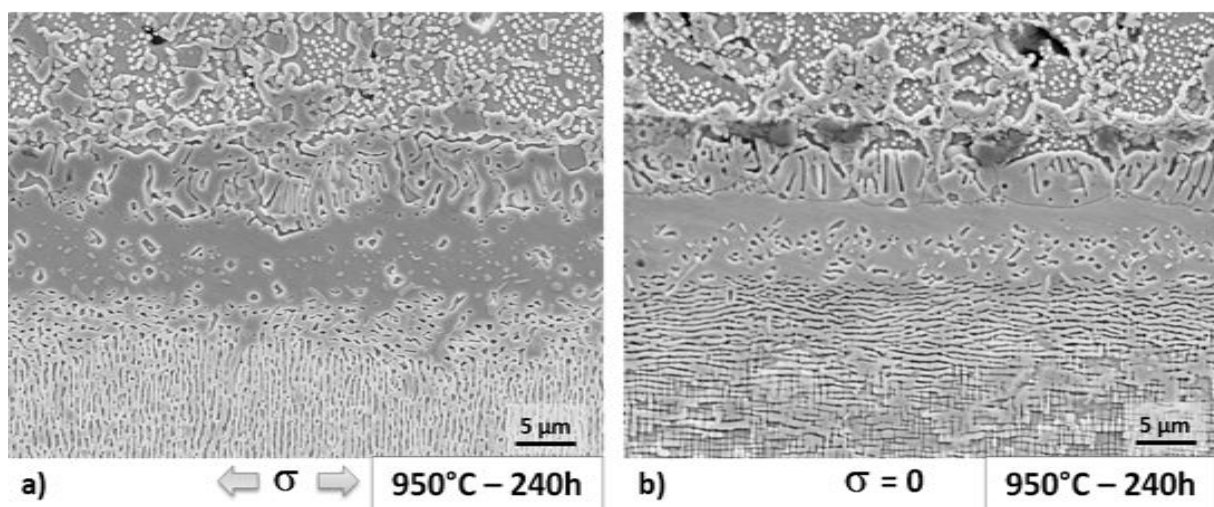


Figure 4-22 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 240h de vieillissement à 950°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (240MPa), b) Sans contrainte



L'analyse d'images permet d'arriver aux mêmes conclusions que précédemment. Cependant, nous pouvons constater une diminution de la zone à croissance cellulaire ainsi qu'une irrégularité de l'épaisseur totale affectée. Ce résultat trouve peut être son origine dans l'opération de sablage qui n'induit pas nécessairement un champ de contraintes résiduelles uniforme en proche surface et génère de ce fait une dispersion de l'épaisseur totale affectée. Nous constatons que le rapport de l'épaisseur totale de la zone affectée sur celle de la zone  $\gamma/\gamma'$  cellulaire est constant proche de  $2,7 \pm 0,1$  pour les vieillissements sans chargement mécanique. Le même rapport calculé dans le cas d'un vieillissement sous contrainte avoisine bien les 2,7 au bout de 41h mais décroît et se stabilise à  $2,3 \pm 0,1$  pour des durées d'essai supérieures à 100h. On peut imaginer ici un léger effet du chargement mécanique sur les mécanismes d'interdiffusion.

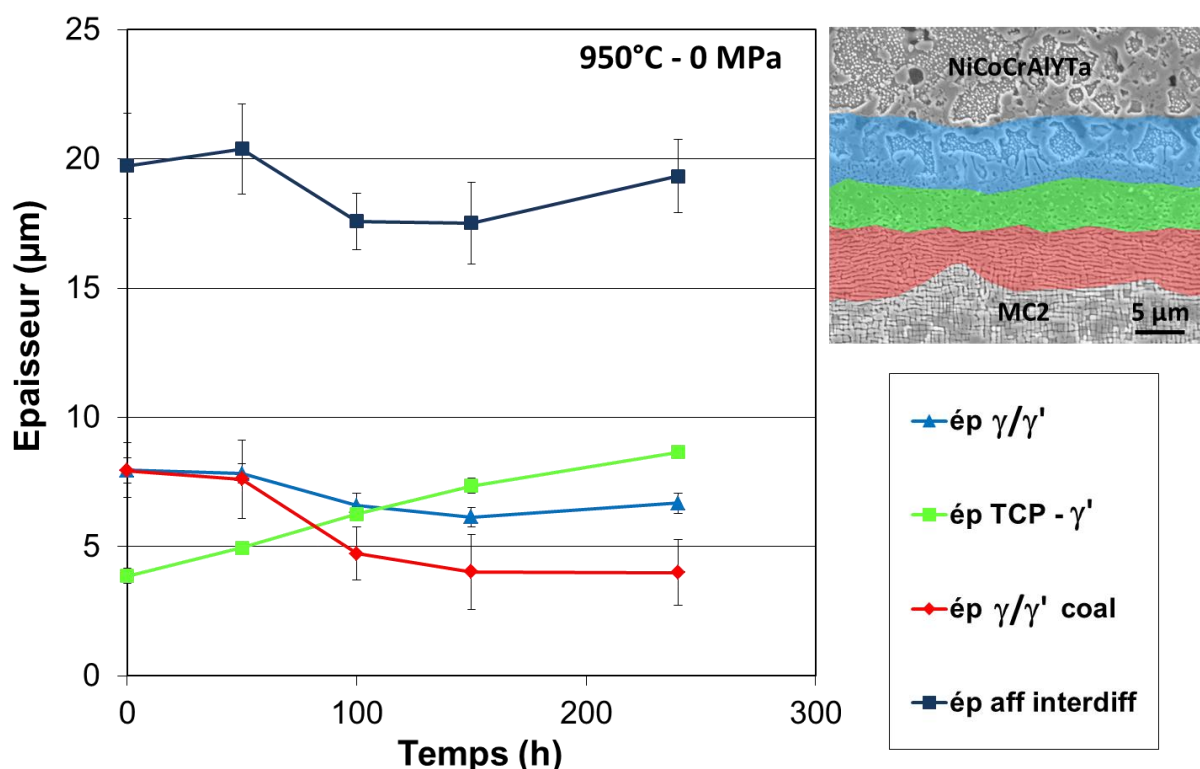


Figure 4-23 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 950°C sans contrainte appliquée

### 3.2.b) Vieillissement sous contrainte : 1050°C-140MPa

#### 3.2.b.i) Evolutions microstructurales

A 1050°C, la microstructure de la zone d'interdiffusion est relativement complexe (Figure 4-24). Mis à part le bandeau monophasé  $\gamma$  en début de zone d'interdiffusion, la microstructure est comparable à celle de l'état de réception. Néanmoins, cette microstructure évolue fortement dans le temps et l'occurrence de phases change entre un maintien de 50h et de 240h à 1050°C. La strate  $\gamma'$ -TCP évolue progressivement vers une microstructure  $\gamma/\gamma'$ . Nous ignorons si cette zone est polycristalline ou non. La morphologie, assez grossière de cette zone  $\gamma/\gamma'$ , est similaire à une zone de recristallisation cellulaire. Cette observation peut illustrer la poursuite de la croissance cellulaire à 1050°C ou une

diffusion le long d'un joint de grains. Dans ce cas, la progression du front de diffusion serait gouvernée par la diffusion intergranulaire. Nous notons également la dissolution des éléments TCP-gènes dans  $\gamma$ .

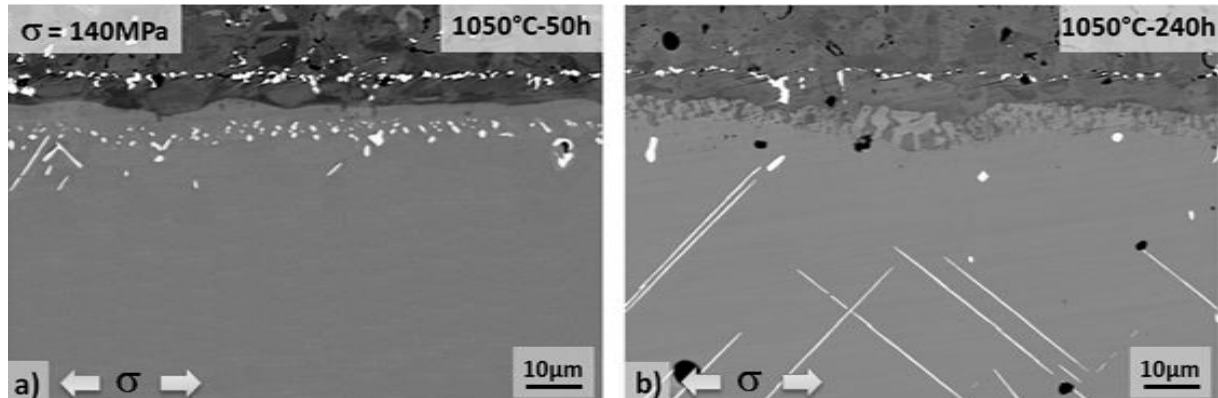


Figure 4-24 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien, observée au MEB en électrons rétrodiffusés (Plan L-TC): a) 50h, b) 240h

La Figure 4-25 rassemble des micrographies représentatives des conditions de vieillissement sans chargement appliqué. Un bandeau monophasé  $\gamma$  marque le début de la zone d'interdiffusion. Ce bandeau semble croître au fur et à mesure du temps. La zone initialement  $\gamma'$ -TCP semble relativement complexe en termes d'évolution microstructurale. Les phases TCP de petites tailles disparaissent progressivement au bénéfice de la croissance de phases TCP en forme de plaquettes. La dissolution des phases TCP trouve son origine dans l'augmentation de la fraction volumique de phase  $\gamma$  dans cette strate [192], puisque le tungstène, le chrome et le molybdène, qui favorisent la formation de la phase TCP sont tous  $\gamma$ -gènes. La zone  $\gamma/\gamma'$  sous-jacente est elle aussi relativement complexe. Tout comme pour le vieillissement à 950°C, nous avons constaté une consommation de la zone  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P. Certaines zones conservent cette configuration P jusqu'à 100h de vieillissement. Par la suite, la croissance des phases  $\mu$ -TCP vient perturber la morphologie des précipités de cette zone. En résumé, nous pensons à une croissance dans le temps de la zone affectée par l'interdiffusion à 1050°C.

Sur la Figure 4-25.d), nous pouvons observer la présence d'un liseré de précipités  $\gamma'$  délimitant la croissance cellulaire du reste de l'échantillon. La zone sous-jacente est donc probablement monocristalline. Ce point reste à vérifier à l'aide l'analyse EBSD.

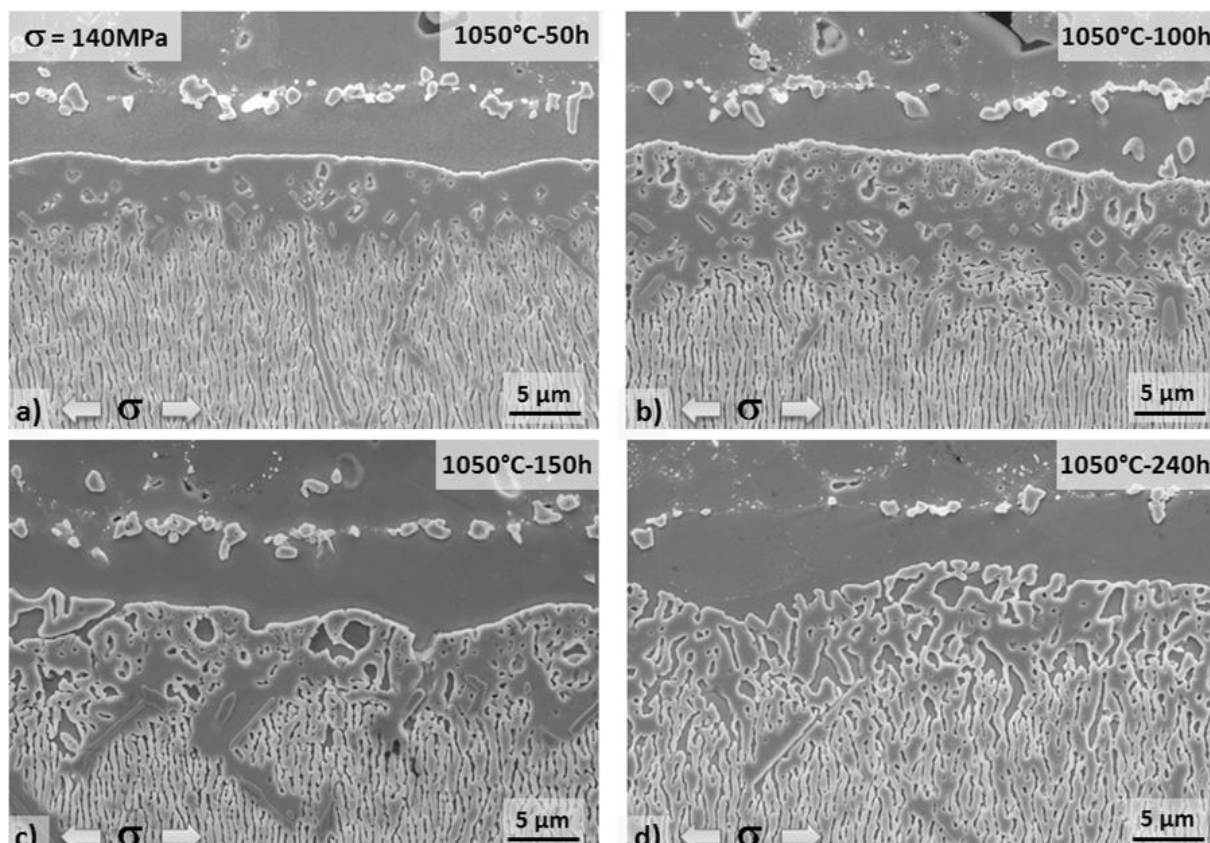


Figure 4-25 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1050°C-140MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 240h

### 3.2.b.ii) Cinétique d'évolution

Nous avons choisi de suivre l'évolution de la zone monophasée  $\gamma$ , de la zone  $\gamma'$ -TCP se transformant en zone  $\gamma/\gamma'$  grossière et de la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée. La délimitation de ces zones reste délicate et discutable à cette température. La zone monophasée  $\gamma$  est stabilisée durant les 150 premières heures du fait des flux de matière entre revêtement et substrat. L'étude du revêtement à cette température révèle une zone  $\gamma/\gamma'$  toujours notable au bout de 100h de vieillissement, le reste du revêtement étant entièrement  $\gamma$ . La contribution de l'oxydation à l'épuisement du réservoir d'aluminium est plus importante que celle de l'interdiffusion. En fin de vie, le revêtement est quasiment monophasé  $\gamma$ , le superalliage constitue alors le réservoir d'aluminium. Ceci entraîne la progression de la zone de déplétion observée après 150h de vieillissement à 1050°C. La moyenne des constantes paraboliques relatives à la cinétique d'évolution de l'épaisseur de la zone de revêtement affectée par l'oxydation à 1050°C permet d'estimer l'arrivée du front d'oxydation au bout de 169h pour une épaisseur affectée de 76  $\mu\text{m}$  (70  $\mu\text{m}$  de revêtement + 6  $\mu\text{m}$  de zone déjà affectée). Le résultat de ce calcul est en accord avec la progression du domaine monophasé  $\gamma$  à partir de 150h de vieillissement. Le pompage de l'aluminium va ensuite induire la transformation  $\gamma' \rightarrow \gamma + \gamma'$  constatée dans la phase sous-jacente. Les éléments TCP-gènes sont également fortement solubles dans la phase  $\gamma$ . La proportion de phases TCP va ainsi diminuer dans le temps, laissant place à une microstructure entièrement  $\gamma/\gamma'$  grossière. Cette strate croît avec le temps du fait de l'interdiffusion. Malgré l'évolution positive des deux strates supérieures, l'épaisseur de la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée semble diminuer puis se stabiliser dans le temps. La diminution peut s'expliquer par la progression de la conformation  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type N.

Ensuite, la formation de phases TCP sous forme de « plaquettes » vient perturber la microstructure avoisinante. Ceci tend à équilibrer la taille de cette zone dans le temps. La zone affectée par l'interdiffusion semble donc se stabiliser (voire même diminuer) puis croître au bout de 150h de vieillissement à 1050°C.

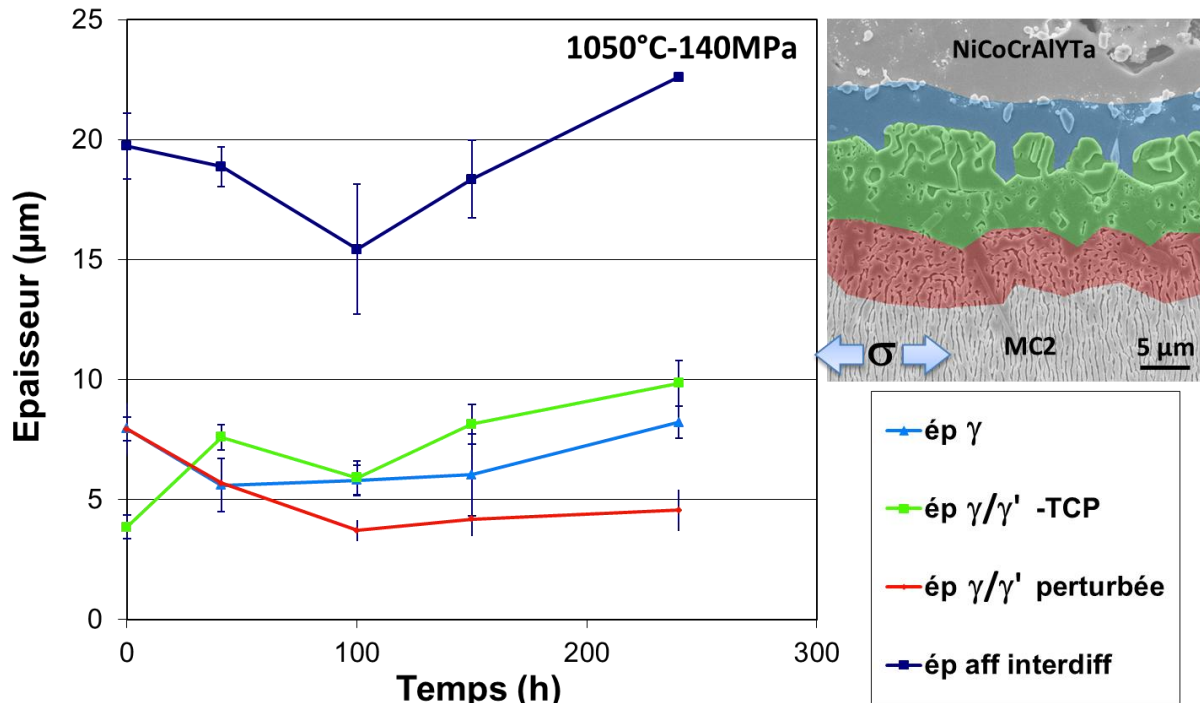


Figure 4-26 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1050°C sous 140MPa

Dryepondt [1] a également étudié durant sa thèse l'évolution de la zone d'interdiffusion à 1050°C pour différents niveaux de contraintes. Il a pris en compte comme épaisseur affectée par l'interdiffusion les zones monophasées  $\gamma$  et  $\gamma'$  sous jacente. Les résultats ainsi traités conduisent à une loi parabolique :  $\text{ép}_{\text{aff interdiff}} = \sqrt{k_p \cdot t} + \text{ép}_{R1/R2}$ . En fixant  $\text{ép}_{R1/R2}$  à 9 μm pour ses résultats,  $k_p$  vaut 0,26 μm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>. A titre de comparaison, nous avons considéré dans notre cas la zone de déplétion monophasée  $\gamma$  et la zone sous jacente  $\gamma'$ -TCP- $\gamma$ . Dans ces conditions, nous trouvons  $\text{ép}_{R1/R2} = 9$  μm et  $k_p = 0,25$  μm<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>. Les résultats sont donc identiques.

### 3.2.b.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique

L'effet du chargement mécanique semble similaire entre 1050°C et 950°C (Figure 4-27). La différence majeure réside dans la zone coalescée de type P persistante pour les vieillissements sans contrainte. La microstructure  $\gamma/\gamma'$  grossière semble plus fine et plus dispersée sans chargement mécanique.

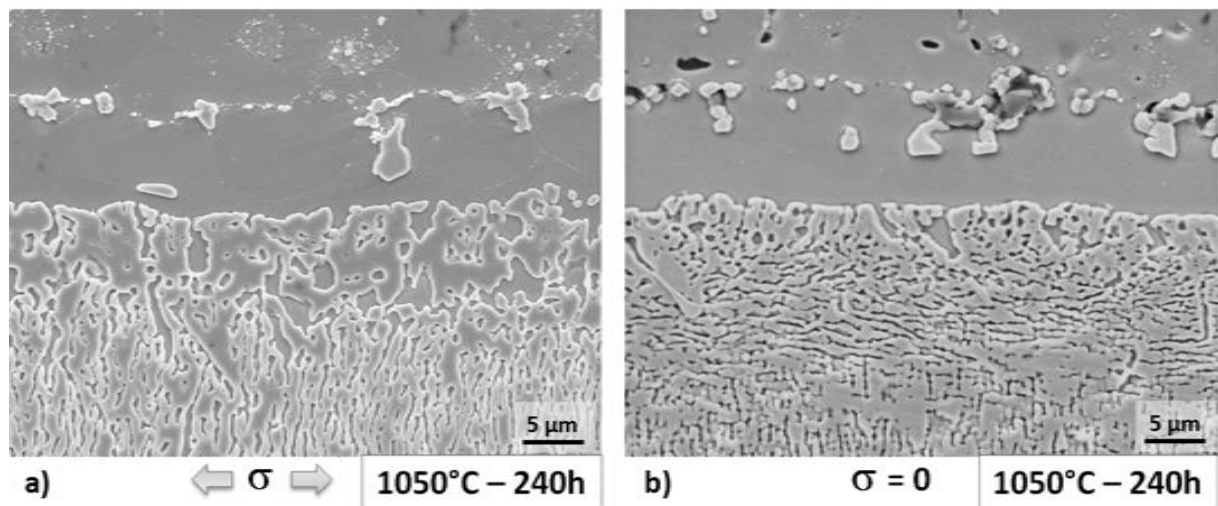


Figure 4-27 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 240h de vieillissement à 1050°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (140MPa), b) Sans contrainte

L'évolution des épaisseurs de zones suite aux vieillissements thermiques sans chargement mécanique sont semblables à celles avec contrainte imposée (Figure 4-28). Le bandeau monophasé  $\gamma$  suit le même genre d'évolution, à savoir une stabilisation suivie d'une croissance du moment où le flux d'aluminium s'inverse. Les strates sous-jacentes semblent stabilisées ce qui entraîne une croissance de la zone affectée par le revêtement lorsque la durée de l'essai se situe au delà de la fin de vie du revêtement, soit 115-150h à cette température.

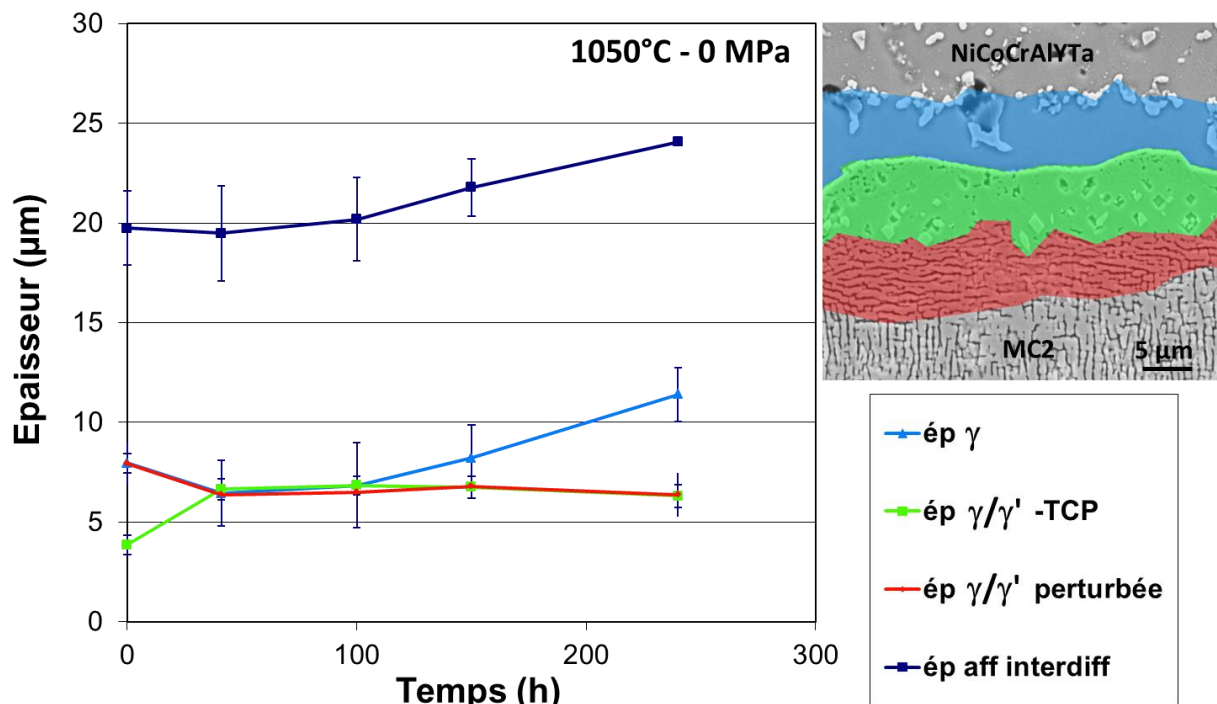


Figure 4-28 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1050°C sans contrainte appliquée

### 3.2.c) Vieillissement sous contrainte : 1100°C-100MPa

#### 3.2.c.i) Evolutions microstructurales

A 1100°C, la microstructure présente 3 domaines que nous avons discrétisés (Figure 4-29):

- Une zone monophasée  $\gamma$  polycristalline issue de la croissance cellulaire
- Une zone monophasée  $\gamma$  monocristalline
- Une zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée liée aux contraintes résiduelles de sablage

La somme des épaisseurs des deux premières zones monophasées  $\gamma$  semble augmenter au cours des vieillissements, jusqu'à consommer entièrement la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée dès 100-150h. La zone monophasée  $\gamma$  polycristalline est repérable par la précipitation secondaire plus grossière aux joints de grains lors du refroidissement. Il est moins évident de la distinguer sur le vieillissement de 300h. Cet essai provient d'un autre banc d'essai pour lequel la vitesse de refroidissement est plus faible.

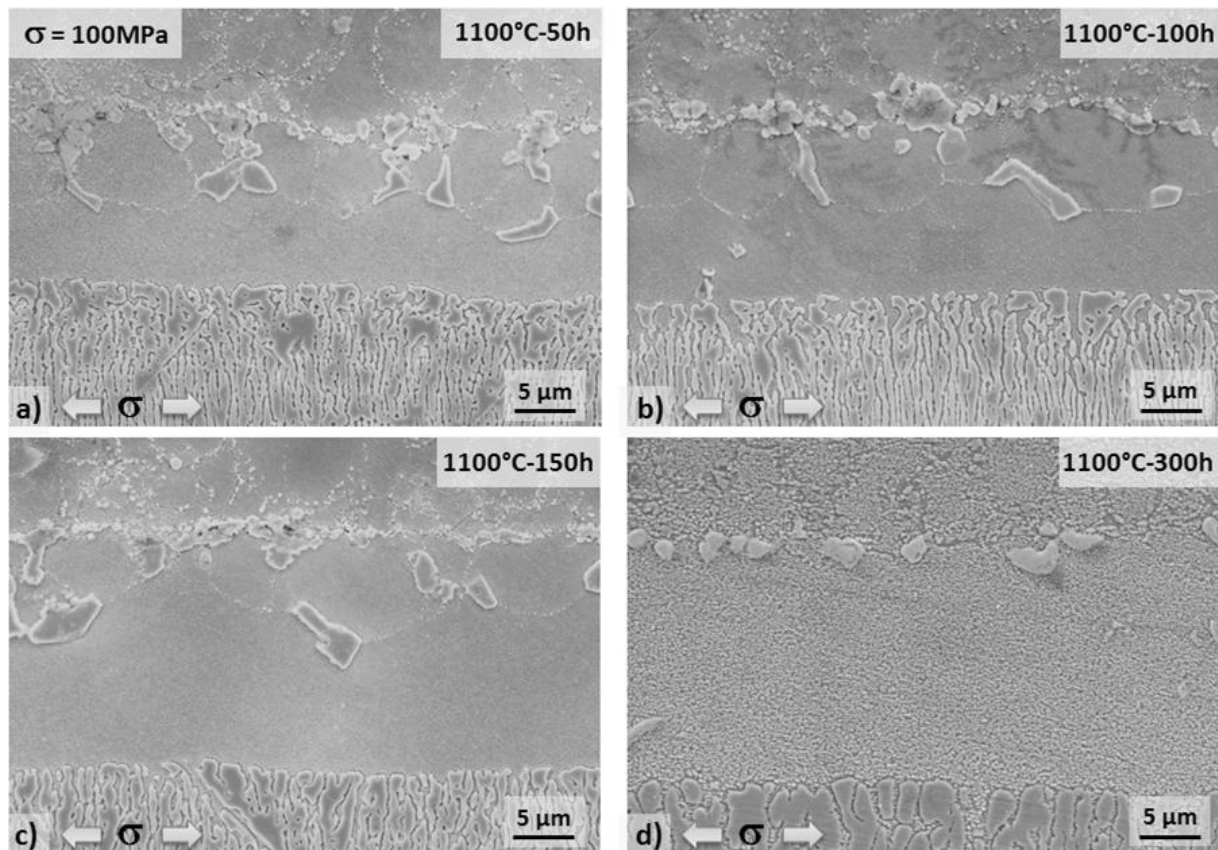


Figure 4-29 : Microstructure de la zone d'interdiffusion à 1100°C-100MPa pour différents temps de maintien (Plan L-TC) : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 300h

#### 3.2.c.ii) Cinétique d'évolution

Nous avons suivi l'évolution de ces trois zones en fonction du temps de vieillissement (Figure 4-30). Nous avons eu des difficultés pour définir la frontière entre les domaines monophasés polycristallins et monocristallins pour le vieillissement de 300h. C'est pourquoi, nous avons pris comme frontière la hauteur moyenne des TCP. Le résultat s'avère en accord avec la stabilité de cette zone polycristalline à 1100°C. La zone monophasée  $\gamma$



polycristalline croît rapidement et consomme entièrement la zone perturbée  $\gamma/\gamma'$  dès 100-150h.

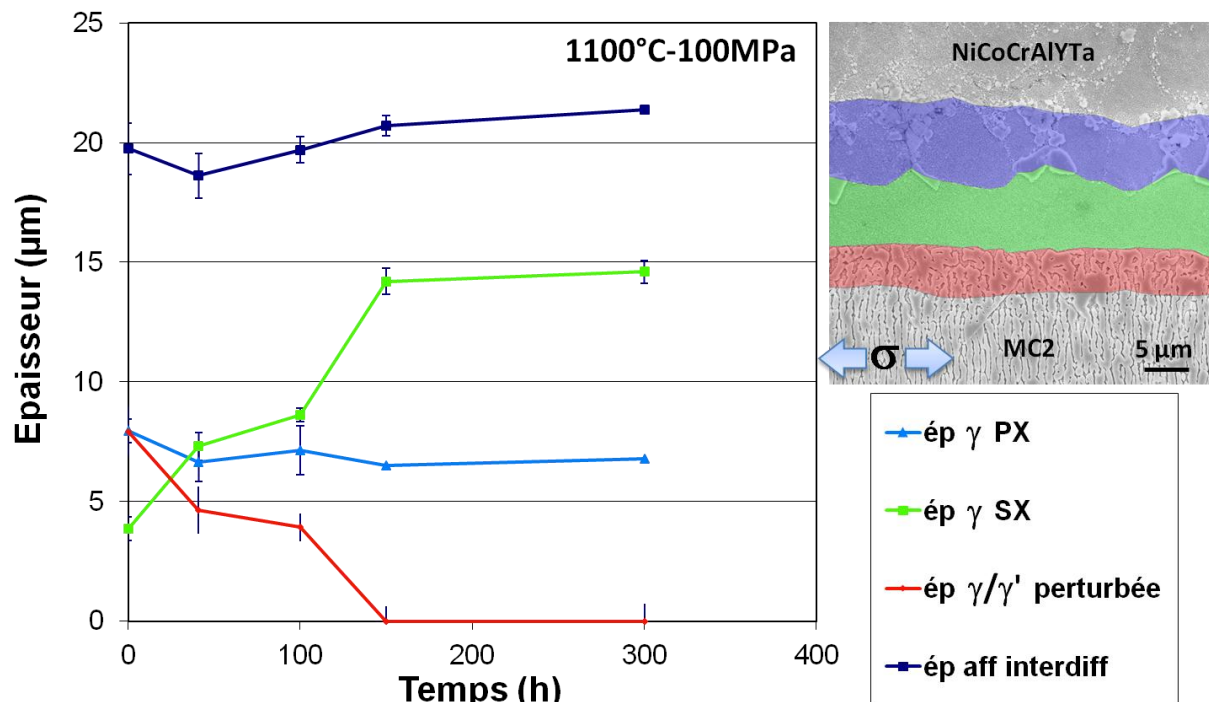


Figure 4-30 : Quantification des épaisseurs de strates homogènes en microstructure au cours du temps dans la zone d'interdiffusion à 1100°C sous 100MPa

Raffaitin [193] s'est intéressé à la cinétique de croissance de la couche monophasée  $\gamma$  à 1100°C. Il a trouvé une loi parabolique pour des maintiens en température sans chargement mécanique :  $ép_{aff\ interdiff} = \sqrt{k_p \cdot t} + ép_{R1/R2}$ , avec  $ép_{R1/R2} = 6,2 \mu\text{m}$  et  $k_p = 0,59 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . Dans notre cas, nous trouvons  $ép_{R1/R2} = 6,1 \mu\text{m}$  et  $k_p = 1,17 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . La constante parabolique plus élevée peut provenir de la qualité du revêtement. L'interdiffusion est accrue selon notre constat à 950°C. La qualité du dépôt étudié est probablement à l'origine de ces écarts de cinétique.

### 3.2.c.iii ) Effet de maintien sans chargement mécanique

On retrouve ici, un effet du chargement mécanique similaire à ce qui a été observé précédemment, c'est-à-dire l'effet sur la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée. Les deux microstructures présentées sur la Figure 4-31 correspondent à un temps de maintien de 100h, temps pour lequel une zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée est toujours présente. La réorientation des radeaux est encore notable à 1100°C du fait du chargement mécanique pour des durées d'essai inférieures à 100h.

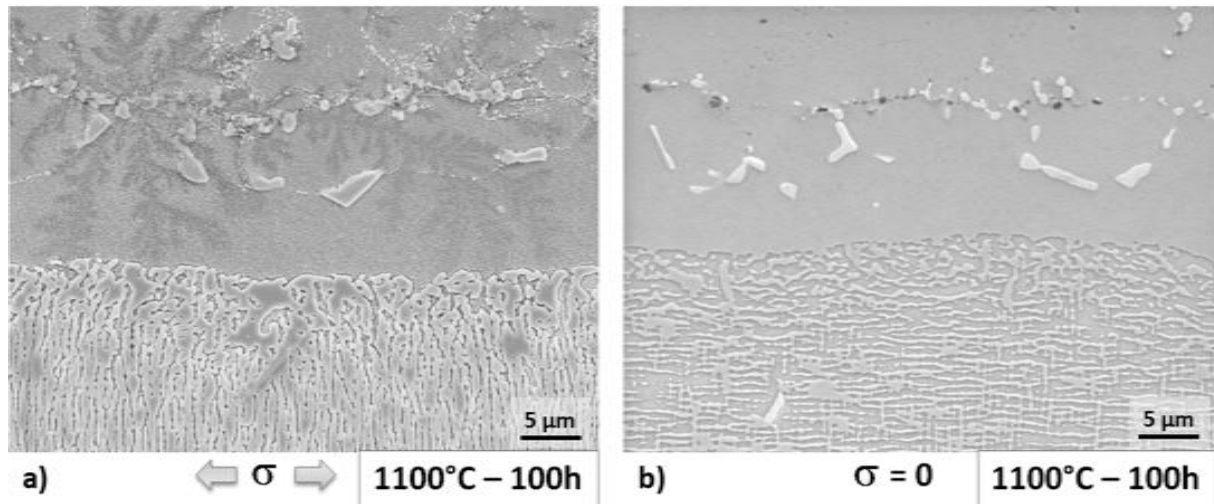


Figure 4-31 : Effet du chargement mécanique sur la microstructure après 100h de vieillissement à 1100°C (Plan L-TC) : a) Avec contrainte (100MPa), b) Sans contrainte

La cinétique de croissance de la zone monophasée  $\gamma$  sans chargement mécanique suit la loi parabolique suivante :

$\dot{e}p_{aff\ interdiff} = \sqrt{k_p \cdot t} + \dot{e}p_{R1/R2}$ , avec  $\dot{e}p_{R1/R2} = 6,1 \mu\text{m}$  et  $k_p = 1,49 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ . En fixant  $\dot{e}p_{R1/R2}$  à  $6,1 \mu\text{m}$ , il nous est possible de comparer les cinétiques de déplétion  $k_p$  pour les différentes conditions. La constante  $k_p$  sans chargement mécanique est supérieure à celle identifiée pour le vieillissement sous contrainte. Ce résultat va dans le même sens que pour l'oxydation du revêtement. Néanmoins, les valeurs sont proches et toutes deux supérieures à celle de Raffaitin.

La microstructure monophasée  $\gamma$  liée à l'interdiffusion est directement comparable à celle affectée par l'oxydation. Elles présentent toutes deux un bandeau  $\gamma$  monophasé néfaste, source d'abattement des propriétés mécaniques d'éprouvettes minces. Ainsi, nous avons reporté sur un même graphique l'évolution de l'épaisseur de ces deux zones en fonction du temps (Figure 4-32). L'épaisseur affectée par l'interdiffusion est prépondérante à 1100°C par rapport à la zone affectée par l'oxydation, peu importe le temps de vieillissement. Le choix d'un revêtement ne se justifie pas par une utilisation en régime isotherme à haute température. Lors de cyclage thermique, l'écaillage du superalliage nu, contrairement à celui revêtu, va présenter une zone affectée par l'oxydation beaucoup plus importante [424]. Raffaitin rapporte une zone de déplétion liée à l'oxydation 1,5 fois plus importante pour une sollicitation thermique cyclique de durée cumulée équivalente à un maintien isotherme de 100h à 1150°C. Il montre également que la cinétique est parabolique en oxydation isotherme et linéaire en oxydation cyclique, en accord avec la théorie de la cinétique d'oxydation cyclique.



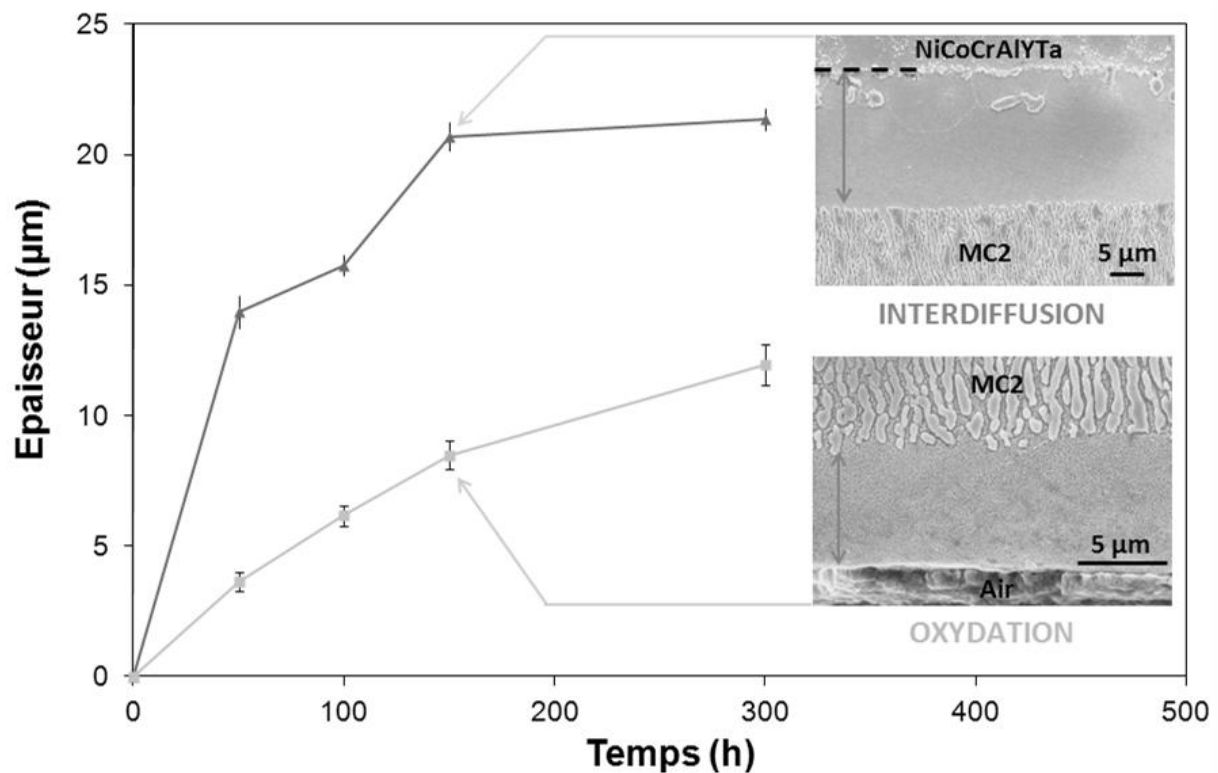


Figure 4-32 : Progression de la zone de déplétion en  $\gamma'$  liée à l'interdiffusion entre le MC2 et le MCrAlY ou à l'oxydation du MC2 nu

De même que pour l'oxydation, l'ajout d'un revêtement modifie les propriétés mécaniques du superalliage du fait de l'interdiffusion. En adoptant une démarche similaire à celle utilisée précédemment pour l'oxydation (Partie 1.2.c)), il est possible d'estimer une épaisseur de substrat non porteuse du chargement mécanique lors d'essais de fluage. La taille de cette zone est deux fois plus importante que la taille de la zone dont la microstructure est affectée. L'étude des flux de matière lors de l'interdiffusion permettrait de savoir si le substrat joue le rôle de puits ou de source de lacunes. Les propriétés du superalliage en fluage sont dépendantes de la concentration de lacunes dans le substrat.

### Synthèse

*La microstructure de la zone d'interdiffusion est relativement complexe du fait du gradient de composition chimique induisant une microstructure stratifiée. La caractérisation de la microstructure est nécessaire pour guider le futur prélèvement des micro-éprouvettes. La microstructure de la zone d'interdiffusion dépend principalement du couple température/temps de vieillissement. A 950°C et 1100°C, l'occurrence de phases est identique entre 50h et 240h. A 1050°C, nous avons constaté l'évolution de la zone  $\gamma'$ -TCP en  $\gamma'$ - $\gamma$  du fait du pompage d'aluminium dans le substrat.*

*Nous avons constaté un effet de la contrainte sur l'évolution de la microstructure  $\gamma/\gamma'$  en radeaux de type P. La mise en radeaux présente des orientations intermédiaires entre une configuration de type P et N. De plus, nous supposons que la zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée peut être consommée par la progression de la configuration de type N, liée à l'état de contraintes. Une configuration de type P peut se réorienter en type N sous l'effet de la contrainte du moment où il y a coexistence des deux configurations à l'origine. De ce fait, la zone affectée par l'interdiffusion (microstructure) peut diminuer dans le temps (spécialement à 950°C) du fait de la consommation de cette zone  $\gamma/\gamma'$  perturbée. A 1050°C, la zone affectée par l'interdiffusion issue des traitements thermiques est tout d'abord stabilisée tant que le revêtement n'est pas en fin de vie puis croît avec le temps. A 1100°C, la zone affectée par l'interdiffusion croît dès le début avec le temps.*

*La comparaison entre les zones affectées par l'oxydation et par l'interdiffusion amène à la conclusion qu'en termes de déstabilisation de la microstructure du substrat monocristallin, un revêtement est légèrement plus néfaste que l'oxydation du matériau nu en condition de fluage isotherme. Néanmoins, cette condition de sollicitation n'est pas celle rencontrée par une aube (cyclage thermique, corrosion à plus basse température, etc). En conditions de cyclage thermique, on peut facilement prévoir que la cinétique de la zone de déplétion due à l'oxydation sera supérieure à la zone affectée par l'interdiffusion avec un revêtement.*

*L'épaisseur de substrat considérée comme non porteuse de chargement mécanique en fluage est supérieure à celle de microstructure affectée par l'oxydation (12 fois) et de l'interdiffusion (2-2,5 fois). C'est pourquoi, l'injection de lacunes due à l'oxydation ou à l'effet Kirkendall pendant l'interdiffusion, déjà proposée par Dryepondt pour l'oxydation, reste une hypothèse qui peut expliquer l'augmentation de la cinétique de fluage [1, 37].*



# **Chapitre 5: Caractérisation du comportement mécanique à haute température des différentes zones du système MC2/NiCoCrAlYTa**

<b>Introduction .....</b>	<b>175</b>
<b>1. Préparation des éprouvettes ultraminces .....</b>	<b>175</b>
1.1. Gamme d'épaisseur atteignable et extraction localisée.....	175
1.2. Optimisation de la procédure d'amincissement intégrant les tolérances sur les épaisseurs d'éprouvette .....	177
1.3. Etat de surface .....	180
1.4. Ecoulement induit par le procédé .....	180
1.5. Difficultés rencontrées .....	180
<b>2. Caractérisation mécanique à haute température du gradient de propriétés sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique .....</b>	<b>182</b>
2.1. Essais sous différentes atmosphères contrôlées .....	182
2.1.a ) Essais sous vide.....	183
2.1.b ) Essais sous argon .....	185
2.1.c ) Essais sous « argon amélioré » .....	186
2.1.d ) Effet de l'atmosphère pour un essai de fluage à 950°C-240MPa .....	188
2.2. Essais de traction sur substrat .....	189
2.3. Essais de traction sur revêtement.....	193
2.4. Essais de traction sur zone d'interdiffusion .....	199
2.5. Synthèse des essais de traction : Estimation du gradient de propriétés.....	202
2.6. Gradient de propriétés physiques : Coefficient de dilatation thermique .....	203



## **Introduction**

Pour atteindre l'objectif final de cette thèse, c'est-à-dire disposer des lois de comportement associées aux différentes strates constitutives du gradient de microstructure, il faut en priorité relever un défi technique. Celui-ci consiste à prélever des éprouvettes d'épaisseur comparable à l'épaisseur des strates caractérisées dans le chapitre précédent et à les tester à différentes températures présentant un intérêt vis-à-vis de la modélisation du comportement du système. L'utilisation d'éprouvettes ultraminces, pose le problème de la contribution de la surface dans la réponse mécanique de l'éprouvette. En effet, comme cette dernière est ensuite attribuée à une des couches constituant le gradient de microstructure, il est important de s'interroger sur la pertinence de cette démarche. Les différentes étapes conduisant à la détermination des propriétés locales sont décrites dans ce chapitre. Nous avons également présenté les différents écueils qui jalonnent la démarche afin d'éviter à d'autres chercheurs de les rencontrer à leur tour.

## **1. Préparation des éprouvettes ultraminces**

Différentes techniques d'amincissement sont actuellement employées et ce, suite à des investissements plus ou moins coûteux. Nous avons dressé un état de l'art non exhaustif des techniques existantes dans le Chapitre 1 (Partie 2). Dans le cadre de notre étude, nous avons opté pour une méthode d'abrasion par polissage mécanique comparable à la méthode usuelle utilisée pour les préparations métallographiques. Ce choix est justifié par les dimensions relativement importantes de nos échantillons comparativement aux échantillons présentés dans la bibliographie. En effet, nous visons des échantillons d'une longueur utile de quelques dizaines de millimètres alors que les échantillons couramment employés ne dépassent pas plus de 5 mm. Pour ce faire, nous avons utilisé un dispositif LOGITECH CL50 couplé à un Jig P5GT. Ce dispositif est commercialisé pour réaliser des préparations de surface exploitables en EBSD du fait du faible écrouissage qu'il introduit lors de l'abrasion mécanique. Le savoir-faire du laboratoire dans la réalisation de produits minces [6, 410, 411], nous a amené à revisiter le produit commercialisé de manière à définir un protocole d'amincissement. Le protocole d'amincissement et le descriptif de ce système d'amincissement sont présentés dans le Chapitre 3 (Partie 2.4). Dans cette partie du document, nous présentons les différents aspects à contrôler lors d'un amincissement. Il s'agit essentiellement des variations d'épaisseur mesurées le long d'une éprouvette, de l'état de surface, de l'écrouissage et des contraintes résiduelles qui en résultent.

### **1.1. Gamme d'épaisseur atteignable et extraction localisée**

La Figure 5-1 illustre deux observations en coupe transverse d'échantillons que nous avons amincis par cette méthode. La Figure 5-1.a) représente la tranche d'un échantillon prélevé dans le revêtement NiCoCrAlYTa à l'état de réception. La Figure 5-1.b) illustre une coupe transverse d'un échantillon extrait du substrat après essai de fluage.

La première question que nous nous sommes posés concerne la limite de la méthode en termes d'épaisseur minimale pouvant être prélevée. La réponse est 20  $\mu\text{m}$ , actuellement. En dessous de cette épaisseur, la tenue de l'éprouvette et/ou du collage entraîne la ruine de l'éprouvette.

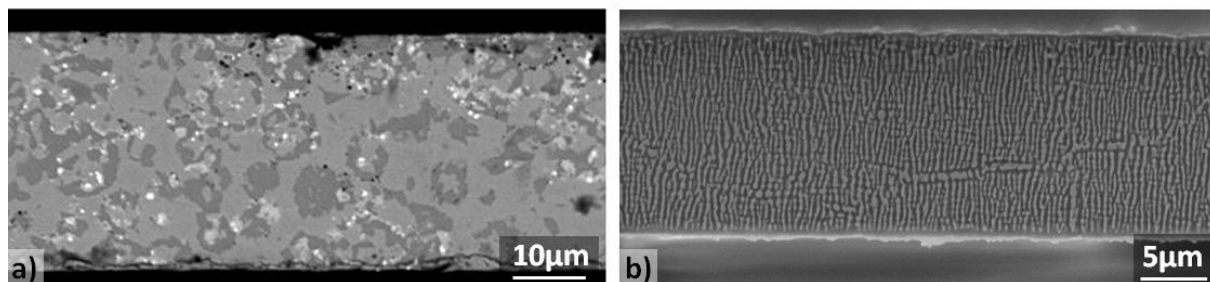


Figure 5-1 : Observation en coupe transverse d'échantillons amincis :  
a) Revêtement NiCoCrAlYT<sub>a</sub> (32 μm), b) Substrat MC2 (20 μm)

Pour l'étude du gradient de propriétés, la question de la précision avec laquelle on peut sélectionner telle ou telle strate se pose. Le dispositif d'amincissement est muni d'un micromètre indiquant en continu l'enlèvement de matière. L'enlèvement de matière correspond à l'écart entre la surface de l'échantillon à amincir et la surface de la couronne du Jig. Cette valeur, du fait des légères vibrations du système oscille légèrement lors de la rotation. Elle prend en compte aussi bien l'amincissement de l'échantillon que l'usure du Jig ou de l'abrasif utilisé. Cette valeur est indicative à environ  $\pm 10 \mu\text{m}$  sur un amincissement total. Or, dans le cadre de notre étude, nous cherchons à prélever une zone d'interdiffusion d'épaisseur égale à l'incertitude de la localisation. C'est pourquoi, nous avons procédé d'une toute autre manière pour obtenir ces échantillons. Nous nous sommes servis de l'interface substrat/revêtement qui est parsemée de particules d'alumine de sablage comme repère visuel. Le positionnement à cette interface se fait alors par une succession d'arrêts du dispositif suivis d'observations à l'œil nu ou en microscopie optique. Du fait de la présence de particules d'alumine de sablage, une différence de brillance permet de repérer l'interface à l'œil nu malgré l'état de surface résultant de l'abrasion avec un papier SiC de grade P1200. Cette observation a été confirmée par microscopie optique. La Figure 5-2 illustre le paysage microstructural caractéristique de l'interface revêtement/substrat. Sur la Figure 5-2.a), nous pouvons observer différentes zones correspondant à des microstructures caractéristiques du revêtement (Figure 5-2.b)), croissance cellulaire (Figure 5-2.c)) ou encore d'interface revêtement/substrat marquée par l'alumine de sablage (Figure 5-2.d)). L'occurrence simultanée de ces différentes microstructures peut provenir de la technique d'amincissement, de la qualité du dépôt (maîtrise de l'épaisseur de dépôt), de la rugosité de surface originale du substrat (rectification + sablage). L'obtention de cette diversité de microstructures par abrasion mécanique (localisation estimée à  $\pm 3 \mu\text{m}$ ) sur une aussi longue distance est un résultat très satisfaisant.

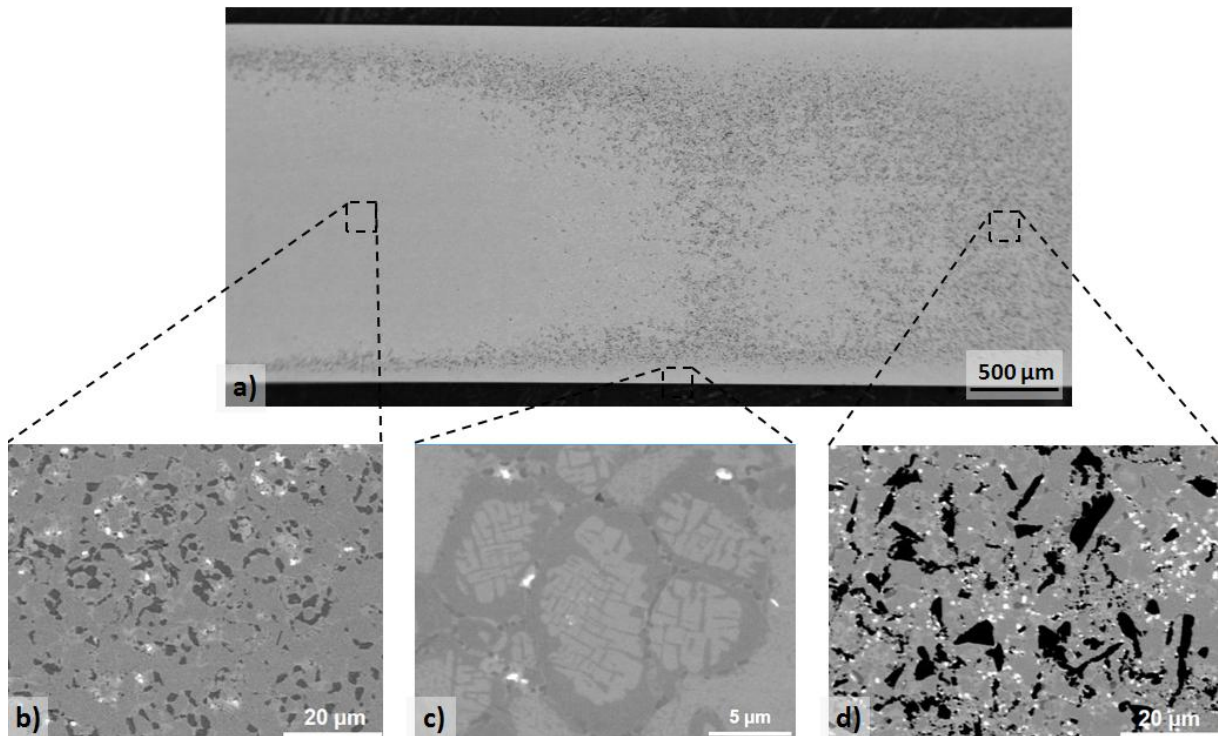


Figure 5-2 : Observation au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface revêtement/substrat dans le plan L-TL: a) Vue macroscopique d'une partie de la zone utile, b) Zone de type revêtement, c) Zone de type  $\gamma/\gamma'$  à croissance cellulaire, d) Zone interface marquée par l'alumine de sablage (particules noires)

### 1.2. Optimisation de la procédure d'amincissement intégrant les tolérances sur les épaisseurs d'éprouvette

L'obtention d'une section d'épaisseur homogène et quasi-constante sur 20 à 30 mm de long est délicate. Cependant, cet objectif doit être atteint pour réaliser des essais mécaniques exploitables. L'échantillon « parfait », sans défaut, est une utopie qui ne peut être réalisable même via l'utilisation de moyens plus sophistiqués que le nôtre (FIB, abrasion ionique ou laser). Il convient néanmoins de minimiser la quantité de défauts. Il est primordial de distinguer les effets de bord des effets de surfaces. Par exemple, un effet de surface peut être associé, à un défaut de parallélisme entre les deux faces de l'échantillon du fait d'un défaut de collage, à un défaut machine (angle d'attaque) ou encore à une accumulation de produits d'abrasion, etc.. L'émoussement des arêtes de l'échantillon est un phénomène de bord fréquemment rencontré lors du polissage mécanique. C'est pourquoi, nous avons testé différentes configurations de positionnement d'échantillons. Suite à l'amincissement des deux faces d'un même échantillon, nous avons effectué des coupes transverses afin de mesurer l'épaisseur tout le long de la zone utile pour chacune des configurations. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure 5-3. Ils permettent de sélectionner la configuration optimale. Dans notre cas, les configurations 3 et 4 semblent moins sensibles aux effets de bord.

Le fait de débiter la pièce en rubans et de les coller sur le plateau en verre avec un écart entre chaque ruban (configuration 1) permet d'assurer une meilleure stabilité du système lors de l'amincissement par rapport à la pièce entière (configuration 2), et ce pour une même surface de polissage. Cette stabilité se répercute sur le profil en épaisseur. La zone pincée à cœur sur la configuration 2 peut provenir d'une flexion de l'échantillon lors du



collage sous presse, d'un décollement local du fait d'un cisaillement de la colle plus important ou d'une accumulation de produits d'abrasion. Pour ces deux types de configurations, nous observons en extrémité d'échantillon une réduction de l'épaisseur liée aux effets de bord précédemment introduits. La zone affectée par cet émoussement semble être inférieure à 3 mm sur la configuration 1. Une zone centrale de plus de 14 mm sur 20 mm semble être uniforme en épaisseur. La longueur affectée par l'effet de bord semble être indépendante de la longueur de l'échantillon du moment où celle-ci est supérieure à 20 mm. Nous n'avons pas testé de languette de taille inférieure à 20 mm. Ceci implique que pour obtenir une zone utile de 20 mm de long avec cette configuration, il est nécessaire d'avoir une longueur initiale d'au moins 26 mm. Il suffit par la suite de débiter les extrémités affectées par l'émoussement. Ainsi, il est plus favorable de débiter des bâtonnets dans une macro-éprouvette avant amincissement.

Si nous comparons ce résultat à ceux des deux configurations restantes, nous pouvons dire que l'ajout de matière supplémentaire en extrémités d'éprouvettes (têtes d'éprouvette (configuration 3) ou de matière rapportée (configuration 4)) permet de s'affranchir des effets de bords de manière égale. La configuration 4 permet également d'éviter l'émoussement des arêtes latérales.

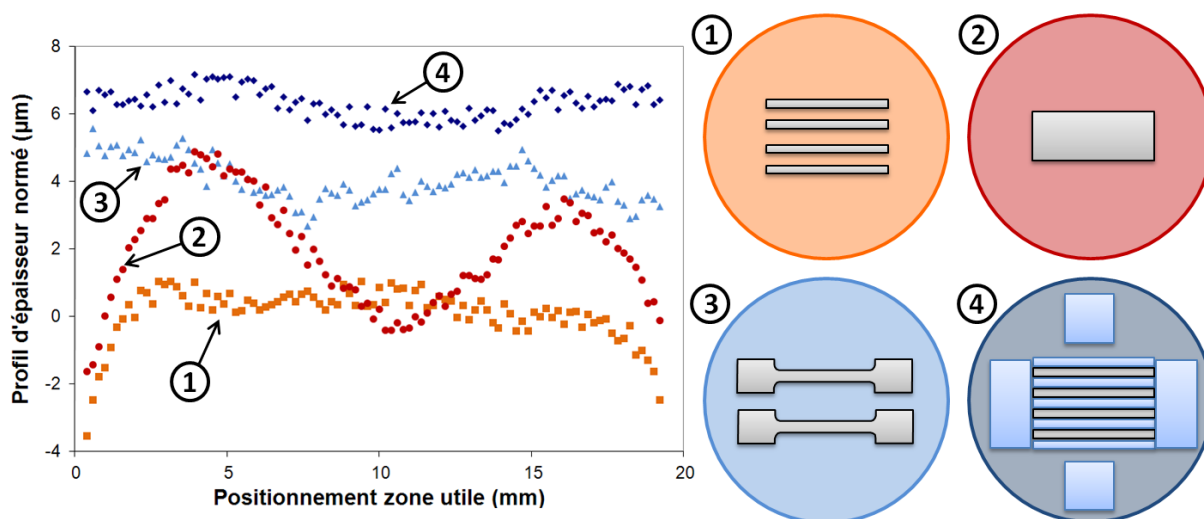


Figure 5-3 : Profils d'épaisseur normalisés pour une configuration donnée le long de la zone utile

Un critère autre que le profil d'épaisseur est à prendre en compte. Il s'agit de la vitesse d'amincissement. Le temps de finition étant identique quelle que soit la configuration. La configuration 1 est celle pour laquelle la vitesse d'amincissement est maximale ( $200-300 \mu\text{m.h}^{-1}$  au maximum pour quatre échantillons). La configuration 2, bien que peu intéressante en termes de variation d'épaisseur, est relativement rapide ( $150-200 \mu\text{m.h}^{-1}$ ). L'ajout de plots de matière donne lieu à une surface à abaser plus importante et à une pression de contact plus faible. Ceci réduit considérablement la vitesse d'amincissement. Les configurations 3 et 4 conduisent respectivement à une vitesse d'amincissement de  $80-120 \mu\text{m.h}^{-1}$  pour deux échantillons et  $30-50 \mu\text{m.h}^{-1}$  pour quatre échantillons.

Ces observations peuvent être synthétisées comme suit :

- La configuration 2 n'est pas propice à la réalisation de produits minces.
- La configuration 1 est un moyen rapide d'obtenir des éprouvettes ultraminces du moment où la disponibilité matière n'est pas le point bloquant.
- La configuration 4 est destinée à la réalisation d'éprouvettes ultraminces où la disponibilité de la matière est un point bloquant
- La configuration 3 indique que la zone utile d'éprouvettes plates de traction est homogène en épaisseur.
- L'emploi d'un micromètre à contact (palmer) est justifié du fait de l'homogénéité de l'épaisseur.

Au cours d'une étude préliminaire sur l'alliage 718, utilisant abondamment la procédure d'amincissement par abrasion mécanique lente réalisée, nous avons effectué 102 essais de traction sur éprouvettes amincies. Nous avons mesuré l'épaisseur en 5 points sur chacune des zones utiles en utilisant avec soin un palmer. Ceci nous a permis de recueillir une base de données quant à la dispersion des variations d'épaisseur sur la configuration 3. La Figure 5-4, qui rassemble l'ensemble des mesures, met en évidence à la fois, l'évolution de la dispersion des variations effectives d'épaisseur (carrés évidés) et les variations relatives en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette (losanges pleins).

La variation d'épaisseur correspond à l'écart-type mathématique calculé sur les 5 points de mesure par éprouvette. Il est important d'indiquer que la précision du micromètre (1  $\mu\text{m}$ ) permet d'indiquer une variation minimale en épaisseur de 0,4  $\mu\text{m}$  (4 mesures à 34  $\mu\text{m}$  et 1 à 35  $\mu\text{m}$ , par exemple). C'est pourquoi cette mesure est relativement sévère. Un moyen de mesure d'épaisseur non destructif plus précis permettrait de se rendre compte de notre surestimation de la variation d'épaisseur après amincissement. Nous pouvons cependant faire le constat que les variations d'épaisseurs mesurées sont plus faibles pour l'éprouvettes d'une épaisseur inférieure à 100  $\mu\text{m}$ .

Logiquement, nous constatons que les variations relatives d'épaisseur pour les éprouvettes épaisses sont moins importantes que pour les éprouvettes minces. Cependant, il est important de noter que, dans le pire des cas, pour des éprouvettes de 20 micromètres d'épaisseur, l'erreur est comprise entre 5 et 8 %.

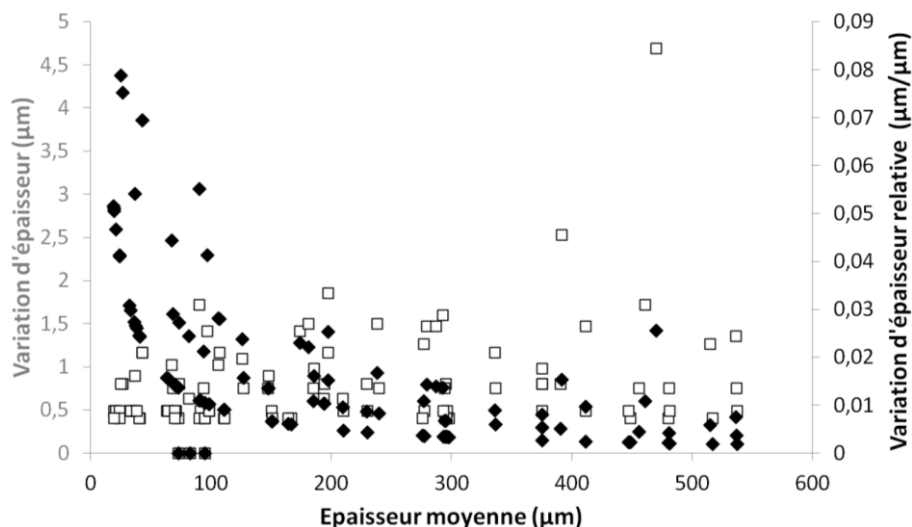


Figure 5-4 : Variation d'épaisseur vraie et relative en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette

### 1.3. Etat de surface

Malgré le nettoyage du dispositif entre chaque étape de finition, des rayures isolées sont toujours présentes (entre 5 et 10 sur toute une surface) et ce, dans des directions aléatoires. Ces rayures peuvent ainsi être perpendiculaires à la direction de sollicitation mécanique. L'encrassement du Jig ne permet pas un état de finition suffisant par voie automatique. L'emploi de feutres pour polissage diamant provoque le même type de rayures isolées sur ce dispositif. C'est pourquoi, les polissages à la poudre diamantée (3  $\mu\text{m}$  puis 1  $\mu\text{m}$ ) sont effectués manuellement. Nous prenons la précaution d'orienter les éprouvettes de manière à ce que l'axe des éprouvettes soit tangent à la circonférence du disque. Suite à cette opération, nous avons mesuré la rugosité par interférométrie optique. Nous obtenons une valeur de rugosité  $R_a$  de  $0,003 \pm 0,002 \mu\text{m}$ .

### 1.4. Ecouissage induit par le procédé

Le processus d'amincissement utilise l'abrasion mécanique. Cette technique est suspectée de générer un écouissage du matériau en surface. Bien évidemment, la profondeur de la zone écouie dépend des conditions d'abrasion. En utilisant un nanoduromètre nous avons évalué la profondeur de cette zone écouie en utilisant deux matériaux : l'un écouissable et l'autre à haute limite d'élasticité très peu écouissable. Les références GF et GG correspondent respectivement à une taille moyenne de grains de 12 et 115  $\mu\text{m}$ . Les labels SS et DP correspondent à l'état métallurgique solution solide (SS) et durci par précipitation (DP). Les mesures présentées sur la Figure 5-5 indiquent que la profondeur de la zone écouie n'excède pas plus de 250 nanomètres.

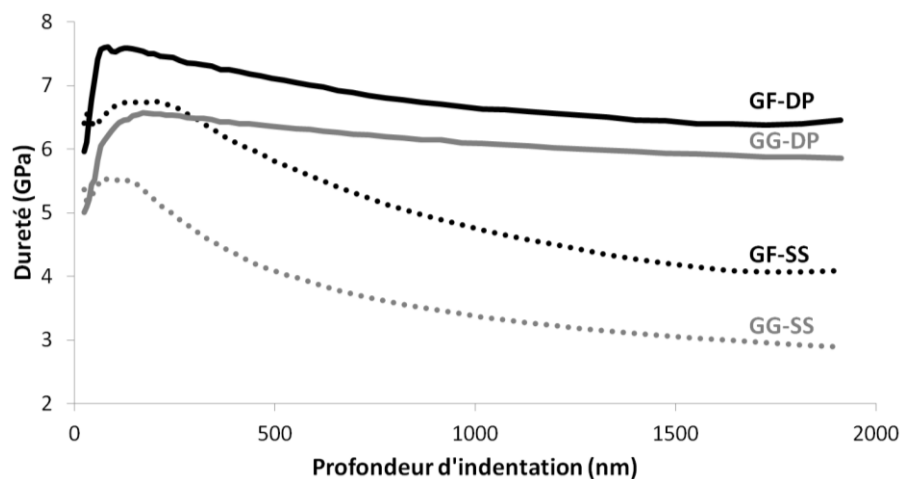


Figure 5-5: Mesure de la zone écouie par essais de nanoindentation instrumentée sur deux types de matériaux : écouissables (SS) et peu écouissable (DP)

### 1.5. Difficultés rencontrées

L'obtention d'éprouvettes ultraminces n'est pas immédiate. Le dispositif d'amincissement utilisé nous permettait initialement d'amincir jusqu'à une épaisseur de 70  $\mu\text{m}$ . En deçà de cette épaisseur, les éprouvettes se décollaient du support, se déchiraient, se pliaient, s'enroulaient, etc.. L'optimisation de ce procédé permet maintenant d'atteindre des épaisseurs de 20  $\mu\text{m}$  avant rupture mécanique de l'échantillon. La Figure 5-6 illustre une

rupture mécanique d'éprouvettes en MC2 lorsque l'épaisseur est trop fine (17  $\mu\text{m}$ ). Cette rupture s'est produite lors de l'étape de finition.

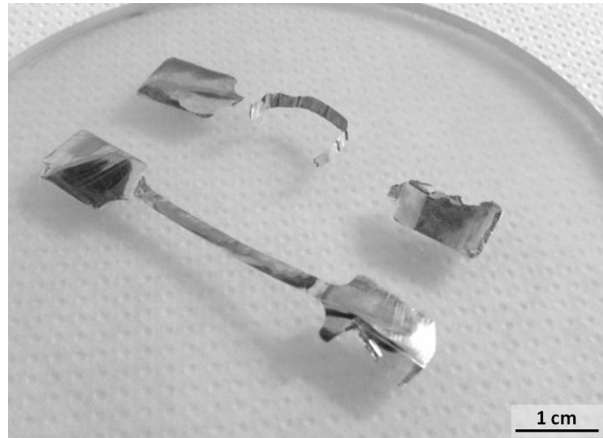


Figure 5-6 : Rupture mécanique d'éprouvettes en MC2 lors de l'aminçissement (épaisseur de 17  $\mu\text{m}$ )

### Synthèse

*Le dispositif d'aminçissement sélectionné permet l'aminçissement de matière (éprouvettes) de grande dimension (35 mm) avec une faible variation d'épaisseur (2  $\mu\text{m}$ ).*

*Différentes configurations et géométries d'échantillons ont été amincies. Nous avons ainsi pu identifier les configurations optimales répondant à deux critères : minimisation de la durée de fabrication et disponibilité de la matière.*

*Nous avons pu réaliser des aminçissements dans la gamme d'épaisseur 20-500  $\mu\text{m}$ . Nous avons constaté une meilleure stabilité du dispositif pour les faibles épaisseurs (épaisseur <100  $\mu\text{m}$ ). Ceci se traduit par un profil d'épaisseur plus régulier avec une variation d'épaisseur plus faible (+/-1  $\mu\text{m}$ ).*

*Un micromètre de contrôle permet de quantifier l'enlèvement de matière d'un échantillon à une dizaine de micromètres près. Une technique d'aminçissements interrompus suivis d'observations a été employée pour une localisation plus précise de la zone de prélèvement. Ceci a été mis en place pour les éprouvettes de type « zone d'interdiffusion » (Z.I.).*

## **2. Caractérisation mécanique à haute température du gradient de propriétés sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique**

Le comportement mécanique d'éprouvettes dont l'épaisseur peut atteindre quelques dizaines de nanomètres a pu être investigué via le développement de machines dédiées à des applications dans le domaine de la microélectronique. Ces dispositifs astucieux ne peuvent être utilisés dans notre cas compte tenu des conditions de sollicitation, en particulier, les hautes températures. Ainsi, la caractérisation du comportement mécanique à haute température de ce genre de produits ultraminces impose le développement de bancs d'essais dédiés. Notre objectif ici n'est pas de caractériser l'effet de l'épaisseur des éprouvettes sur la résistance à l'endommagement mais plutôt de définir l'épaisseur critique au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet d'épaisseur. En effet, nous souhaitons caractériser les propriétés volumiques d'un produit mince et donc nous affranchir au maximum des effets de surfaces. C'est pourquoi, nous avons apporté un soin particulier à l'atmosphère dans laquelle est conduit l'essai mécanique. Suite au choix et à l'optimisation de l'atmosphère d'étude, nous avons réalisé des essais de traction à haute température sur les différentes zones caractéristiques du gradient de microstructure : substrat, revêtement et zone d'interdiffusion à l'état de réception. Nous présentons ces résultats dans le paragraphe suivant.

### **2.1. Essais sous différentes atmosphères contrôlées**

L'atmosphère d'essai peut avoir un impact considérable sur la réponse mécanique d'une éprouvette, notamment sur des géométries à fort ratio surface/volume. Les atmosphères souvent nommées « inertes » et communément utilisées dans le cadre d'essais mécaniques à haute température sont le vide, l'argon ou encore l'argon hydrogéné [1, 4, 24, 35, 37, 79]. Mais aucune de ces atmosphères n'est réellement inerte du fait de la très grande stabilité de l'alumine et de la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau résiduels dans ces gaz. Afin de réduire l'oxydation à haute température d'alliages métalliques, il convient de réduire au maximum la pression partielle en dioxygène ( $p_{O_2}$ ) dans l'enceinte. La  $p_{O_2}$  dans de telles atmosphères est comprise entre  $1.10^{-5}$  et  $5.10^{-10}$  bar, sauf dans l'Ar-H<sub>2</sub> où elle peut être beaucoup plus faible mais où de la vapeur d'eau peut être présente dans des quantités équivalentes. Dans cette gamme de pressions partielles, des oxydes stables (Diagramme d'Ellingham en Annexe 1) à faible cinétique de croissance se forment à haute température, tels que l'alumine- $\alpha$ . Dans les systèmes étudiés, nous nous attendons à la formation d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont la croissance ne peut être empêchée qu'en dessous d'une  $p_{O_2}$  de  $10^{-36}$  et  $10^{-33}$  bar respectivement 950 et 1100°C. Rappelons que la cinétique de croissance d'une couche dense d'alumine- $\alpha$  n'est pas ou peu sensible à la  $p_{O_2}$ , du moment où celle-ci permet la formation de l'oxyde [356].

C'est pourquoi, nous avons testé différentes atmosphères couramment employées dans le domaine de la mécanique à haute température, à savoir le vide, l'argon de haute pureté et l'argon de haute pureté désoxydé.

### 2.1.a) Essais sous vide

Un vide secondaire d'air de  $2,5.10^{-6}$  mbar correspond à une  $p_{O_2}$  de  $5,0.10^{-7}$  mbar. Du point de vue de la thermodynamique des processus à l'équilibre, ce niveau de vide n'empêche pas la formation de l' $\alpha$ -alumine. De plus, il a été montré dans la littérature que la croissance de cette alumine est mixte [425] et majoritairement anionique [426]. Ce type de cinétique de croissance, gouverné par la diffusion de l'anion  $O^{2-}$  à travers la couche d'oxyde, dépend assez peu de la pression partielle d'oxygène. Ainsi, la croissance de la couche d'oxyde se fait aussi vite sous air que sous atmosphère à faible  $p_{O_2}$  [356]. De plus, en supposant que l'on puisse réduire voire inhiber la croissance de cette couche d'alumine, se pose le problème des tensions de vapeur des éléments métalliques constitutifs de l'alliage. Le phénomène de sublimation est tantôt exploité tantôt subi dans de nombreux procédés (EB-PVD, fabrication additive, MET ou MEB haute température, etc.). Les tensions de vapeurs des différents éléments constitutifs de nos alliages sont reportées sur la Figure 5-7. L'aluminium, le chrome, le nickel, le cobalt et l'yttrium ont des tensions de vapeur relativement élevées. Si l'on fait une expérience dans une atmosphère statique, un équilibre va être atteint et la sublimation de ces éléments n'aura pas de conséquence. Mais sous vide ou dans un flux de gaz important, ou encore en présence d'un point froid dans le réacteur où les espèces vont condenser, l'échantillon, s'il n'est pas protégé par une couche d'oxyde continue, va relâcher ces éléments en continu dans le gaz.

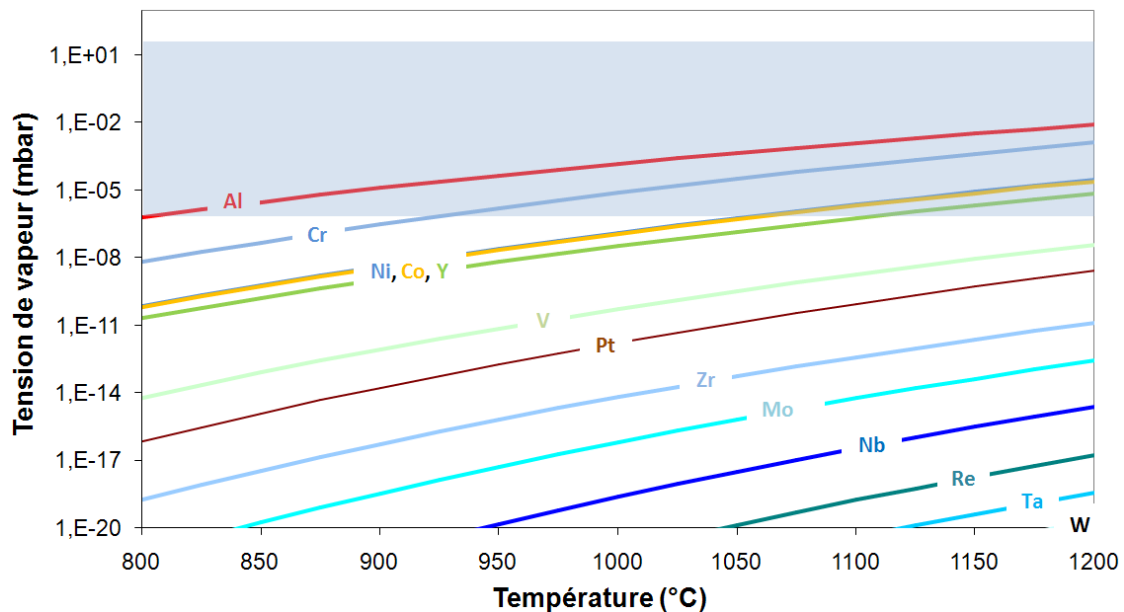


Figure 5-7 : Tension de vapeur de différents éléments chimiques en fonction de la température

Ce phénomène de volatilisation a été mis en évidence lors des premiers essais à haute température sous vide pour des durées d'essais inférieures à l'heure. Ainsi, de nombreux essais sous vide ont entraîné la formation de dépôt sur le tube en quartz, et ce, même en ayant préalablement pré-oxydés les échantillons et les lignes d'amarrage. Dès 950°C, la sublimation de l'échantillon et de la ligne d'amarrage ont lieu lors des maintiens en température (Figure 5-8.a)). Le niveau de vide étant constant dans la micro-machine, une hausse de la température d'essai favorise ce phénomène de sublimation en augmentant sa cinétique (Figure 5-8.b)). Il est donc fortement déconseillé d'imposer un vide secondaire au-delà de 950°C. Nous n'avons pas réalisé d'essais à plus basse température dans ce genre d'atmosphère.

A titre d'exemple, l'image des trous oblongs de la ligne fixe en MC2 est reproduite sur le tube en quartz via un dépôt. Au delà du phénomène physique, ce transfert de matière opacifie le tube de quartz et induit donc la mise hors service du dispositif de suivi de déformation. Ce choix d'atmosphère est donc incompatible avec la méthode de mesure dimensionnelle choisie.

Un essai rigoureux de sublimation de MC2 a été réalisé sur ce banc d'essai de manière à estimer la cinétique d'évaporation du MC2 dans une telle atmosphère ( $2,0 \cdot 10^{-6}$  mbar) à  $950^{\circ}\text{C}$  (Figure 5-8.c)). Pour se faire, deux plaquettes de MC2, polies jusqu'au papier SiC de grade P1200, mesurées et pesées, ont été fixées à chacun des thermocouples de régulation. Une plaquette en silice a été maintenue sur une nacelle en platine proche des échantillons. Un tel essai a écarté le micromètre optique lors du maintien à haute température ( $950^{\circ}\text{C}$ ) au bout de 12h d'essai. Une constante d'évaporation, dont la cinétique a été considérée comme linéaire, a pu être calculée à partir des variations de masse des plaquettes de MC2:  $k_{\text{évap}}(950^{\circ}\text{C}) = 6,5 \cdot 10^{-10} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , soit environ  $3 \text{ nm.h}^{-1}$  de MC2.



Figure 5-8 : Aspect de l'enceinte d'essai suite à la sublimation d'éléments d'alliage du MC2 :  
a) Essai 14h à  $950^{\circ}\text{C}$ , b) Essai 6h à  $1050^{\circ}\text{C}$ ,  
c) Montage visant à quantifier et identifier la volatilisation

Une analyse XPS du dépôt formé sur la plaquette de silice indique la présence des éléments chimiques les plus volatiles (Ni, Al, Cr, Co). Le cobalt s'avère être en moindre quantité. Le MC2 a une composition chimique relativement complexe. Du fait de la superposition des raies de sorties des éléments en analyses XPS, nous ne pouvons pas avancer avec certitude la présence des autres éléments constitutifs de l'alliage tel que Mo, Ta, W. Les pics de ces éléments sont noyés dans le bruit d'analyse. Néanmoins, les éléments majoritairement trouvés sont le nickel, le chrome et l'aluminium à hauteur de respectivement : 30%, 20%, 50%. Le phénomène de sublimation, tout comme celui d'oxydation, est un phénomène sélectif qui peut conduire à la déstabilisation d'une microstructure. Les teneurs mesurées en Al, Cr et Ni, différentes de la composition nominale de l'alliage, sont en accord avec les valeurs de tension de vapeur et de la composition de l'alliage. Dans notre cas, nous pouvons proposer le mécanisme suivant : la sublimation concomitante de l'aluminium et du chrome suggère fortement que ce phénomène se

déroule essentiellement à l'aplomb de la matrice. Au fur et à mesure de la sublimation de l'aluminium et du chrome, la fraction surfacique de matrice croît en augmentant considérablement la surface d'échange. En effet, nous supposons que la sublimation de l'aluminium depuis la phase intermétallique est moins favorisée (liaison intermédiaire entre une liaison à caractère métallique et covalente) comparativement à celle de l'aluminium en solution solide dans la matrice. Même s'il n'est pas envisageable de poursuivre les essais à haute température sous vide, nous avons estimé l'impact de l'évaporation sur les propriétés en fluage du MC2 en Annexe 4.

#### 2.1.b ) Essais sous argon

L'écrantage de la mesure du déplacement et la sublimation du matériau nous ont amenés à modifier l'environnement utilisé lors de nos essais. L'emploi d'argon voire même d'argon hydrogéné, contribue à l'amélioration de la durée de vie d'éprouvettes paroi mince [1, 37]. Les éprouvettes sont tout de même oxydées en fin d'essai. Nous avons testé le MC2 sous une atmosphère d'argon contenant 50ppm d'impuretés dont environ 10ppm de dioxygène. Cette pression partielle d'oxygène est largement suffisante pour oxyder différents constituants du MC2. Cependant, dans le cas où l'enceinte est mise sous pression puis isolée, un appauvrissement progressif en dioxygène, consommé par l'oxydation des lignes d'amarrage et de l'éprouvette, a certainement lieu. Compte tenu du volume de l'enceinte d'essai, la consommation totale de l'oxygène par croissance exclusive d'une couche d'oxyde sur l'éprouvette conduirait à une épaisseur d'alumine de 150 nm. Pour tenter de valider ce calcul, nous avons adopté la même démarche que pour l'essai de sublimation (mesure et pesée des échantillons avant/après essai). Différentes températures ont été étudiées (950°C, 1050°C, 1100°C et 1150°C). Après 20h passées à chacune de ces températures, le gain de masse est de  $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  soit 1,72  $\mu\text{m}$  d'alumine formée à 1150°C durant 20h. La source d'oxygène est donc supérieure à celle introduite par l'argon dans l'enceinte (adsorption d'eau et de dioxygène sur les parois de l'enceinte et notamment le tube en quartz). Avec une telle constante d'oxydation, l'épuisement du volume d'oxygène du réacteur aurait du avoir lieu en 7-8 minutes. La source d'oxygène est ainsi 47 fois plus importante que celle apportée par l'argon. Raffaitin [193] a trouvé une constante d'oxydation parabolique à 1150°C de  $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le MC2 dans un flux d'air synthétique avec un gain de masse de 0,38  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  au bout de 20h. Ce gain de masse correspond à la formation d'une couche d' $\alpha$ -alumine de 2,0  $\mu\text{m}$  au bout de 20h, ce qui est très proche de ce que nous avons trouvé dans l'argon. L'analyse DRX d'un de ces échantillons avec un angle d'incidence faible (2° et 4°) permet d'identifier la nature des oxydes formés lors de ces maintiens en température, tels que l'alumine et la chromine (Figure 5-9). La chromine provient probablement du maintien de 20h à 950°C. Ces identifications ont été confirmées par analyses Raman (Figure 5-11). En conclusion, ce type d'environnement ne permet pas de s'affranchir des effets d'oxydation mais empêche la sublimation d'éléments d'alliage du MC2.



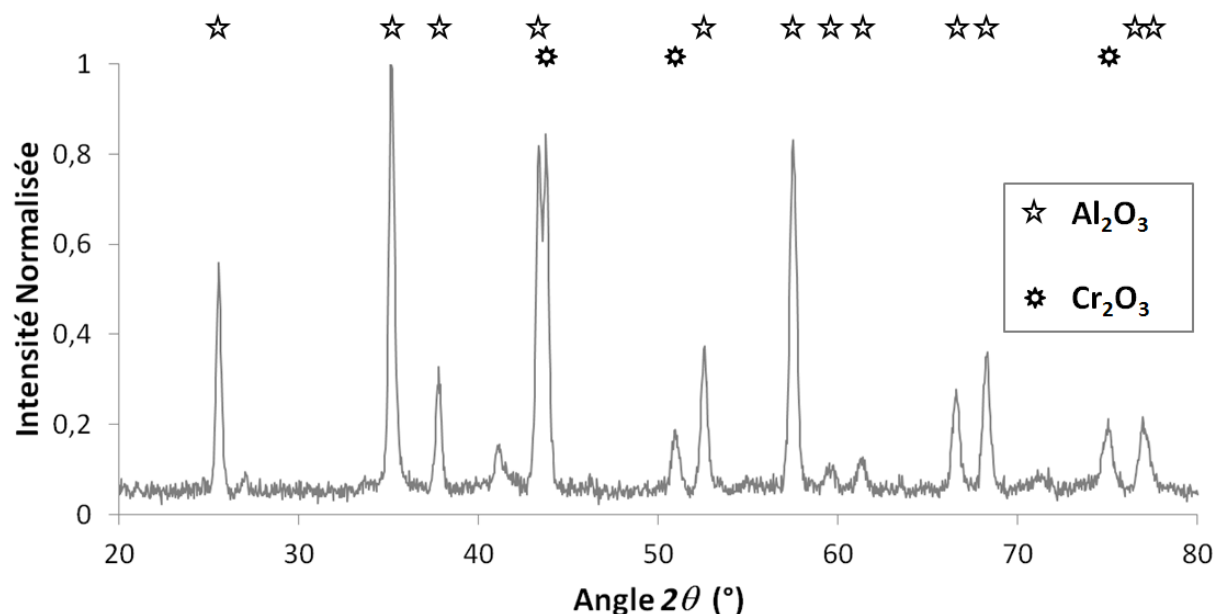


Figure 5-9 : Diagramme RX d'un échantillon oxydé sous air haute pureté (20h à 950°C, 1050°C, 1100°C et 1150°C)

### 2.1.c) Essais sous « argon amélioré »

L'emploi d'argon hydrogéné peut générer une diffusion de l'hydrogène dans l'alliage ou encore la réduction d'oxydes, ce qui pourrait favoriser le phénomène de sublimation. L'objectif suivant a donc été de dégazer l'enceinte et de piéger l'oxygène avant de réaliser l'essai de fluage sous pression atmosphérique d'argon. Pour ce faire, nous avons utilisé des pièges à oxygène (« getters ») sous la forme de copeaux de zirconium qui forme un oxyde très stable à croissance relativement rapide par rapport à l'alumine. Nous avons également mis au point une procédure d'étuvage. Si besoin, un dispositif purificateur peut être rajouté sur la ligne d'arrivée d'argon avant le réacteur, mais nous avons vu précédemment que l'apport d'oxygène par le gaz inerte n'est pas le problème majeur. C'est finalement la pression partielle d'eau qui mérite d'être abaissée le plus possible. La Figure 5-10 présente une comparaison des microstructures au voisinage de la surface en contact avec le milieu pour deux échantillons ayant été testés sous argon haute pureté « amélioré » ou non. Le soin apporté au contrôle de l'atmosphère d'essai a un impact considérable sur l'épaisseur de la zone affectée par l'oxydation. Sous argon haute pureté « amélioré », la zone de déplétion est quasi inexistante, inférieure à la taille d'un précipité  $\gamma'$  à l'état de réception. Pour un maintien équivalent, sous argon non « amélioré », l'épaisseur de la zone de déplétion est d'environ 6  $\mu\text{m}$ , soit 13 rangées de précipités  $\gamma'$ . Cette différence d'oxydation peut s'expliquer par quatre choix protocolaires lors des essais mécaniques :

- l'étuvage de l'enceinte avant de débiter chaque essai mécanique (15 minutes sous vide à 300°C avec éprouvette), qui permet de désorber l'eau et ainsi de réduire la pression en vapeur d'eau à haute température.
- l'injection d'argon haute pureté à 300°C au sommet du doigt de gant (au niveau d'une nacelle chargée de copeaux de zirconium) jusqu'à obtenir une pression totale de 1,3 bar dans l'enceinte.
- Le choix de travailler en surpression atmosphérique d'argon et non en flux continu (non renouvellement en impureté oxydante)

- le maintien à 300°C pendant 15 minutes, qui permet l'appauvrissement en dioxygène par l'oxydation préférentielle du zirconium à cette température.

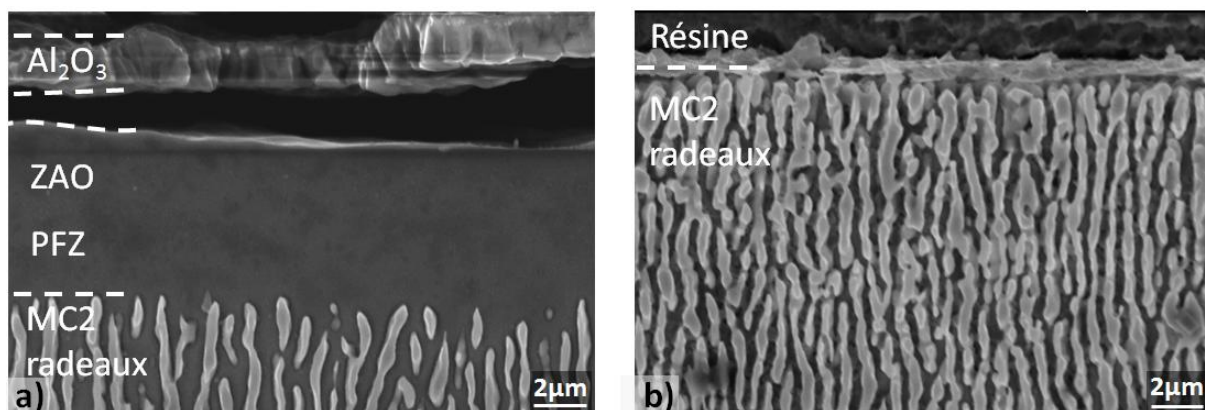


Figure 5-10 : Zone affectée par l'oxydation selon l'atmosphère "inerte" employée dans l'enceinte :  
a) Essai sous argon haute pureté, b) Essai sous argon haute pureté "amélioré"

Nous avons réalisé des analyses par spectrométrie Raman en absorption pour la chromine et en fluorescence pour l'alumine suite aux essais réalisés sous les différentes atmosphères (vide, argon haute pureté amélioré ou non). Nous avons identifié l'alumine- $\alpha$  (argon haute pureté amélioré ou non) et la chromine (argon haute pureté amélioré) suite aux différentes atmosphères. Ces atmosphères ne permettent pas d'empêcher la formation de l'alumine. Cependant, nous pouvons apporter des informations supplémentaires quant à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le rapport temps d'analyse/intensité du signal peut servir d'indicateur quant à l'épaisseur de matériau excitée par le laser monochromatique. L'alumine est très sensible aux analyses Raman en fluorescence. Des temps d'analyse d'une seconde sont largement suffisants pour l'identification sur oxyde dense et épais ou poudre. Ceci a été le cas pour l'échantillon ayant évolué sous argon haute pureté. Le temps nécessaire à l'obtention d'un signal convenable pour les échantillons ayant évolué sous vide ou sous argon haute pureté amélioré est 180 fois plus élevé (Figure 5-11). Ceci implique des épaisseurs de couches d'oxydes largement inférieures à la profondeur de pénétration du laser. De plus, sur l'échantillon oxydé sous argon haute pureté, la chromine est visible par DRX mais pas par analyse Raman. L'alumine, relativement épaisse dans ce cas, occulte peut être la réponse de la chromine.

L'emploi d'argon a permis de palier au problème de la sublimation. Le choix du protocole de purification adopté permet de limiter également la croissance de ces couches d'oxyde. En termes d'environnement, la procédure d'essai sur produits ultraminces est donc définie.

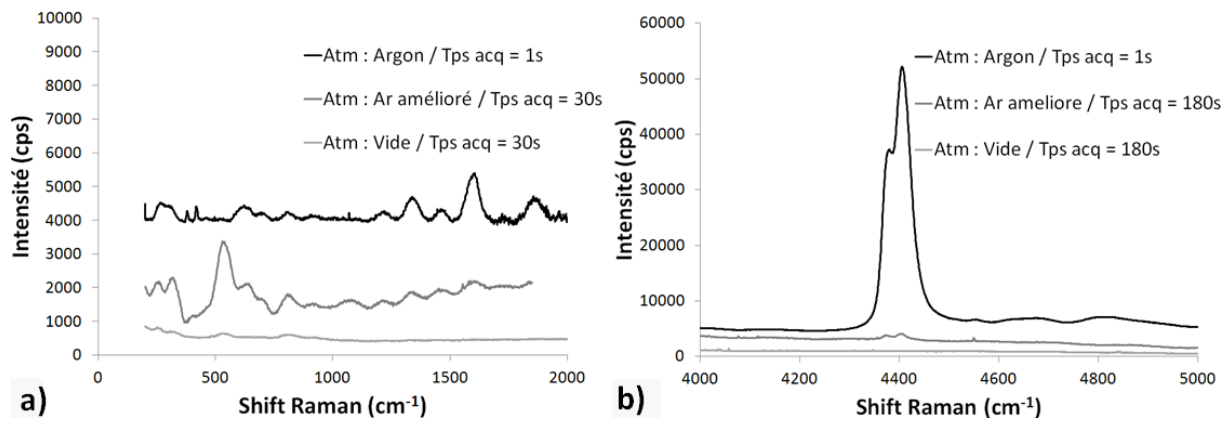


Figure 5-11 : Analyses Raman correspondant aux différents essais sous atmosphère contrôlée :  
a) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.1.d) Effet de l'atmosphère pour un essai de fluage à 950°C-240MPa

La zone de déplétion est un excellent repère microstructural pour quantifier l'oxydation. Certains modèles considèrent cette zone de déplétion comme non porteuse du chargement mécanique. Nous avons ainsi calculé la consommation de section du fait de l'évaporation et de l'oxydation sous argon à 950°C au cours du temps pour des éprouvettes de 50 et 200  $\mu$ m. Ce calcul nous a permis d'estimer l'évolution de la contrainte et donc de l'impact sur la vitesse de fluage en régime secondaire au cours du temps. La Figure 5-12 précise l'amplitude de ces effets. Le retour sur essais mécaniques permet d'estimer la zone affectée par l'oxydation pour un essai de fluage à 10 fois plus importante que la zone de déplétion observée. Cet écart entre zone affectée microstructuralement et mécaniquement peut s'expliquer à l'échelle atomique par le profil de composition chimique et la diffusion de lacunes. Lors de simulations d'effet de la zone de déplétion à 950°C, la vitesse de fluage d'une éprouvette de 50  $\mu$ m d'épaisseur est multipliée par 3 au bout de 250h sous vide comme sous argon haute pureté. Ce facteur multiplicatif vaut 1,2 pour une éprouvette d'épaisseur initiale de 200  $\mu$ m évoluant dans ces deux atmosphères. Ne constatant pas de zone de déplétion dans le cas d'atmosphère d'argon haute pureté « amélioré », nous considérons cet effet de surface négligeable vis-à-vis de la réponse mécanique en fluage à haute température des éprouvettes ultraminces ( $k_{\varepsilon}(t)=1$ ).

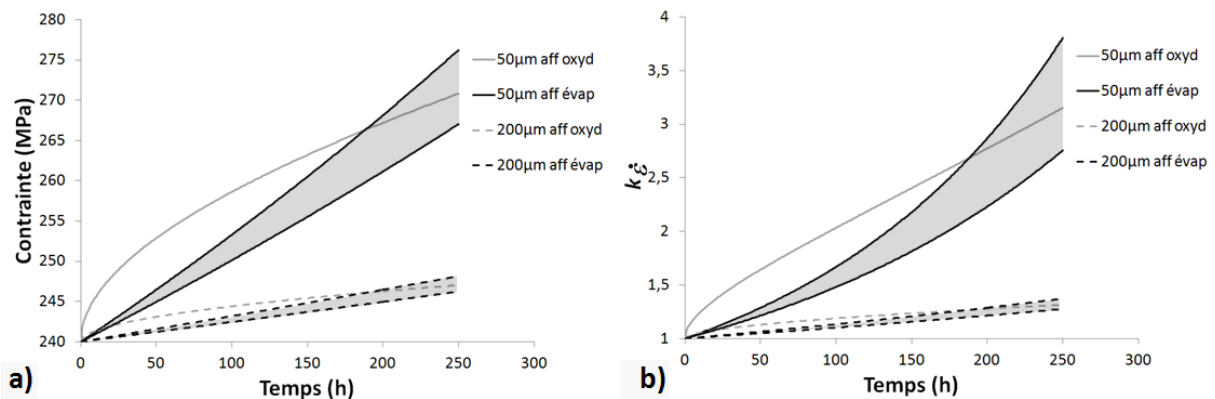


Figure 5-12 : Effet de l'oxydation et de l'évaporation du MC2 sur la réponse en fluage à 950°C-240MPa : a) Contrainte vue par la zone porteuse, b) Coefficient d'impact sur la vitesse de fluage secondaire

## 2.2. Essais de traction sur substrat

Des essais mécaniques de traction sur des éprouvettes de MC2 de 130  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été réalisés à 950°C, 1050°C et 1100°C sur la microstructure état de réception ( $2,1 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1} < \dot{\epsilon}_{\text{Elast}} < 1 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ). Nous avons rassemblé sur la Figure 5-13 les courbes « contrainte nominale - déformation nominale » correspondant aux trois températures étudiées. Deux clichés sont également reportés sur cette figure, à savoir : la répartition macroscopique des dendrites ainsi que la microstructure cuboïdale  $\gamma/\gamma'$  représentative de l'état de réception. La déformation vraie a été calculée à partir des mesures optiques pour les températures 950°C et 1050°C et du déplacement de la traverse pour la condition 1100°C. Le déplacement de la traverse prend en compte les variations dimensionnelles totales de la ligne. Malgré la grande différence de raideur entre la ligne et l'éprouvette, la stabilisation thermique de la ligne et la ductilité du platine entre le mors (ligne) et le mors serrant de l'éprouvette peuvent expliquer cet écart entre la mesure de déformation via le déplacement de la traverse et la mesure optique. A cette température, la forte luminosité sature le capteur CCD du micromètre optique, rendant impossible le seuillage nécessaire à la mesure. L'emploi d'un filtre optique est ainsi justifié. Nous n'avons pas rencontré ce problème sur le banc de fluage dont la conception est identique. L'analyse des courbes de traction nous permet de mesurer la diminution des propriétés mécaniques ( $E$ , limite d'élasticité et  $R_m$ ) en fonction de la température. Par rapport aux essais de Cormier [208], nous notons une ductilité beaucoup plus faible pour nos échantillons ( $16,4\% < A\%_{\text{Cormier}} < 23,4\%$  et  $3,0\% < A\%_{\text{Ce travail}} < 3,5\%$ ). Cet écart de ductilité peut s'expliquer par l'effet produit mince et en particulier par la proportion importante de porosités ( $26 \text{ mm}^{-2}$ ) de taille moyenne 16 fois plus faible que l'épaisseur de l'éprouvette. Les pores de plus grands diamètres sont 5 fois plus petits que l'épaisseur de l'éprouvette. La taille relative de ces défauts par rapport à l'épaisseur de l'éprouvette constitue probablement l'origine des écarts de ductilité mesurés.

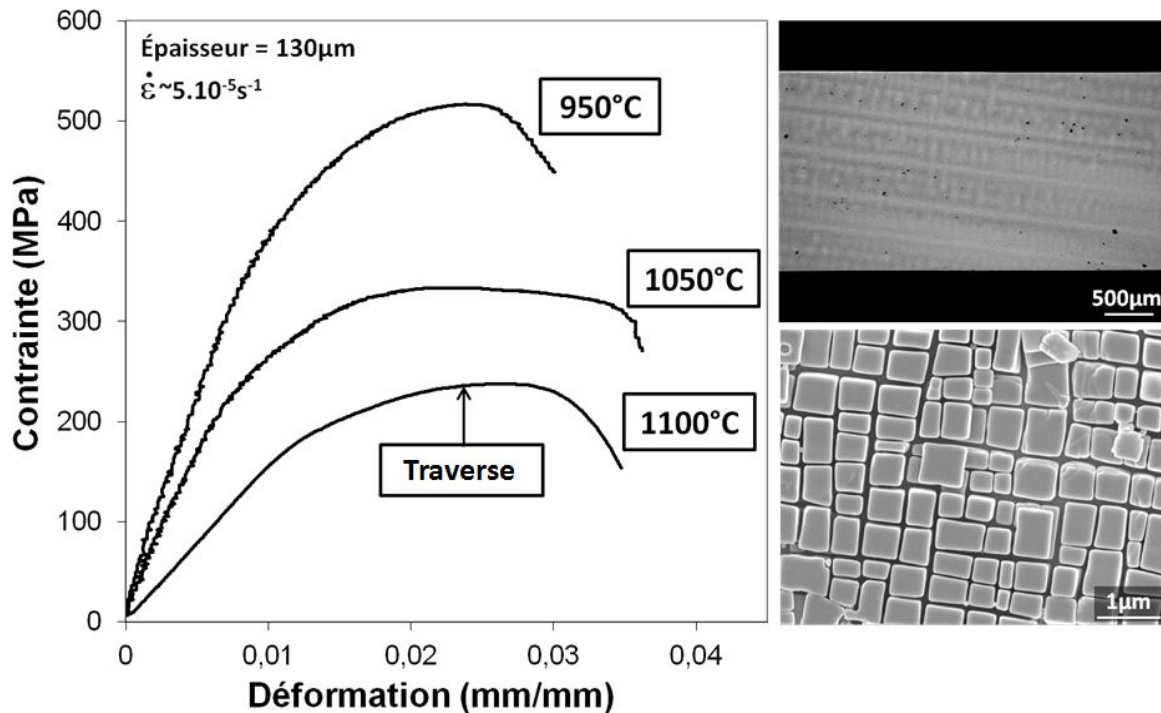


Figure 5-13 : Essais de traction sur éprouvette Z.S. MC2 à l'état de réception. Observation de la macrostructure dendritique et de la microstructure  $\gamma/\gamma'$

Nous avons mesuré les  $R_{p0,2\%}$  et  $R_m$  pour les différentes températures. Les propriétés mécaniques monotones du MC2 ont déjà été identifiées à haute température sur matériau massif [208, 373]. C'est pourquoi, nous avons pu comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Lors des essais mécaniques, nous avons imposé une vitesse de déplacement de la traverse de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$ , ce qui correspond à une vitesse de déformation de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  au niveau de la zone utile de l'éprouvette. Du fait de la raideur de la ligne, nous avons noté via l'emploi du micromètre optique une vitesse de déformation plus lente dans le domaine élastique de l'éprouvette. En régime élastique, les vitesses de déformation sont respectivement  $2,8 \cdot 10^{-5}$  et  $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $950^\circ\text{C}$  et  $1050^\circ\text{C}$ . La vitesse de déformation dans le domaine plastique tend vers celle demandée ( $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Nous avons reportés sur la Figure 5-14 la limite d'élasticité ( $R_{p0,2\%}$  sur la Figure 5-14.a) et la contrainte maximale ( $R_m$  sur la Figure 5-14.b)) mesurées sur éprouvettes ultraminces (triangles) ainsi que les résultats des essais de Cormier [208] et Pessah [373]. L'ensemble de nos résultats est rappelé dans le Tableau 5-1.

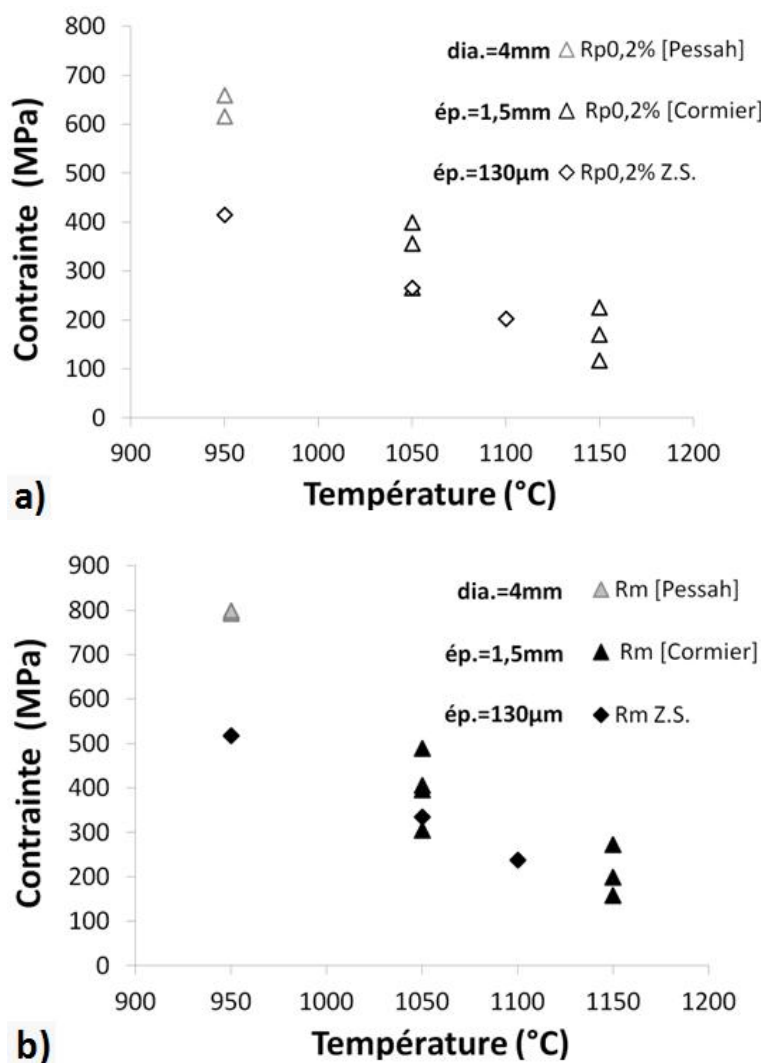


Figure 5-14 : Propriétés mécaniques du MC2 à haute température : a)  $R_{p0,2\%}$ , b)  $R_m$

Dans l'intervalle de température au sein duquel les précipités  $\gamma'$  se dissolvent, le MC2 est sensible à la vitesse de déformation. En effet, Cormier a réalisé des essais à différentes vitesses de déformation et a noté une différence de comportement. Selon Cormier, la limite d'élasticité comme la résistance maximale, diminuent lorsque la vitesse de déformation diminue. La réduction de la fraction volumique de phase  $\gamma'$  ainsi que les mécanismes physiques qui l'accompagnent perturbent les modes de déformation de telle sorte que la composante viscoplastique de la déformation contribue beaucoup plus tôt à la déformation macroscopique. En utilisant les données de Cormier, nous avons pu relier la limite d'élasticité  $Rp_{0,2\%}$  à la température d'essai et à la vitesse de déformation ( $T$  en °C et  $\dot{\epsilon}$  en  $s^{-1}$ ) :

$$Rp_{0,2\%}(\dot{\epsilon}, T) = (0,25 T - 286,5) \text{Log}^2(\dot{\epsilon}) + (1,87 T - 2088,5) \text{Log}(\dot{\epsilon}) + (1,62 T - 1461)$$

A l'aide de cette relation, nous avons pu comparer nos résultats à ceux de la littérature. Le problème de mesure optique à 1100°C, nous demande de borner la vitesse de déformation entre  $4,8.10^{-5} < \dot{\epsilon} (s^{-1}) < 1,0.10^{-4}s^{-1}$ . Cet encadrement correspond à l'extrapolation linéaire des essais à 950°C et 1050°C. A 950°C, la limite d'élasticité calculée provient de l'extrapolation de l'équation présentée ci-dessus. Nous notons que nos résultats sont systématiquement plus faibles que ceux de la littérature, avec un écart relatif maximal de 14%. Cet abattement des propriétés mécaniques peut provenir d'un effet de la matière (coulée) comme du banc d'essai développé dans le cadre de cette étude. Ainsi, nous avons listé différentes sources susceptibles d'expliquer cet abattement des propriétés mécaniques :

- Un effet produit mince. La présence d'une surface et notamment d'une surface libre peut entraîner un abattement des propriétés mécaniques [89-93]. Cet effet a clairement été identifié sur matériaux polycristallins, monocristallins, de haute pureté ou alliés. Certains auteurs trouvent un abattement de l'ordre de 15% sur la limite d'élasticité [92, 100-102]. Cependant, la microstructure  $\gamma/\gamma'$ , du fait de sa morphologie limite l'effet de surface libre car seuls les derniers couloirs  $\gamma$  débouchant en surface peuvent être affectés. Donc, même si un adoucissement local des propriétés peut être envisagé, il n'affectera qu'un à deux micromètres. C'est pourquoi, la perte de confinement lié aux effets de surface ne semble pas être à l'origine d'un tel abattement.

- Une variation d'épaisseur. La contrainte a été calculée à partir de la moyenne de 5 mesures d'épaisseur. En prenant en compte la section minimale mesurée sur chaque éprouvette, nous pouvons évaluer l'abattement en termes de contrainte locale à 1,5%, 3,1% et 2,3% aux températures respectives 950°C, 1050°C et 1100°C. La variation d'épaisseur ne permet donc pas d'expliquer à elle seule cet abattement des propriétés.

- La porosité. Celle-ci, mesurée sur notre alliage ( $26\text{mm}^{-2}$ ), peut contribuer à la baisse des propriétés mécaniques. En effet, un défaut a un impact sur le comportement mécanique d'autant plus important que le produit concerné est mince.

- Précédemment, nous avons évoqué le bimatériau dendrite/espace interdendritique (D/ID) auquel est associée une échelle que l'on doit mettre en regard de la dimension des éprouvettes. En effet, nous soupçonnons un effet composite dans le domaine de température de dissolution de la phase  $\gamma'$  que nous traiterons en Annexe 2. En considérant une dendrite comme une fibre renforçante et l'espace interdendritique comme la matrice, nous suggérons un effet du nombre de dendrites par unité de surface sur la réponse mécanique du composite « monocristallin ». La désorientation d'une dendrite vis-à-vis de la

direction de sollicitation mécanique peut engendrer à notre sens deux effets : l'un, se traduisant par l'anisotropie du comportement, via la désorientation entre l'axe de sollicitation et l'axe primaire de la dendrite. L'autre effet de cette désorientation impact directement la géométrie du composite (fibres longues/fibres courtes). En effet, les « fibres dendritiques » débouchent en surface, ce qui rend le composite à la fois à fibre courtes et longues alignées. Avec une désorientation de 8°, similaire à celle mesurée par Cormier [208], la longueur maximale d'une fibre est de 14,3 mm de long pour une largeur de 2mm. Cette longueur correspond à 57% de la longueur de la zone utile de nos éprouvettes. La géométrie des éprouvettes utilisées par Cormier, est deux fois plus large et la zone utile deux fois plus courte. Ainsi, elle peut contenir des dendrites entières le long de la zone utile sur 2mm de large, les deux derniers millimètres étant à fibre courtes (Figure 5-15 : Macrostructure dendritique à l'échelle de l'éprouvette. Mise en valeur de l'effet composite D/ID à fibres courtes et longues (Figure 5-15). En termes d'épaisseur, notre géométrie d'éprouvette est 11,5 fois plus mince. Enfin, il faut noter que l'épaisseur de nos éprouvettes est également 2,5 fois plus faible que la taille du motif dendritique. De ce fait, une différence de comportement mécanique entre dendrite et espace interdendritique sera d'autant plus facilement perceptible avec ce type de géométrie.

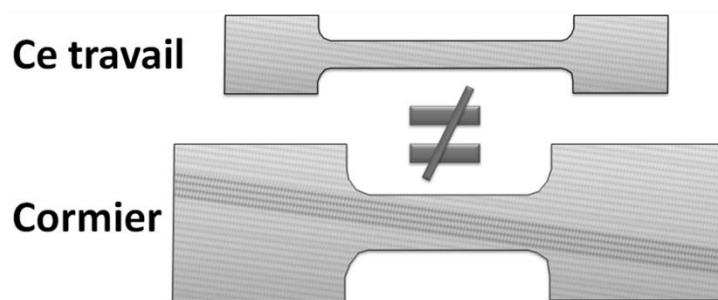


Figure 5-15 : Macrostructure dendritique à l'échelle de l'éprouvette. Mise en valeur de l'effet composite D/ID à fibres courtes et longues

- Un échauffement local de l'éprouvette. Nous n'avons pas constaté de répétabilité quant à la position de la rupture le long de la zone utile de l'éprouvette. Les paramètres de régulation relevés lors des essais sont identiques pour les différents essais menés à la même température. C'est pourquoi, ce facteur ne semble pas être le facteur prépondérant vis-à-vis de l'abattement des propriétés mécaniques.

- Un échauffement du capteur de force. Grâce au banc d'essais mécaniques à charge statique interne, nous avons constaté une variation de la force mesurée par le capteur de force lorsque sa température varie. En effet, du fait de la proximité entre l'éprouvette et le capteur de force (25 cm) et malgré l'interposition d'un écran thermique, ce dernier chauffe lors de maintien à haute température. A 31°C, le capteur indique une variation de -0,5 N par rapport à la valeur relevée à 22°C. Cette dérive permet d'expliquer un écart de -2 MPa sur une éprouvette de 130 µm d'épaisseur. Ce n'est donc pas ce phénomène qui explique les écarts de comportement mécanique observés.



Tableau 5-1 : Limite d'élasticité du MC2 en fonction de la température.

Température (°C)	$\dot{\varepsilon}_{Elast} (.s^{-1})$	Rp0,2% (MPa)	Rp0,2% équation (MPa)	Ecart relatif (%)
950°C	$2,8.10^{-5}$	477	483	1,2
1050°C	$4,1.10^{-5}$	280	326	14,1
1100°C	$4,8-10.10^{-5}$	225	242 -263	7,0-14,4

### 2.3. Essais de traction sur revêtement

Nous avons prélevé des éprouvettes de type revêtement dans un système complet MC2 revêtu NiCoCrAlYTa à l'état de réception. L'épaisseur moyenne de ces éprouvettes varie entre 54 et 60  $\mu\text{m}$ . Lors de l'amincissement, nous avons souhaité conserver les particules de surface et obtenir une rugosité comparable à celle d'une aube de turbines. C'est pourquoi, nous avons seulement écrêté la surface extérieure au papier SiC de grade P4000 (sur le dispositif d'amincissement, la finition diamant se faisant manuellement). La Figure 5-16 illustre l'irrégularité de la surface du fait de la forte rugosité initiale.

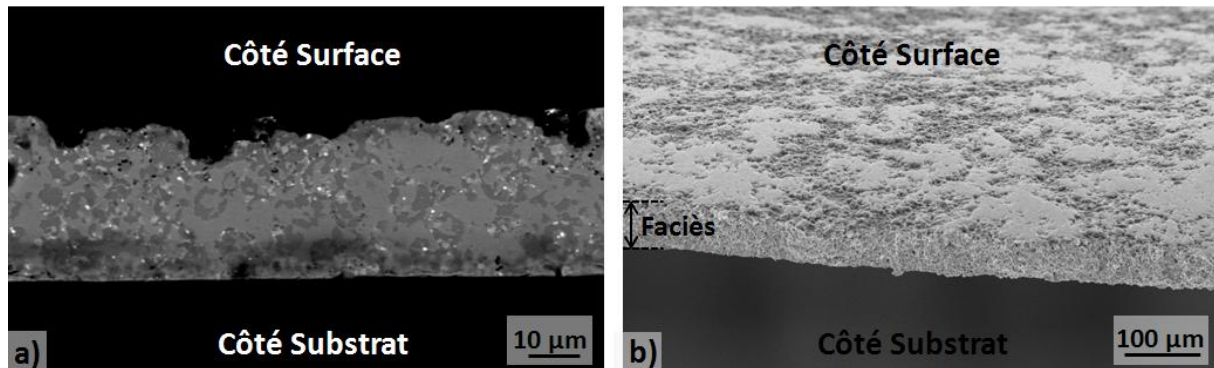


Figure 5-16 : Mise en évidence de la rugosité de l'éprouvette côté surface du système : a) Observation de la tranche polie de l'éprouvette, b) Observation de la surface tiltée sur une éprouvette rompue

Initialement, nous avions prévu de réaliser des essais de traction et de fluage dans la gamme de température 950°C-1100°C. Ceci s'est avéré impossible à réaliser dans la mesure où, compte tenu de l'épaisseur des éprouvettes et des propriétés mécaniques du revêtement, notre dispositif ne permettait pas d'appliquer des chargements inférieurs à 2N. Cette charge minimale appliquée à l'éprouvette de revêtement suffit à la plastifier et à la faire fluer lors de la montée en température. Ces essais sont comparables à de la traction évanescente. Nous avons reporté sur la Figure 5-17 la courbe de la déformation totale en fonction de la température pour un essai sur chaque banc (traction, fluage). Nous avons constaté une déformation maximale à rupture de 6 à 6,5% pour ces deux essais. Ces niveaux de déformation sont loin de la superplasticité ( $\varepsilon_{tot} = 400\%$ ) de ce type de revêtement



rapportée par Wood et Taylor [28, 293]. Le fluage semble s'initier sous ce chargement mécanique (55MPa) dès 650-700°C. Boudot [190] a mesuré le coefficient de dilatation du NiCoCrAlYTa électrodéposé ainsi que l'évolution du module d'Young avec la température. Des relations polynomiales permettent de modéliser les deux comportements thermiques et mécaniques.

- Evolution du module d'Young avec la température :

$$E(T) = -2,220.10^{-10} T^4 + 3,187.10^{-7} T^3 - 1,616.10^{-4} T^2 - 1,242.10^{-2} T + 1,827.10^2$$

- Evolution du coefficient de dilatation thermique avec la température :

$$\alpha(T) = (7,89.10^{-9} T^3 - 1,97.10^{-5} T^2 + 2,53.10^{-2} T + 4,54).10^{-6}$$

La somme de ces deux déformations (thermiques et élastiques) permet de mettre en évidence la contribution du fluage dans la réponse mécanique de nos échantillons jusqu'à 1000°C. Nous pouvons aussi constater que nos résultats sont en accord avec ceux issus du calcul tant que le fluage ne participe pas à la déformation. Bien entendu, la contribution de la déformation de fluage dépend de la charge appliquée mais aussi de la rampe de chauffage.

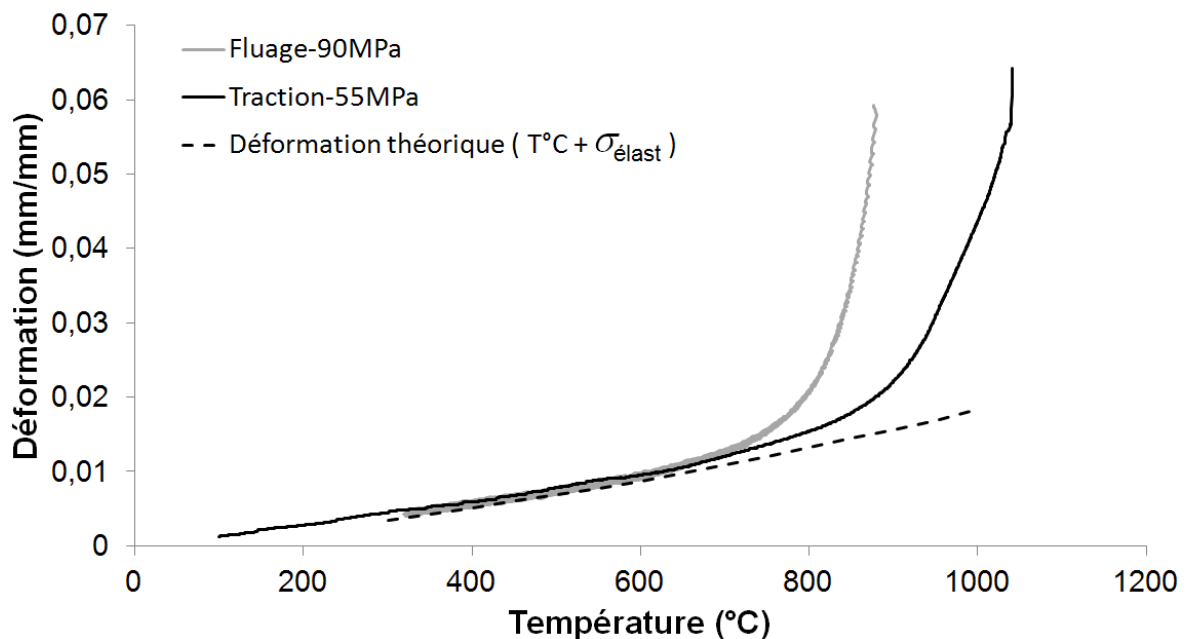


Figure 5-17 : Traction évanescence comparée à la déformation réversible théorique obtenue par Boudot [190]

En service, le revêtement se déforme du fait de la déformation du substrat mais également par son propre écoulement sous l'effet de la force centrifuge lors de la rotation du disque. Au-delà de 950°C, la contribution du fluage du revêtement est relativement forte. Lors d'essais conventionnels de fluage sur système complet, l'allongement du revêtement n'est lié qu'à la déformation du substrat. Le revêtement relaxe rapidement les contraintes et ainsi, la reprise d'effort par le revêtement est très faible. Ce résultat peut expliquer l'absence d'effet du chargement mécanique sur les cinétiques d'oxydation et d'interdiffusion sur système complet (Chapitre 4 : Partie 2.2.a)).

Suite à l'incapacité de réaliser un essai de traction uniaxiale conventionnel dans la gamme de température 950-1100°C, nous avons réalisé des essais de traction sur revêtement à température intermédiaire. Nous avons imposé une vitesse de déformation de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , vitesse identique à celle employée par Boudot. Nous avons ainsi réalisé des essais mécaniques sur éprouvettes de NiCoCrAlYTa d'une cinquantaine de micromètre d'épaisseur entre 650°C et 800°C. L'ensemble des courbes contrainte nominale-déformation nominale est reporté sur la Figure 5-18. Nous pouvons constater un effet de la température sur l'abatement des propriétés mécaniques ( $E$ ,  $R_{p0,2\%}$ ,  $R_m$ ) et une hausse de la ductilité. Les ductilités obtenues sont semblables à celles de Boudot sur produits plus épais. La ductilité croît significativement au-delà de 700°C. Ceci nous permet d'estimer la température de transition ductile-fragile aux alentours de cette température (DBTT : Ductile to Brittle Temperature Transition). L'accès à cette information est possible via l'emploi de bancs d'essais présentés dans le Chapitre 1 (Partie 2). Néanmoins, le banc d'essai développé au cours de cette thèse rend possible la caractérisation de l'allongement à rupture ainsi que la loi de comportement d'une telle microstructure issue d'un procédé de dépôt.

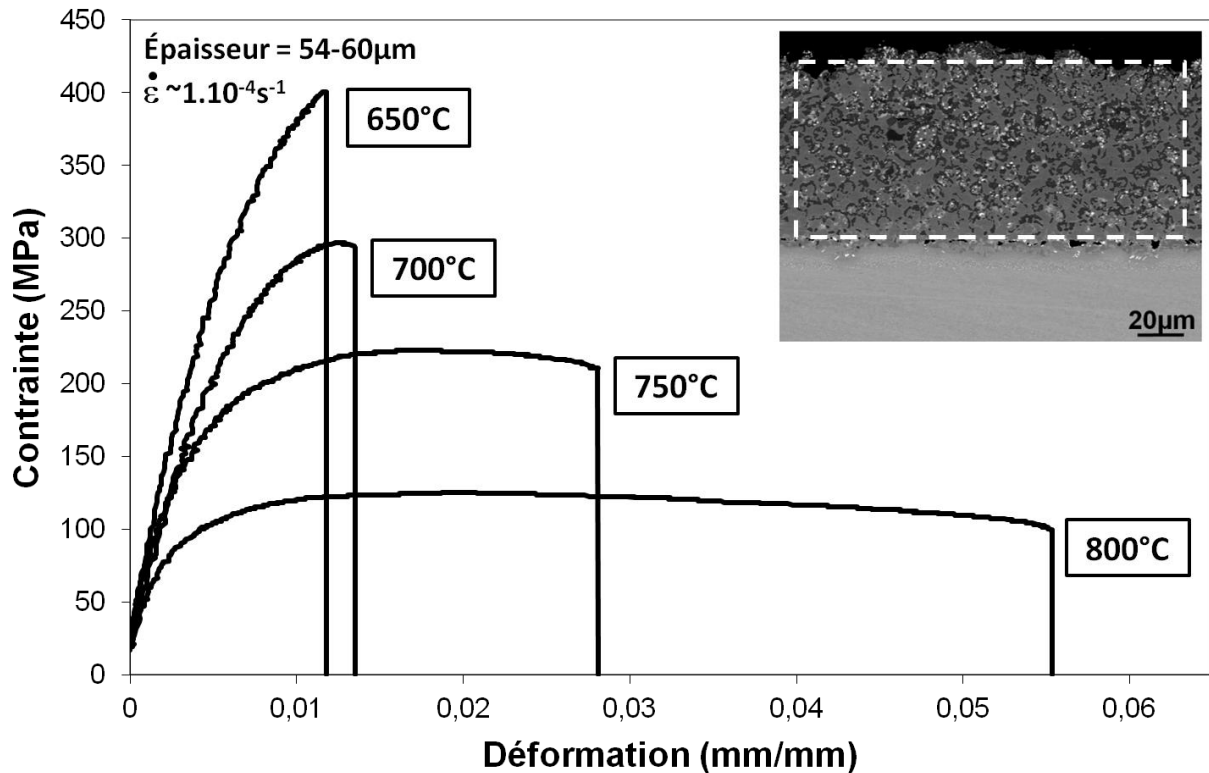


Figure 5-18 : Courbes de traction aux températures intermédiaires sur éprouvettes de NiCoCrAlYTa extraites sur systèmes complets

Boudot [190] a réalisé des essais mécaniques sur le même type de dépôt, plus épais (300 µm). Du fait de l'épaisseur des échantillons, ces essais ont pu être réalisés sur bancs d'essais conventionnels de traction. Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par Boudot considérés comme une référence. Nous avons reporté et comparé les  $R_m$  et  $R_{p0,2\%}$  aux différentes températures avec ceux obtenus sur produit épais (Figure 5-19). Nous pouvons constater que la limite d'élasticité et la contrainte à rupture décroissent de manière linéaire avec la température entre 650°C et 800°C. Cependant les résultats de nos essais mécaniques se situent 110MPa en dessous de ceux de Boudot. Ceci correspond à un écart relatif évoluant de 30 à 50% pour des températures d'essais de 650°C et 800°C. Cet

abattement des propriétés mécaniques est relativement conséquent. Nous pouvons cependant apporter différents éléments de réponse à cet effet :

- Une préparation d'échantillon différente. En effet, Boudot a poli ses éprouvettes de manière à avoir un état de surface convenable. Nous avons conservé une certaine rugosité représentative de celle existant sur pale (Figure 5-16). Pour son étude, elle a également enlevé les particules de surface qui constituent une couche que nous soupçonnons de moins bonne qualité en termes de propriétés mécaniques. (Chapitre 4 : Partie 2.2.a)). A ce sujet, les faciès de rupture montrent des différences de mode de rupture entre particules de cœur et particules de surface (Figure 5-20). Ces deux remarques suggèrent que la section portante des échantillons est plus faible que celle mesurée. En considérant la taille moyenne des particules de CrAlYTa à 7  $\mu\text{m}$ , la perte de cohésion d'une ou de deux particules engendre un abattement respectif de 13 et 26% pour une éprouvette de 54  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (12 et 23% pour une éprouvette de 60  $\mu\text{m}$ ). De plus, Si nous ajoutons à cela la rugosité de la surface de l'échantillon, la zone porteuse est encore plus faible. Le calcul des aires des crevasses amène à une réduction d'épaisseur de 10% supplémentaire pour une éprouvette de 54  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (9% pour une éprouvette de 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). De plus, cette rugosité induit des zones de concentration de contraintes néfastes pour la détermination des propriétés mécaniques. Ces observations et mesures expliquent la forte contribution de la rugosité de l'éprouvette et de la cohésion des particules d'extrême surface du revêtement sur l'abattement des propriétés mécaniques observé.
- Une qualité de dépôt différente. La comparaison de nos travaux avec ceux de Raffaitin permet d'attester d'une moins bonne qualité de dépôt en termes d'oxydation et d'interdiffusion. Ces résultats ont été confirmés dans le cadre de la thèse de Goti [423]. Nous ne nous sommes pas intéressés au pourquoi de cette différence de qualité (taux de porosité, compacité, cohésion, etc.). Néanmoins, elle peut avoir un effet sur les propriétés mécaniques, les essais de Boudot étant antérieurs aux travaux de Raffaitin.
- Une différence de thermique. Tout comme pour la zone substrat, nous ne pouvons pas écarter des problèmes inhérents au banc d'essais. En prenant en compte la réduction de zone porteuse liée à la cohérence et à la rugosité, nous avons pu calculer l'écart de température par rapport aux essais références de Boudot. Nous avons noté des écarts de 13°C, 19°C, 17°C et 17°C pour les températures de consigne respectives 650°C, 700°C, 750°C et 800°C.

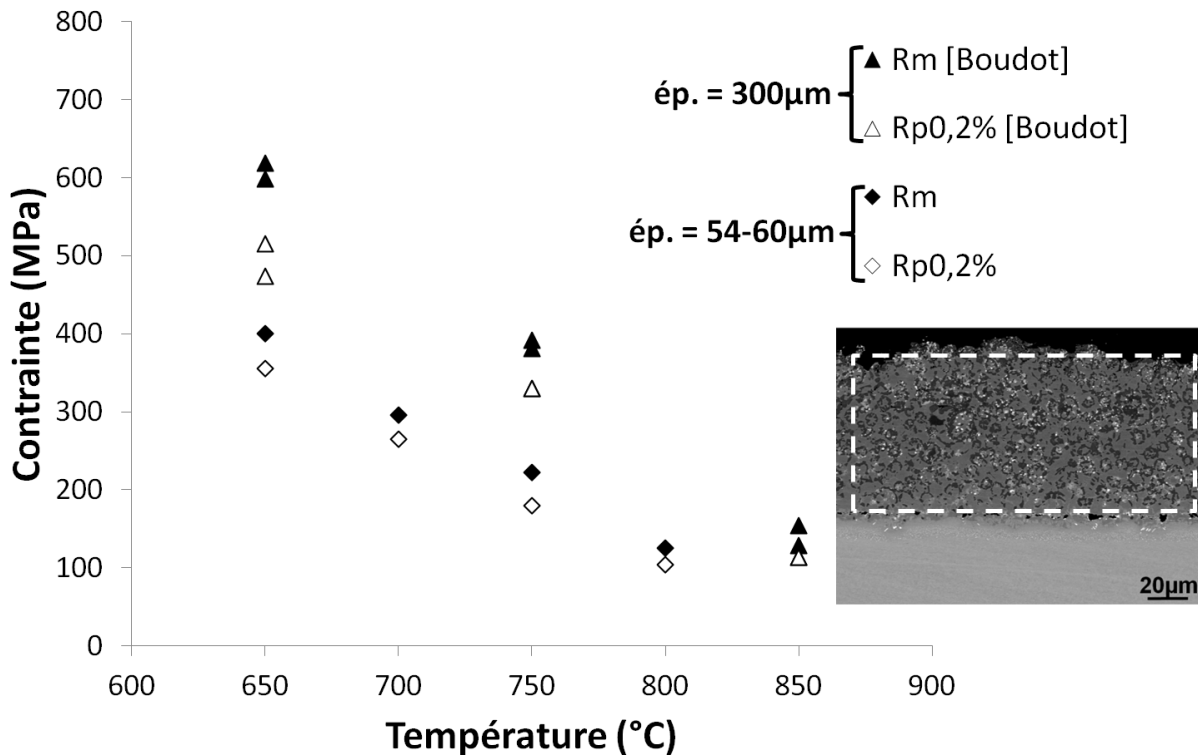


Figure 5-19 : Comportement mécanique du NiCoCrAlYTaNi à température intermédiaire et comparaison avec résultats existants (Rp0,2% et Rm)

Nous présentons sur la Figure 5-20 les faciès de rupture à différentes températures des éprouvettes de type revêtement. L'empreinte des particules est clairement visible sur ces faciès de rupture. Ceci confirme le caractère interparticulaire de la fracture. La tenue mécanique du revêtement est donc fonction de la tenue de la matrice liant les particules. L'épaisseur de revêtement affectée par ce mode de rupture est d'environ 15 micromètres. Cette épaisseur cumule vraisemblablement l'effet de rugosité et de manque de cohésion entre particules. Le faciès de rupture à 950°C est clairement différent de ceux obtenus aux températures inférieures. La morphologie particulaire n'est plus observable dans la zone porteuse ce qui témoigne d'une déformation granulaire plus importante à plus haute température. Nous n'avons pas trouvé de réelles différences de faciès de rupture entre les éprouvettes testées en dessous de 950°C, et ce malgré la transition de comportement ductile fragile. De plus, les différents faciès de rupture révèlent une porosité liée au procédé de dépôt.

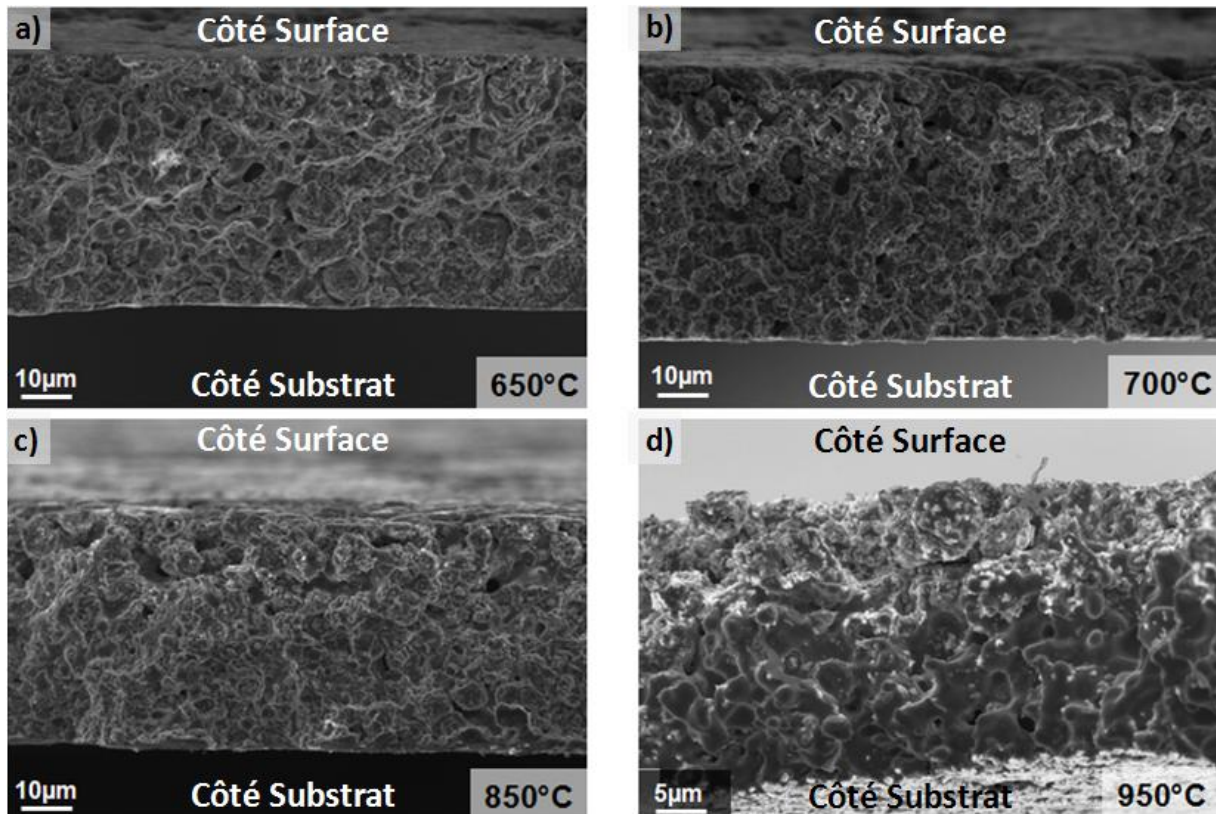


Figure 5-20 : Faciès de rupture des éprouvettes de type Z.R. pour différentes températures d'essais

Un grandissement plus important permet d'illustrer les différences de mécanisme de rupture entre un essai à 700°C (Figure 5-21.a)) et un essai à 950°C (Figure 5-21.b)). Une forte ductilité est clairement observable à 950°C. Le composite particules - matrice n'est plus identifiable à haute température.

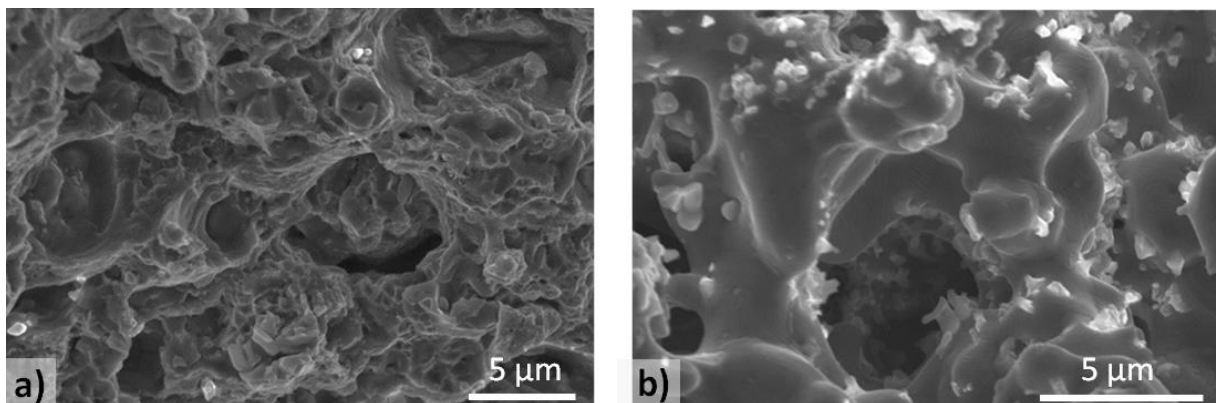


Figure 5-21 : Grandissement des faciès de rupture des éprouvettes de type Z.R. : a) 700°C, b) 950°C

#### 2.4. Essais de traction sur zone d'interdiffusion

L'obtention de ces éprouvettes est relativement délicate du fait du positionnement de l'interface et de l'épaisseur souhaitée sur une longueur aussi importante (35mm). Le chapitre 4 (Partie 3) faisait part de la microstructure et de la taille de la microstructure affectée par l'interdiffusion (20  $\mu\text{m}$ ). Soucieux de la réalisation de ces éprouvettes, nous avons réalisé des éprouvettes entre 36 et 39  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. C'est pourquoi, les éprouvettes comprennent la zone d'interdiffusion plus un excédent de matière (revêtement et/ou substrat). Nous avons pris le soin de limiter au maximum la proportion de revêtement. Ainsi, nous pouvons considérer un excédant de 15  $\mu\text{m}$  de substrat sur chacune des éprouvettes. Dans la partie 1.1. , nous avons présenté différents types de microstructures émergentes en surface de ces échantillons à savoir, une microstructure de type revêtement, interface criblée d'alumine, zone à croissance cellulaire (Figure 5-2). Nous présentons sur la Figure 5-22 la cartographie de microstructure des différentes éprouvettes étudiées. Un code couleur a été utilisé par microstructure :

- Rouge → Revêtement
- Vert → Interface criblée d'alumine
- Bleu → Zone à croissance cellulaire



Figure 5-22 : Cartographies de l'interface revêtement substrat suite à la préparation des éprouvettes de type Z.I.

Nous avons réalisé des essais mécaniques sur ce type de microstructure dans la gamme de température 950-1100°C. Nous présentons sur la Figure 5-23 l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale pour les trois températures étudiées. Nous pouvons constater une baisse des propriétés mécaniques avec la température. Nous avons également rencontré un problème de mesure optique à 1100°C. C'est pourquoi nous avons reporté comme déformation celle de la traverse, surestimant ainsi la déformation de l'éprouvette. Pour ce qui est de l'allongement à rupture, un maximum est relevé à 1050°C.

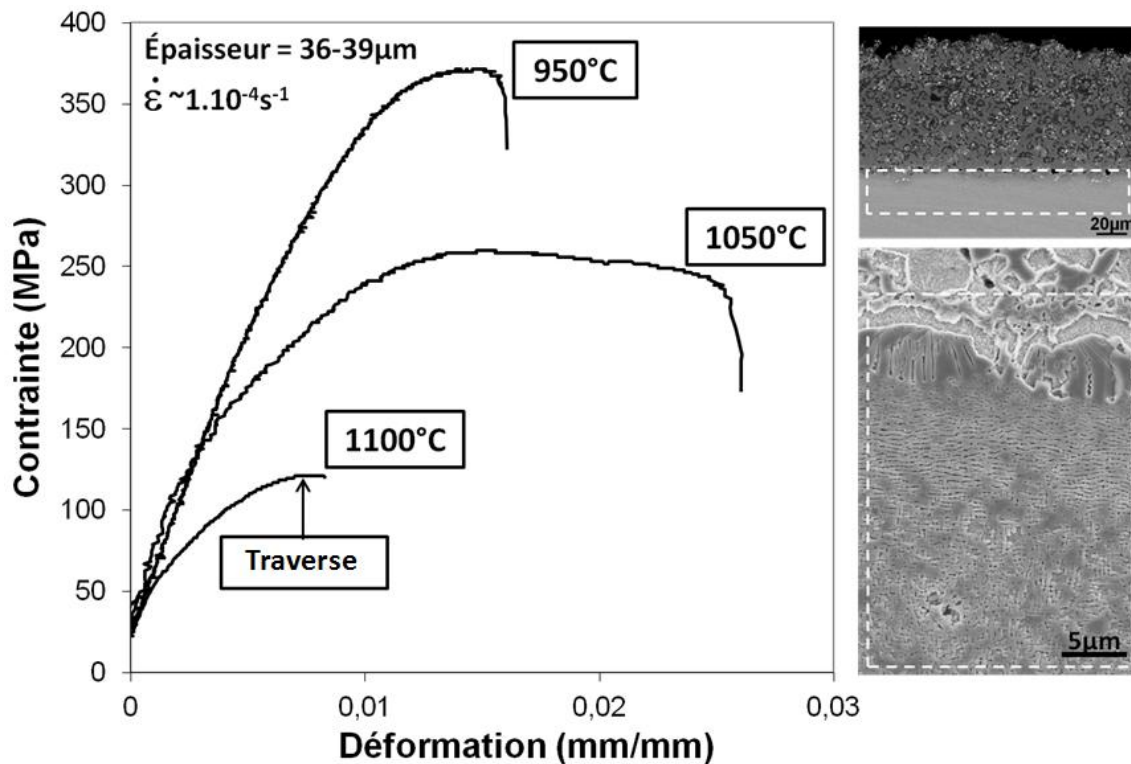


Figure 5-23 : Courbes de traction à hautes températures sur éprouvettes de type zone d'interdiffusion extraites sur système complet MC2/NiCoCrAlYT<sub>a</sub>

Ces essais sont originaux et ne peuvent pas être comparés à des résultats de la littérature, faute de résultats. Notre objectif étant d'évaluer l'effet de l'interdiffusion sur les propriétés du système, il nous paraît intéressant de comparer le comportement du substrat à celui de la zone d'interdiffusion. Dans un premier temps, en comparant les Figure 5-23 et Figure 5-13, nous mettons en évidence la moins bonne ductilité des échantillons de zone d'interdiffusion par rapport à celle du MC2. Ceci peut être associé aux spécificités de la microstructure de la Z.I (TCP, croissance cellulaire, etc.) ou encore à un effet de produit mince. Nous avons ensuite reporté les  $R_{p0,2\%}$  et  $R_m$  pour le substrat et la zone d'interdiffusion sur la Figure 5-24. Nous constatons un abattement de la limite d'élasticité mais aussi de la contrainte à rupture dans le cas de la zone d'interdiffusion. La limite d'élasticité chute de 17%, 28% et 44% pour les températures respectives de 950°C, 1050°C et 1100°C.



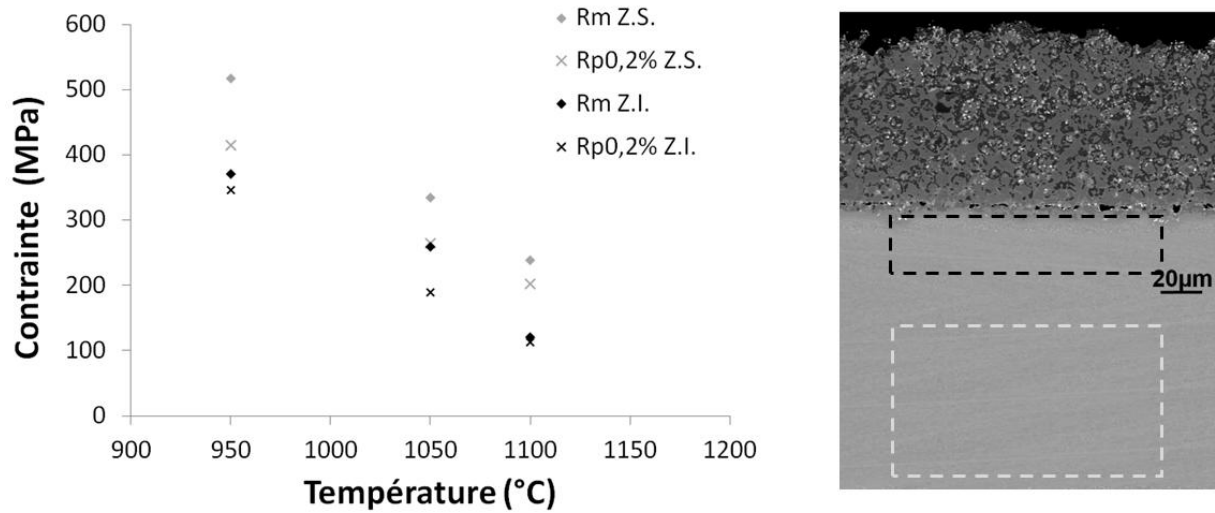


Figure 5-24 : Comparaison entre le comportement mécanique à haute température du superalliage et celui de la zone affectée par l'interdiffusion

L'abatement énoncé ci-dessus est biaisé par la zone porteuse de substrat. C'est pourquoi, ces résultats d'essais peuvent être considérés comme la réponse d'un bi-matériau en sollicitation parallèle : le substrat et la zone affectée par l'interdiffusion (Figure 5-25). Nous nous sommes servi d'une loi d'homogénéisation de type Voigt pour extraire le comportement mécanique propre aux 20 μm de la zone affectée par l'interdiffusion.

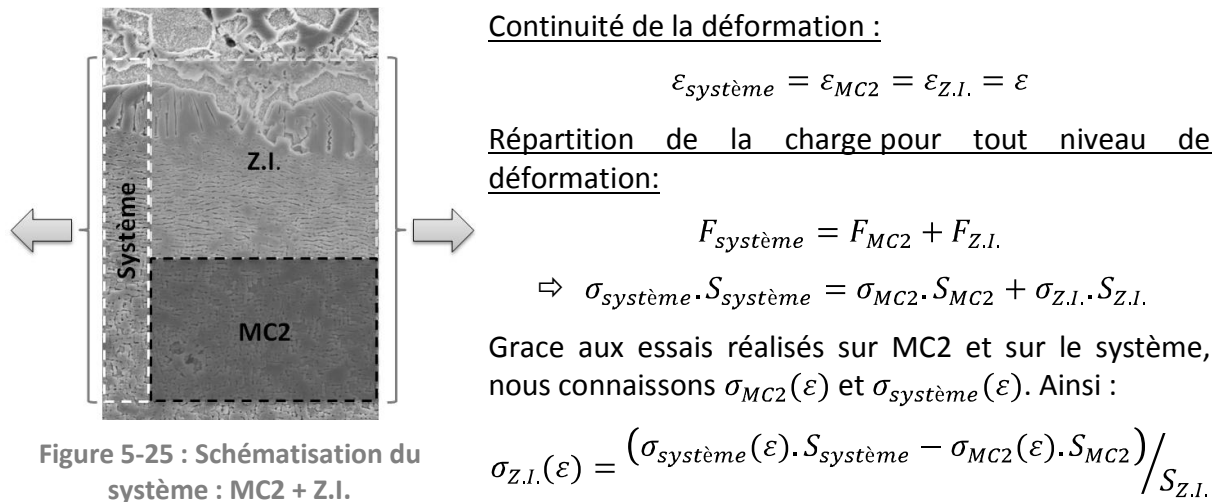


Figure 5-25 : Schématisation du système : MC2 + Z.I.

Le calcul de  $\sigma_{Z.I.}(\varepsilon)$  nous a ainsi permis d'évaluer plus précisément l'abatement des propriétés mécaniques liées à la zone d'interdiffusion. Ainsi, nous trouvons un abatement du  $Rp_{0,2\%}$  de 37%, 63% et 74% aux températures respectives de 950°C, 1050°C, 1100°C (à la place de 17%, 28% et 44%). Nous avons reporté dans le Tableau 5-2 les limites d'élasticité du MC2 et de la zone d'interdiffusion mesurées dans cette étude. Nous avons également rappelé la contrainte représentative vue par le profil d'aube de turbines pour la température correspondante. La limite d'élasticité de la zone d'interdiffusion est inférieure à la contrainte appliquée au-delà de 950°C. Le caractère non porteur de cette zone en fluage semble donc avéré. Néanmoins, l'analyse des essais de fluage sur MC2 revêtu donne lieu à une épaisseur non porteuse deux fois plus élevée du fait de l'interdiffusion. Cette épaisseur est supérieure à la taille de la microstructure affectée et aussi à l'épaisseur de nos éprouvettes. Comme



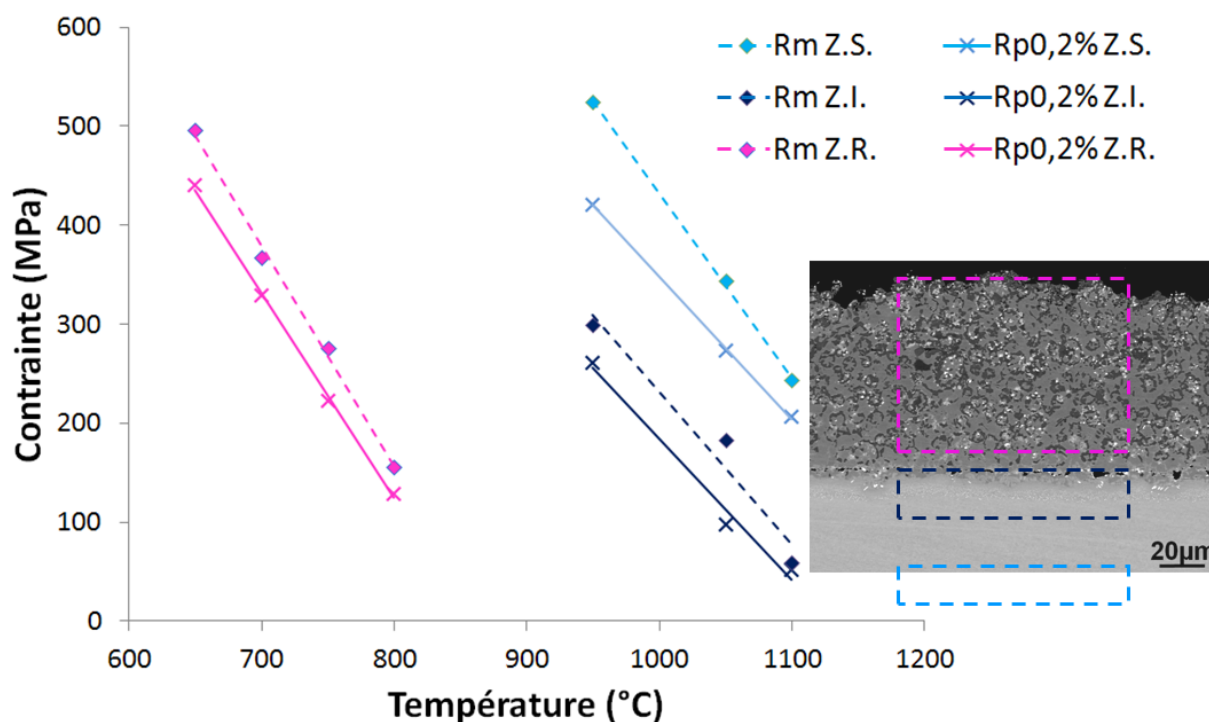
pour l'oxydation, nous pouvons nous poser la question du profil de diffusion et de l'injection de lacunes du fait de l'interdiffusion sur le comportement mécanique de la zone non affectée microstructuralement.

**Tableau 5-2 : Limite d'élasticité du MC2 et de la zone d'interdiffusion en regard du chargement mécanique représentatif d'un profil d'aube de turbines**

Température (°C)	$Rp_{0,2\%MC2}$ (MPa)	$Rp_{0,2\%Z.I.}$ (MPa)	$\sigma_{fluage\ conv}$ (MPa)
950°C	421	261	240
1050°C	273	97	140
1100°C	207	52	100

### 2.5. Synthèse des essais de traction : Estimation du gradient de propriétés

Nous avons reporté sur la Figure 5-26 une synthèse des résultats ( $Rp_{0,2\%}$  et  $R_m$ ) mettant en évidence le gradient de propriétés mécaniques lors d'essais de traction uniaxiaux à haute température et à température intermédiaire. Les valeurs ont été revues en prenant en compte les remarques justifiant l'écart par rapport aux essais de référence. Nous avons imposé une zone non porteuse de 15  $\mu m$  sur les 70  $\mu m$  de revêtement correspondant à la zone de faible cohésion et à la rugosité du revêtement. Pour la zone d'interdiffusion, nous avons reporté les résultats après correction par la loi d'homogénéisation. Pour le substrat, nous avons seulement pris en compte la section minimale d'éprouvette.



**Figure 5-26 : Mise en évidence du gradient de propriétés mécaniques du système MC2 revêtu NiCoCrAlYT<sub>a</sub>**

## 2.6. Gradient de propriétés physiques : Coefficient de dilatation thermique

Lors des montées en température, nous avons également suivi la déformation liée à la dilatation thermique (Figure 5-27). La précharge de 2N amène une contribution mécanique qui peut s'avérer néfaste, notamment pour l'éprouvette de type revêtement. Nous avons abordé cet aspect dans la partie 2.3. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le gradient de coefficient de dilatation thermique entre chacune des zones. Le revêtement NiCoCrAlYTaNi se dilate plus que le MC2. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [190, 382]. De plus, La zone d'interdiffusion présente un comportement intermédiaire. Tout comme pour la partie mécanique à haute température, il est important de retrancher le comportement thermomécanique du substrat pour n'avoir que celui de la zone d'interdiffusion.

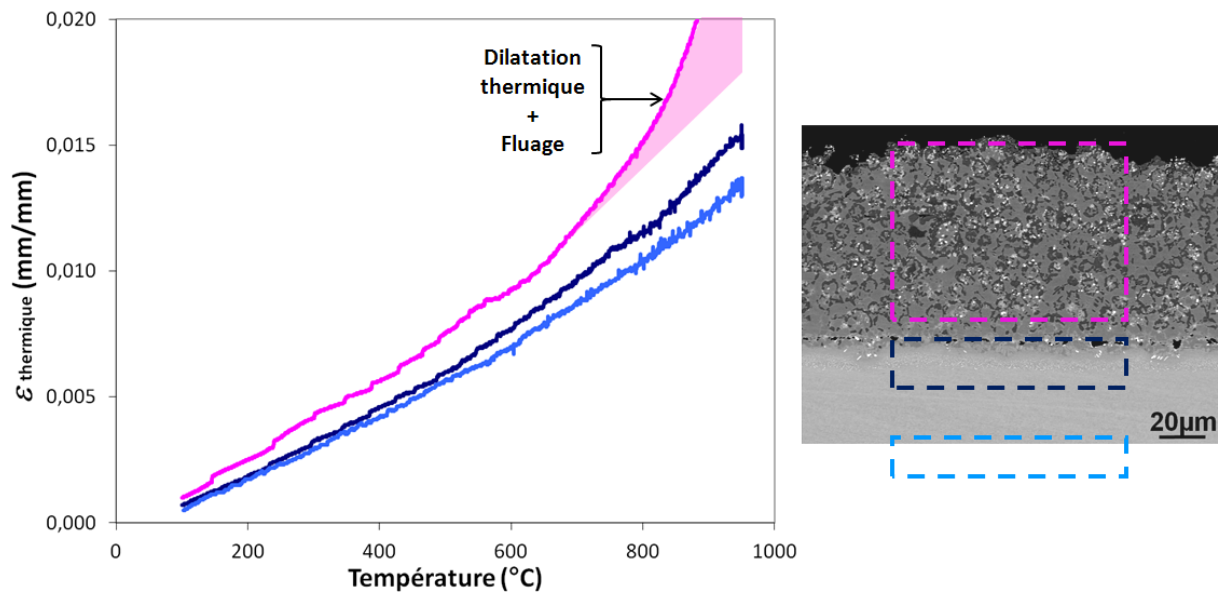


Figure 5-27 : Déformation de chacune des microstructures lors de la montée en température sous une précharge de 2N

### Synthèse

*Des éprouvettes ont été extraites en différents points du gradient de microstructure, à savoir le substrat, le revêtement et la zone d'interdiffusion. L'épaisseur respective de ces éprouvettes est de 126-130  $\mu\text{m}$  pour le substrat, 54-60  $\mu\text{m}$  pour le revêtement, 36-39  $\mu\text{m}$  pour la zone d'interdiffusion.*

*Soucieux de limiter les problèmes de surface à haute température, nous avons apporté un soin particulier à l'atmosphère d'essai. L'oxydation, surtout pour les alliages  $\alpha$ -alumino-formeur, ou encore la sublimation affectent le matériau sous la surface et par là même perturbent les essais mécaniques. Ce problème est d'autant plus important que l'échantillon est mince. Le protocole d'essai présenté dans le Chapitre 3 semble optimal vis-à-vis de la caractérisation mécanique à haute température d'échantillons ultraminces.*

*Nous avons réalisé des essais mécaniques sur éprouvettes ultraminces entre 650 et 1100°C. Les différentes microstructures constitutives du système ont pu être caractérisées. Nous avons clairement pu mettre en évidence l'abatement des propriétés mécaniques ( $R_{p0,2\%}$  ou  $R_m$  : MC2 > Z.I. > NiCoCrAlYTa) ainsi que la différence de coefficient de dilatation thermique ( $\alpha_{MC2} < \alpha_{Z.I.} < \alpha_{NiCoCrAlYTa}$ ).*

*Nous avons estimé l'abatement de la limite d'élasticité de la zone d'interdiffusion à 37%, 63% et 74% de celle du substrat aux températures d'essais respectives 950°C, 1050°C et 1100°C. Cette zone affectée épaisse de 20  $\mu\text{m}$  possède donc des propriétés mécaniques non négligeables en « statique » mais inférieures à celles requises en fluage. C'est pourquoi, le caractère non porteur de cette zone à haute température justifie sa non prise en compte dans les calculs de comportement et d'endommagement. Les évolutions de microstructures dans cette tranche de 20  $\mu\text{m}$  résultent de mécanismes dont les effets peuvent s'étendre au-delà de cette zone, sans être pour autant observables via une évolution de microstructure.*

*Les flux de lacunes liés à l'oxydation et à l'effet Kirkendall lors de l'interdiffusion revêtement/substrat peuvent encourager les phénomènes de montée des dislocations et par cela même affecter le comportement mécanique du matériau en volume.*





## **Conclusions et perspectives :**

La modification de composition chimique engendrée par l'interdiffusion des éléments d'alliage constitutifs du revêtement protecteur et du superalliage altère localement la microstructure et les propriétés mécaniques du système revêtu. Ces évolutions, qui se traduisent par la création d'un matériau à gradient de propriétés, opèrent lors du procédé de mise œuvre du système ainsi qu'au cours de son utilisation. Cette problématique a fait l'objet de nombreuses études sur éprouvettes massives et « parois minces » d'épaisseurs millimétriques. Notre étude avait pour objectif de caractériser les échelles des différentes strates constituant le gradient de microstructure et de mesurer les propriétés mécaniques locales de chacune des couches à différentes températures. Les échelles représentatives de chaque microstructure sont de quelques dizaines de micromètres. Pour accéder aux propriétés locales, la démarche adoptée a consisté à prélever des éprouvettes ultraminces dans des systèmes après élaboration ou vieillis à haute température avec ou sans chargement appliqué. Bien évidemment cet objectif n'a pu être atteint qu'en développant de concert une méthode de prélèvement et des machines d'essais adaptées à ce type d'échantillons. Arrivés au terme de cette étude, nous sommes en mesure de dresser un certain nombre de conclusions.

La caractérisation microstructurale du système à gradient de microstructure a permis de rendre compte de l'interaction entre les évolutions microstructurales du superalliage et celles du revêtement dans la formation de la zone d'interdiffusion. La réorientation des radeaux de type P à N a été clairement mise en évidence sous l'action combinée de la température et de la contrainte. Ce constat a été fait aussi bien au niveau de la zone d'interdiffusion qu'au niveau de la zone affectée par l'oxydation. La réorientation est rendue possible par la cohabitation des deux types de microstructures (N et P). En effet, la microstructure stabilisée par l'état de contraintes (type N) consomme progressivement les radeaux de type P. L'effet d'une modification locale de la composition chimique, provenant essentiellement de l'aluminium et du chrome, modifiant l'écart paramétrique ne peut être écarté faute de mesures précises de la composition chimique à cette échelle.

Les revêtements NiCoCrAlYT<sub>a</sub> sont alumino-formeurs dans la gamme de température étudiée dans ce travail. La compétition entre l'interdiffusion avec le substrat et la diffusion associée à la croissance de la couche d'oxyde donne lieu à une microstructure stratifiée au sein de cette zone. La cinétique d'oxydation, qui est ou devient prépondérante par rapport à celle de l'interdiffusion entraîne une inversion du flux d'aluminium lorsque le substrat devient plus riche en aluminium que le revêtement. L'occurrence de phases au niveau de la zone d'interdiffusion est alors modifiée et la croissance de cette zone a lieu. De ce fait, la durée de vie du revêtement est dictée par l'oxydation et non par l'interaction avec le substrat. Le vieillissement du revêtement à haute température, différent de celui observé

par Raffaitin, peut être dû à une différence de qualité du dépôt. En effet, malgré le fait que la composition chimique du revêtement respecte les spécifications, les résultats obtenus dans le cadre de notre étude attestent d'une moindre qualité du revêtement comparativement à celui étudié dans le cadre de la thèse de Raffaitin.

Pour les vieillissements à 950°C, nous avons mis en évidence une contraction de la zone d'interdiffusion en fonction du temps du fait de la réorientation des radeaux sous chargement mécanique. A plus haute température, l'interdiffusion plus importante donne lieu à la croissance de la zone de substrat affectée par l'interdiffusion.

Nous avons également pu mettre en évidence une croissance cellulaire dans une zone écrouie par usinage suite à des vieillissements à des températures supérieures à 950°C et ce, malgré l'absence de revêtement. Les contraintes internes issues de l'usinage sont inférieures à celles engendrées par l'étape de sablage. Elles sont néanmoins suffisantes pour permettre une recristallisation en surface. Ce comportement peut faire l'objet d'études au niveau des pieds de sapin des aubes de turbines.

Nous avons comparé les échelles des zones affectées par l'oxydation et par l'interdiffusion, à celle considérée comme non porteuse de la charge mécanique lors d'essais de fluage sur éprouvettes paroi minces. L'échelle de la « zone affectée » mécaniquement, estimée via la modification des propriétés mécaniques est largement supérieure à celle associée aux modifications microstructurales. Ceci semble suggérer un effet induit par l'injection de lacunes résultant de l'équilibrage des flux de matière impliqués dans le processus d'interdiffusion. Ce constat a également été fait dans le cadre de la thèse de Dryepondt, mais pour une injection de lacunes liée à l'oxydation pour ce dernier.

Pour atteindre l'objectif de caractérisation mécanique locale, une technique de prélèvement de matière dans ces zones d'épaisseurs microniques a été mise au point. Les épaisseurs visées ont été dans la mesure du possible définies de façon à être représentatives des différentes microstructures du système. Des éprouvettes ultraminces de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont pu être extraites avec une variation d'épaisseur de l'ordre du micromètre et ce, sur des échantillons aux dimensions relativement grandes (quelques dizaines de millimètres de long). De plus, l'emploi de marqueurs microstructuraux pour le positionnement des prélèvements a permis d'extraire rigoureusement les éprouvettes dans les zones souhaitées, à moins de cinq micromètres près. Des éprouvettes ont pu être extraites dans les différentes zones du système à gradient de microstructure. Il convient ensuite de tester mécaniquement ces éprouvettes à haute température à l'aide d'essais également développés ex-nihilo dans le cadre de cette thèse.

Deux bancs d'essais mécaniques ont été spécialement développés dans le cadre de cette étude pour réaliser des essais de fluage et de traction sur ces échantillons ultraminces. Ces essais ont été réalisés sous atmosphère contrôlée jusqu'à 1200°C. Le développement des bancs d'essais et de ses conditions d'utilisation est une partie importante des efforts consacrés à cette thèse. L'amarrage des éprouvettes ultraminces destinées à des essais à haute température s'est avéré délicat. La solution proposée et validée correspond à un mors serrant. Le choix des matériaux constitutifs du mors doit être en adéquation avec les propriétés mécaniques et physiques du mors (dilatabilité). Conscient de l'altération des propriétés mécaniques du fait des dégradations surfaciques, un soin particulier a été apporté à l'atmosphère utilisée lors des essais mécaniques à haute température. En effet, les conditions environnementales ont été optimisées de façon à limiter les effets induits par l'oxydation sur le comportement mécanique d'éprouvettes aussi minces (zone de déplétion en précipités, injection de lacunes). Bien entendu, le protocole doit être adapté en fonction du matériau à étudier. Les modifications du protocole concernent particulièrement le couple température/temps de maintien sous vide pour la désorption de l'eau et celui pour l'appauvrissement en oxygène après injection d'argon haute pureté. Lors des multiples tentatives impliquant différentes atmosphères, nous nous sommes rendu compte de l'impact de problèmes physiques tels que la sublimation des éléments d'alliage à haute température et sous vide, l'oxydation due à la désorption d'eau des surfaces de l'enceinte et de la ligne de traction. Ces différents problèmes ont été réglés.

Des essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes ultraminces entre 650 et 1100°C et ce, sur les différentes microstructures constitutives du système MC2 revêtu NiCoCrAlYTa. Ces essais rendent compte du comportement intermédiaire de la zone d'interdiffusion aussi bien mécaniquement ( $R_{p0,2\%}$  ou  $R_m$  : MC2 > Z.I. > NiCoCrAlYTa) que physiquement ( $\alpha_{MC2} < \alpha_{Z.I.} < \alpha_{NiCoCrAlYTa}$ ). Les propriétés obtenues sur éprouvettes ultraminces en superalliage et en revêtement sont légèrement inférieures à celles établies sur des éprouvettes massives. Ces premiers essais sur éprouvettes ultraminces ont permis d'entamer la constitution d'une base de données, inexistante jusqu'à ce jour, relatives aux strates constituant le gradient de microstructure.

Les propriétés mécaniques de la zone d'interdiffusion sont non négligeables en statique à haute température, contrairement à celles du revêtement. Néanmoins, l'évolution de la limite d'élasticité de cette zone avec la température justifie pleinement le choix de la considérer comme non porteuse en fluage.

Pour ce qui concerne le superalliage, les différences de microstructure  $\gamma/\gamma'$  entre dendrite et espace interdendritique suggèrent un effet composite dendrite/interdendrite dans le domaine de température correspondant à la dissolution de la phase  $\gamma'$ . Les essais de fluage obtenus sur éprouvettes d'épaisseur inférieure au motif dendritique ont permis de révéler le caractère renforçant de la dendrite. Ce renforcement peut s'expliquer par les



couloirs de matrice  $\gamma$  plus étroits en cœur de dendrite et à la différence de composition chimique en tungstène notamment entre ces deux régions. Le tungstène peut avoir un rôle renforçant sur les propriétés de la solution solide  $\gamma$ .

L'interprétation des essais sur éprouvettes minces reste délicate en particulier du fait des effets d'épaisseur sur les propriétés. Afin d'apprécier ces effets, nous avons effectué une campagne d'essais au cours de laquelle six états métallurgiques d'un même matériau (alliage 718) ont été explorés. L'objectif était de déterminer l'épaisseur critique en dessous de laquelle le comportement de l'éprouvette mince s'écartait du comportement d'une éprouvette massive. Trois variables microstructurales ont été étudiées : la taille de grain, une solution solide et une solution solide durcie par précipitation. L'incompatibilité de déformation entre grains pour les échantillons durcis par précipitation se traduit par une épaisseur seuil pour la transition de comportement polycristal ➔ multicristal moins sensible à la taille de grain, comparativement aux échantillons en solution solide.

La technique développée dans le cadre de ce travail de thèse peut facilement se transposer à la caractérisation de nombreux systèmes à gradients de propriétés (matériaux revêtus, dégradations surfaciques par oxydation/corrosion, traitements de surfaces, usinages, etc.). Malgré le faible volume de matière testé, elle permet d'accéder au comportement d'un échantillon statistiquement représentatif dans la mesure où le volume sollicité intègre les inévitables hétérogénéités de microstructure. Du fait des faibles volumes de matière nécessaires pour conduire un essai, cette technique de caractérisation peut concurrencer de nombreux moyens d'essais conventionnels. A titre d'exemple, des essais mécaniques ont également été réalisés sur de la matière extraite d'une aube de turbines. De plus, les techniques développées dans cette étude ouvrent de nouvelles perspectives de caractérisations nécessaires à la simulation du comportement à l'échelle micrométrique des systèmes à gradient de propriétés.





## Annexe 1 : Diagramme d'Ellingham

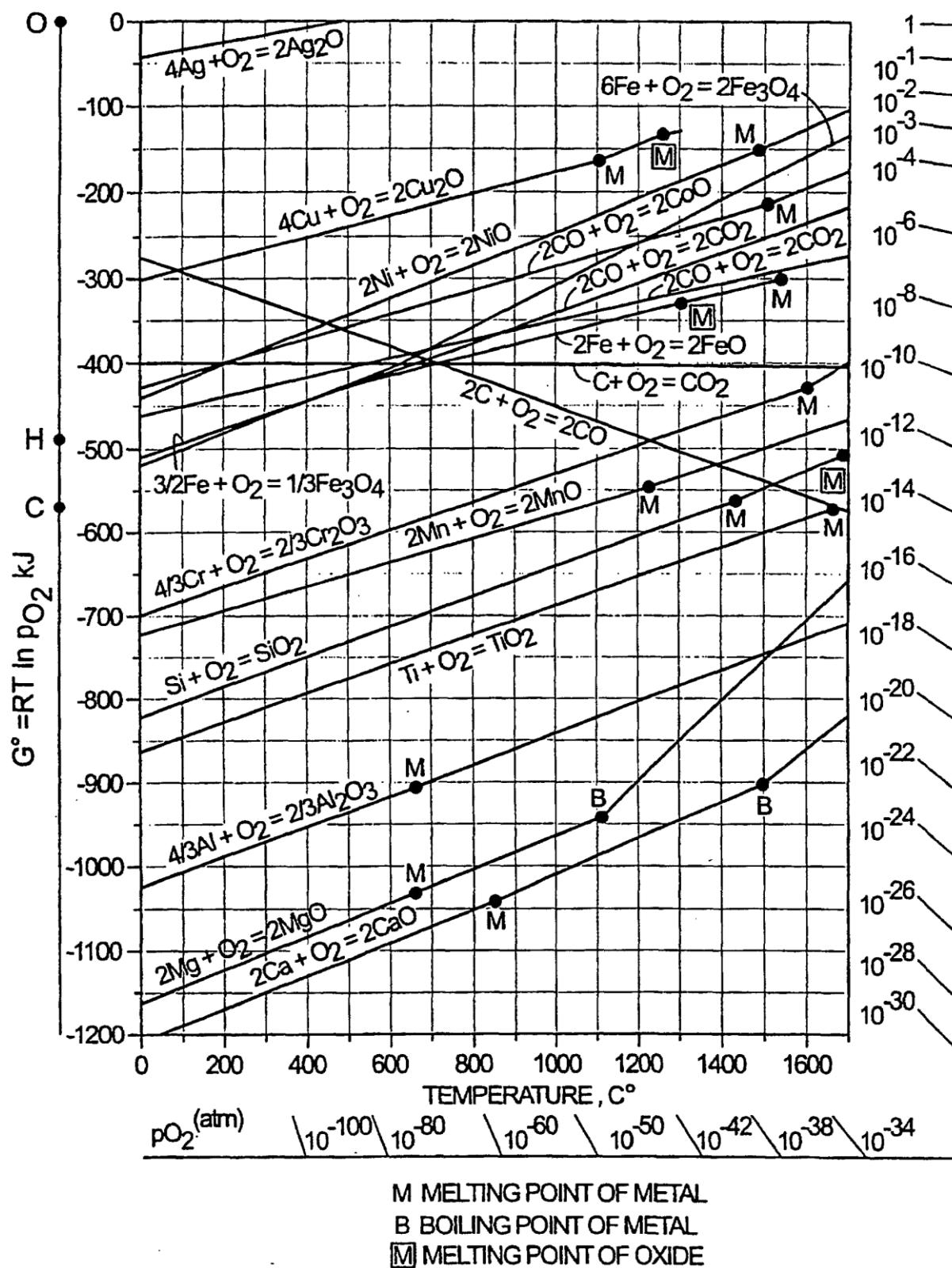


Figure A1-1 : Diagramme d'Ellingham



## **Annexe 2 : Mise en évidence d'incompatibilités de déformation à haute température dans un superalliage monocristallin à base de nickel**

### **3. Résumé**

Une étude à l'échelle mésoscopique du comportement en fluage d'un superalliage monocristallin comme biphasé dendrite/interdendrite constitue l'objet de cette étude. Le niveau de ségrégation chimique analysé en microsonde de Castaing a été mis en regard d'hétérogénéités de déformation à l'échelle de la dendrite suite à des essais de fluage sur éprouvettes ultraminces. La quantification de cette incompatibilité de déformation a pu être mise en évidence par interférométrie optique. Les axes primaires de dendrites semblent avoir un comportement renforçant lors d'essais mécaniques à haute température.

### **1. Introduction**

L'utilisation de superalliages à base de nickel monocristallin pour réaliser des éléments de structure fortement sollicités comme les pales de turbines haute pression [195] est, à ce jour, la seule solution industrialisée. La structure dendritique, liée au procédé de fabrication, constitue une hétérogénéité dont le poids, en termes de comportement thermomécanique, est d'autant plus important que le produit concerné est mince. Cependant, dans la plupart des cas, le dimensionnement des éléments de structure repose sur des données établies à partir d'essais réalisés sur éprouvettes massives [181, 198]. Les résultats de ces essais permettent d'identifier des lois de comportement qui homogénéisent la réponse de la microstructure à l'instar de ce que l'on constate sur un polycristal comparativement au comportement d'un grain unitaire. L'optimisation progressive de la réponse macroscopique de ces matériaux est en grande partie due aux nombreuses recherches dédiées à l'étude des mécanismes de déformation [77, 79, 427] révélant le rôle fondamental de l'état métallurgique et en particulier celui joué par l'interface  $\gamma/\gamma'$  [225, 227, 236]. Dans ce type d'approche, l'échelle considérée est généralement celle d'un matériau biphasé  $\gamma/\gamma'$ . L'échelle intermédiaire, consistant à considérer le matériau comme un composite associant des dendrites et le matériau constitutif des espaces interdendritiques, constitue le cadre de la présente étude. L'objectif est ici de révéler, si elles existent, les différences de comportement entre ces deux matériaux via la mise en œuvre d'essais de fluage à haute température sur des éprouvettes dont les épaisseurs sont comparables ou inférieures à la période du réseau de dendrites. Des essais de fluage sur éprouvettes d'épaisseur micrométrique ont déjà été réalisés dans différentes atmosphères [19, 20, 371] et afin de mettre en évidence l'impact de l'environnement sur le comportement mécanique d'une aube de turbines [5, 36]. Ainsi, afin d'éviter la contribution des effets d'oxydation sur le comportement, les essais rapportés dans la présente étude ont été conduits sous atmosphère contrôlée. Il faut cependant mentionner ici que la formation d'un film d'alumine

à la surface des éprouvettes est inévitable mais sans conséquences majeures sur le comportement mécanique [37].

## 2. Le matériau

Le matériau utilisé dans cette étude est un alliage de première génération, le MC2, dont la composition est la suivante (en % massique) : Ni-8.0Cr-5.0Co-2.0Mo-7.8W-5.0Al-1.5Ti-6.1Ta. Un barreau de 20 mm de diamètre et 170 mm de longueur a été élaboré par solidification dirigée selon la direction cristallographique  $\langle 001 \rangle$ . Les traitements thermiques standards (1300°C-3h + Refroidissement Air (R.A.) – 1080°C-6h + R.A. – 870°C-20h + R.A.) ont été appliqués au barreau afin de mettre en œuvre une microstructure optimisée vis-à-vis de la résistance au fluage à haute température. Du fait des conditions de solidification (gradient thermique, vitesse de tirage et géométrie du moule), le réseau dendritique peut être décrit par une distribution en quinconce. Malgré le traitement d'homogénéisation appliqué, la différence de composition chimique entre dendrite et espace interdendritique est suffisante pour être détectée au MEB en électrons rétrodiffusés (Figure A2-2). Profitant de cet effet, une distance moyenne de 330  $\mu\text{m}$  entre axes primaires de dendrites a pu être déterminée par analyse d'images. Les bras secondaires sont, quant à eux, espacés de 130  $\mu\text{m}$ .

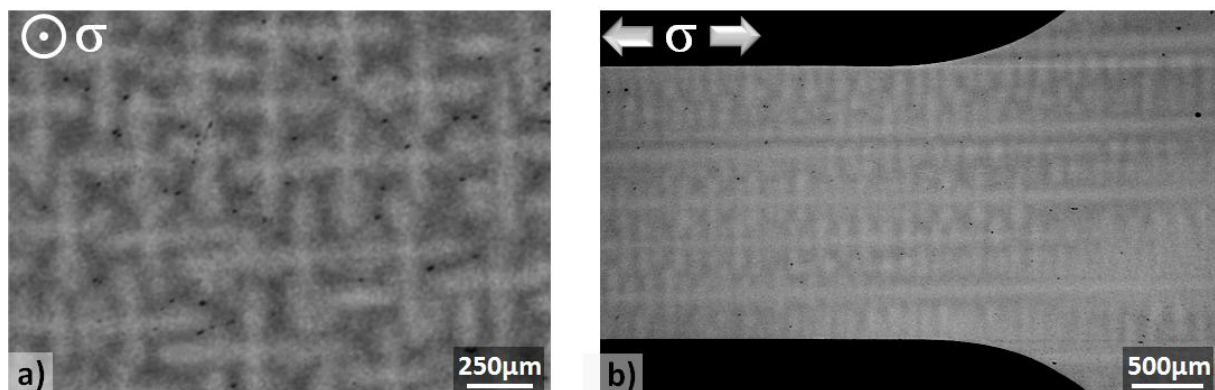


Figure A2-2 : Répartition des dendrites mise en évidence au MEB en électrons rétrodiffusés :  
a) Observation normale à la sollicitation mécanique (TL-TC), b) Observation de la surface de l'échantillon (TL-L)

## 3. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de fluage ( $L_{\text{zone utile}}=20$  mm et  $e_{\text{zone utile}}=2$  mm) ont été prélevées par électro-érosion dans le sens long du barreau de manière à être sollicitées suivant l'axe [100] puis rectifiées 200  $\mu\text{m}$  sur chaque face et tranche. Cette deuxième étape de la procédure d'usinage permet d'éliminer la zone affectée par le procédé d'usinage au fil. Finalement, les tranches des éprouvettes sont polies jusqu'au papier SiC de grade P4000. Une désorientation maximale de 2,1° entre l'axe de sollicitation et l'axe des dendrites a été enregistrée. Enfin, la largeur et l'épaisseur des éprouvettes ont été usinées parallèlement aux bras secondaires de dendrites (SDA). Les échantillons sont ensuite amincis à l'aide d'une machine de rodage CL50 couplée un Jig P5GT dans le but contrôler de l'épaisseur abrasée comme le parallélisme entre faces. Une procédure d'amincissement puis de polissage à

l'aide de particules de diamant de 3  $\mu\text{m}$  puis 1  $\mu\text{m}$  a été définie et optimisée afin de limiter les contraintes résiduelles générées lors du polissage mécanique. Les échantillons résultant de l'amincissement ont des épaisseurs allant de 50 et 170  $\mu\text{m}$   $\pm$  2  $\mu\text{m}$ , inférieures à la période du motif dendritique. Quelle que soit l'épaisseur d'éprouvette, l'écart à l'épaisseur moyenne est toujours inférieur à 4%. L'identification de la loi de comportement de type Norton sur éprouvette massive MC2 à 1100°C permet d'estimer l'impact de cette variation d'épaisseur sur la vitesse de fluage secondaire. Dans l'hypothèse où l'épaisseur n'a pas d'effet sur la loi de comportement, le facteur multiplicatif de vitesse de fluage secondaire de est de  $1 \pm 0.3$ .

#### 4. Caractérisation des ségrégations chimiques

L'homogénéité de la composition chimique au sein de la microstructure a été étudiée via l'utilisation d'analyses par microsonde Cameca SX-50 (EPMA). Les conditions d'analyse adoptées (15kV, 20nA) permettent d'évaluer la composition chimique avec une précision de 300ppm. Une calibration a préalablement été effectuée sur chaque élément constitutif de l'alliage à partir de standards réels. Les interactions entre le tungstène et le tantale ont été prises en compte lors de l'analyse quantitative. Un arrangement périodique de points de mesure permet de quadriller le motif dendritique. Un volume de 8  $\mu\text{m}^3$  est analysé en chaque pointé. Ce volume, comprenant environ une centaine de précipités  $\gamma'$ , est statistiquement représentatif de la fraction volumique des deux phases. Sur la Figure A2-3 sont présentées des cartographies élémentaires des éléments (W, Ti, Ta). La concentration (% mass) des constituants apparaît sur les cartes en niveau de gris. Les zones les plus foncées correspondent aux concentrations chimiques maximales. On remarque que le motif dendritique est clairement visible à travers ces différentes cartographies.

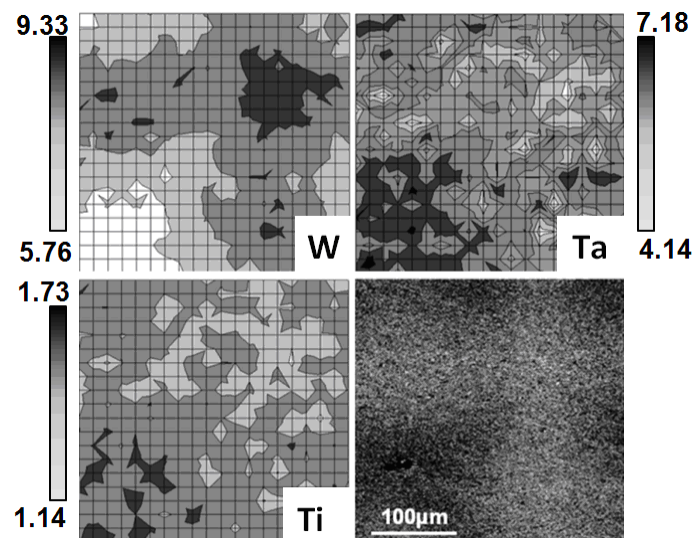


Figure A2-3 : Distribution des éléments d'alliage à l'échelle de la dendrite (EPMA en % mass.)

Le coefficient de distribution par éléments ( $K_i$ ) est calculé à l'aide de la méthode utilisée pour quantifier le niveau de ségrégation pour les alliages bruts d'élaboration [242]. Ce paramètre correspond au ratio entre la composition (en % massique) entre le cœur de dendrite et l'espace interdendritique. L'analyse révèle un enrichissement en nickel ( $K_{Ni}=0,98$ ), tantale ( $K_{Ta}=0,88$ ) et titane ( $K_{Ti}=0,91$ ) de la région interdendritique, alors que le tungstène ( $K_W=1,25$ ), ségrège dans les cœurs de dendrites et les bras secondaires. Bien que



ces valeurs soient relativement proches de 1, cette distribution des éléments d'alliage reste en accord avec celle observée sur matériaux bruts de solidification [203, 240]. Bien entendu le traitement de vieillissement atténue les écarts de composition par rapport à l'état brut de solidification. L'importance de ces éléments d'alliage sur le comportement en fluage et la stabilité thermique de la microstructure à haute température justifie notre choix de considérer le matériau comme une structure biphasée à l'échelle mésoscopique.

## 5. Hétérogénéités microstructurales à cette échelle de ségrégations chimiques

Nous avons effectué un maintien d'1h à 1100°C sans chargement mécanique suivi d'une trempe à l'azote liquide. L'objectif est d'estimer la microstructure d'équilibre à haute température entre dendrite et sillon interdendritique. La microstructure  $\gamma/\gamma'$  a été observée et quantifiée en regard de sa localisation sur le motif dendritique. 50 clichés MEB ont été analysés, chacun des clichés contenant entre 200 et 300 précipités. La fraction surfacique de précipités  $\gamma'$ , la taille des précipités et la largeur des radeaux ont été mesurées à des positions régulièrement espacées à l'échelle dendritique. Des écarts non significatifs ont été constaté pour la fraction surfacique de précipités  $\gamma'$  entre le cœur de dendrite ( $48,5 < f_{\gamma'}(\%) < 60,6$  et  $f_{\gamma'_{\text{moy}}}(\%) = 53,5$ ) et la région interdendritique ( $46,3 < f_{\gamma'}(\%) < 61,2$  et  $f_{\gamma'_{\text{moy}}}(\%) = 53,4$ ). En point de comparaison, nous pouvons rajouter que la fraction surfacique de phase  $\gamma'$  est de 70% à l'état de réception. Cependant, des différences de morphologies ont été notées en termes de taille de précipités  $\gamma'$  et de largeur de couloirs  $\gamma$  (Figure A2-4).

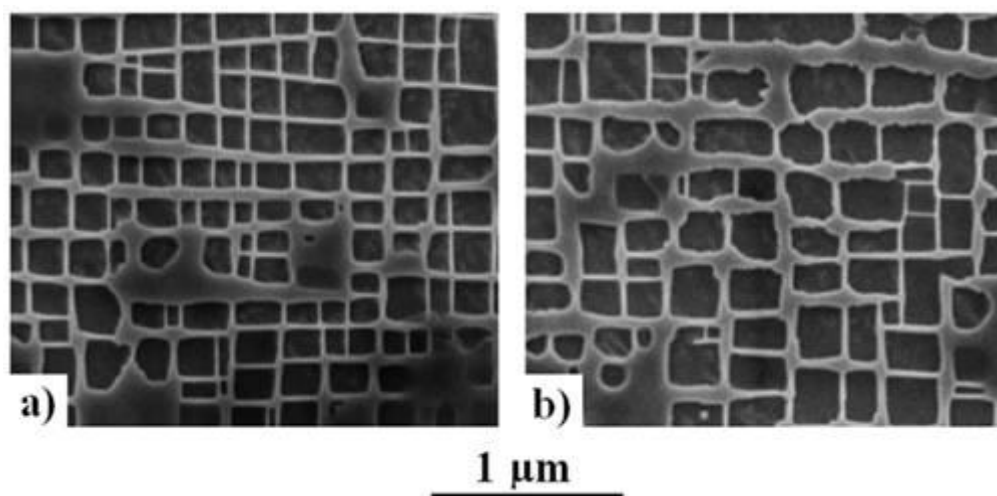


Figure A2-4 : Microstructure  $\gamma/\gamma'$  après un maintien d'1h à 1100°C sans contrainte : a) Cœur de dendrite, b) Région interdendritique.

La microstructure à cœur de dendrite est très semblable à celle de la microstructure dite « état de réception » (Figure A2-4.a)). Les coins des précipités sont légèrement plus émoussés et arrondis mais la morphologie des précipités reste tout de même cuboïdale avec de arrêtes droites. La microstructure  $\gamma/\gamma'$  en sillon interdendritique est plus affectée (Figure A2-4.b)). Même si certaines régions semblent fortement comparable à la microstructure à l'état de réception, nombreux sont les précipités  $\gamma'$  qui ont perdu leur morphologie cubique parfaite au détriment de contours plus arrondis et même dentelés.

La taille moyenne des précipités  $\gamma'$  ( $e_{\gamma'}$ ) mesurée pour chaque cliché est reportée sur la Figure 4.9 à l'aide d'une échelle en niveau de gris. Les zones le plus foncées correspondent à des précipités plus grossiers. Les bras secondaires ressortent particulièrement bien de ces analyses de part les différences de tailles entre cœur de dendrite ( $310,1 < e_{\gamma'}(\text{nm}) < 335,9$  et  $e_{\gamma'}^{\text{moy}}(\text{nm}) = 321,2$ ) et sillon interdendritique ( $320,4 < e_{\gamma'}(\text{nm}) < 382,7$  et  $e_{\gamma'}^{\text{moy}}(\text{nm}) = 346,0$ ). Une évolution similaire a été constatée pour les largeurs des couloirs  $\gamma'$ .

## 6. Essais de fluage à haute température sur produits minces

Des essais de fluage (1100°C-100MPa) ont été effectués sur des éprouvettes de différentes épaisseurs. Les résultats de ces essais présentés sur la Figure A2-5 montrent une dispersion importante des résultats. Cette dispersion est bien plus importante que celle imputable à un effet d'irrégularité d'épaisseur ou encore à l'incertitude sur le chargement appliqué. Les vitesses de fluage secondaire mesurées varient entre  $5,9 \cdot 10^{-5}$  et  $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ . La moyenne logarithmique des essais étant située à  $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ . Deux ordres de grandeurs caractérisent cette dispersion. Au vue des résultats, la dispersion ne semble pas être dépendante de l'épaisseur. Les moyennes logarithmiques des vitesses de fluage secondaire sont  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  et  $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  pour les épaisseurs respectives 170  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ .

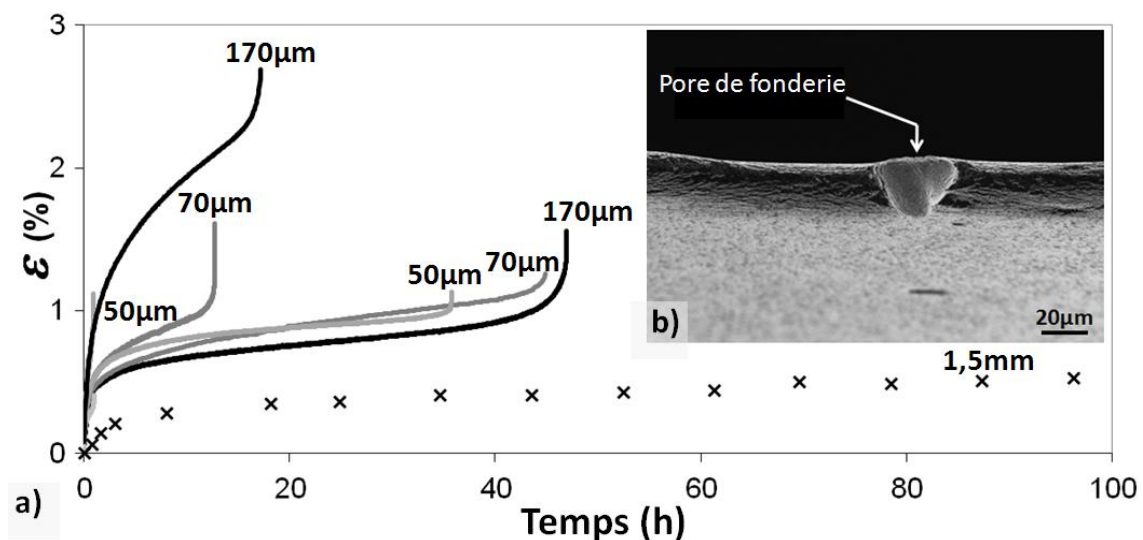


Figure A2-5 : Essais de fluage à 1100°C-100MPa pour différentes épaisseurs de MC2

Cependant, l'observation des surfaces des échantillons au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés montre un paysage dendritique différent d'une éprouvette à une autre (Figure A2-6). Du fait de l'épaisseur des échantillons inférieur au motif dendritique, le nombre d'axe primaire de dendrite peut être estimé et corrélé aux valeurs de vitesses de fluage secondaire.

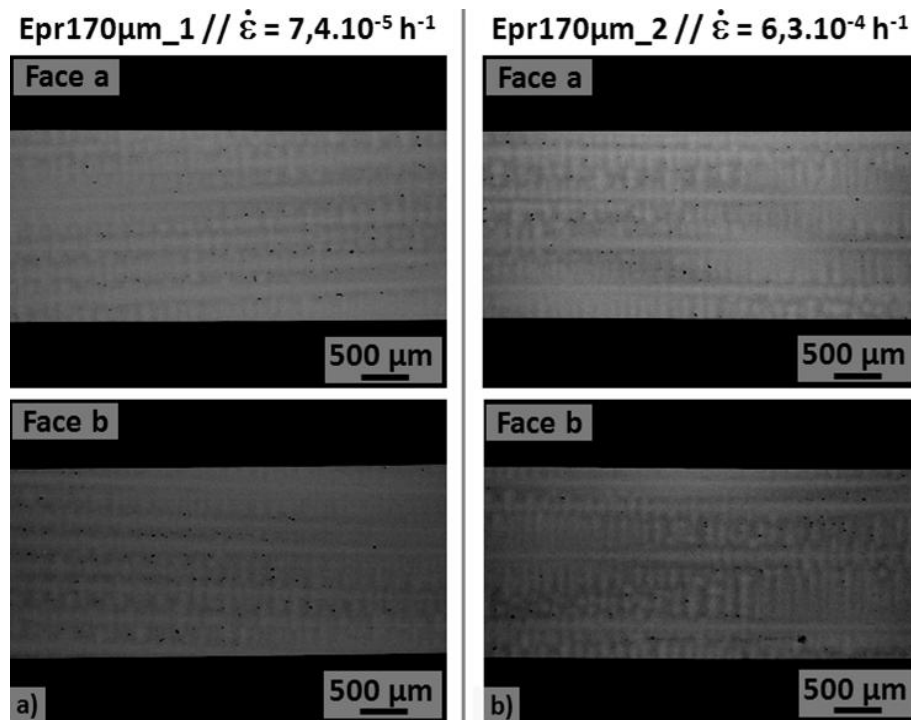


Figure A2-6 : Observation des surfaces des échantillons de 170 µm d'épaisseur présentant des vitesses de fluage secondaire différentes (Plan L-TL)

Par une approche composite, en considérant les axes primaires de dendrites comme des fibres longues et la région interdendritique comme la matrice, plus il y a de fibres dans la section de l'échantillon, plus la vitesse de fluage secondaire est faible. De ce fait, pour une même contrainte appliquée, la valeur de la vitesse de fluage secondaire suit une loi puissance en fonction du nombre de cœurs de dendrites contenus dans la section d'éprouvette.

$$\dot{\epsilon} = K \cdot N_{pDA}^n, \text{ avec } n = -5.7 \text{ and } K = 5.5h^{-1}$$

Le comportement correspondant à une éprouvette massive a également été reporté sur la Figure A2-5 (1,5 mm). Sous cette condition de fluage, l'échantillon d'1,5 mm d'épaisseur à une vitesse de déformation 17 à 50 fois inférieure à celles constatées sur échantillons ultraminces. La tendance des échantillons ultraminces à être beaucoup plus sensibles au dommage peut être attribuée à l'analogie entre fibres longues (éprouvettes épaisses) et fibres courtes (éprouvettes ultraminces). La porosité de fonderie et celle issue du traitement thermique d'homogénéisation sont connues pour être néfaste vis-à-vis du comportement en fluage. Cette porosité a été observée sur différents faciès de rupture des échantillons ultraminces. Cependant, ces pores se situent en région interdendritique. Ces défauts viennent donc affaiblir la « matrice » comparativement aux « fibres » à l'échelle mésoscopique. La densité de pores dans une section d'échantillon est proportionnelle au pourcentage volumique de région interdendritique, et donc inversement proportionnelle à la fraction de cœurs de dendrites. Cette différence de comportement entre dendrites et région interdendritique est biaisée par la répétition du motif dendritique sur échantillons épais. Cependant, cette considération doit être prise en compte dans le dimensionnement des parois minces d'aubes de turbines.

## 7. Analyse topographique post mortem des échantillons

A l'issue des essais, une analyse topographique de la surface a été réalisée en effectuant tour à tour des observations en microscopie optique et des analyses par interférométrie laser. La topographie de l'échantillon est sensée révéler, si elles existent, les hétérogénéités de déformation. La qualité des images nous a incités à compléter l'étude par un essai de fluage dédié à l'observation ultérieure de la surface. Les conditions d'essai que nous avons choisies sont : (1100°C-140MPa) sur une éprouvette de 195  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'observation en microscopie optique (contraste Nomarsky) de la surface de cette dernière éprouvette met en évidence des différences d'altitude réparties périodiquement (Figure A2-7). Ces niveaux de rugosité, qui révèlent la microstructure, suggèrent des hétérogénéités de comportement entre cœur de dendrite et espace interdendritique. Le niveau de rugosité est d'autant plus important que la zone observée est proche de la zone de rupture. Cette observation est en accord avec le phénomène de localisation observé sur MC2 durant un essai de fluage isotherme sur éprouvettes massives [428]. L'observation plus détaillée de l'image met en évidence trois bandes repérées par des lignes pointillées sur la Figure A2-6 dont la rugosité est relativement faible vis-à-vis des zones adjacentes. Ces bandes sont légèrement désorientées vis-à-vis de l'axe de sollicitation mécanique. L'observation de ces zones de faibles rugosités en microscopie électroniques à balayage en électrons rétrodiffusés a permis de les identifier comme axes primaires de dendrite. La déformation semble être localisée entre ces bandes, où une périodicité de la rugosité est également constatée. Cette période a été mesurée et correspond à la distance entre bras secondaires de dendrite soit environ 130  $\mu\text{m}$ .

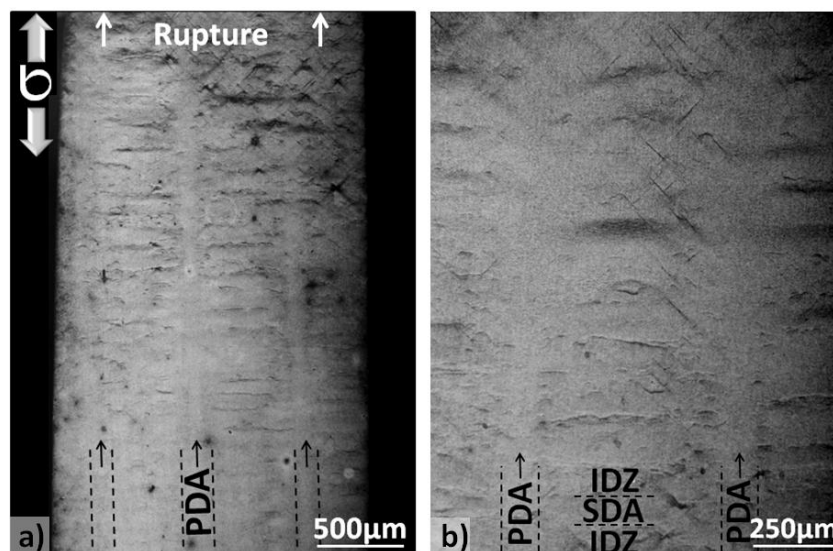


Figure A2-7 : Hétérogénéité de déformation observée sur un échantillon après fluage (microscopie optique)

La topographie locale de cet échantillon a été étudiée à l'aide d'un interféromètre optique Zygo1000. La zone analysée avec un grossissement  $\times 10$  est une surface de 530 par 700  $\mu\text{m}$ . La résolution en  $z$  de cette analyse est de 10 nm. Ce niveau de précision est largement suffisant pour détecter les changements d'altitude à cette échelle. La zone analysée par interférométrie, située à 2,5 mm de la zone de rupture, a ensuite été analysée au MEB en électrons rétrodiffusés dans le but de corrélérer le niveau de rugosité à la

localisation sur le motif dendritique (Figure A2-8). On remarque que la rugosité est minimale le long des axes primaires de dendrites ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) et maximale entre elles ( $4\text{ }\mu\text{m}$ ). En considérant l'axe primaire de dendrite comme référence d'altitude, le profil de part et d'autre de la dendrite peut être négatif ou positif selon sa position sur le motif dendritique. Les zones en creux et celles en crêtes correspondent respectivement aux régions interdendritiques et aux bras secondaires de dendrite.

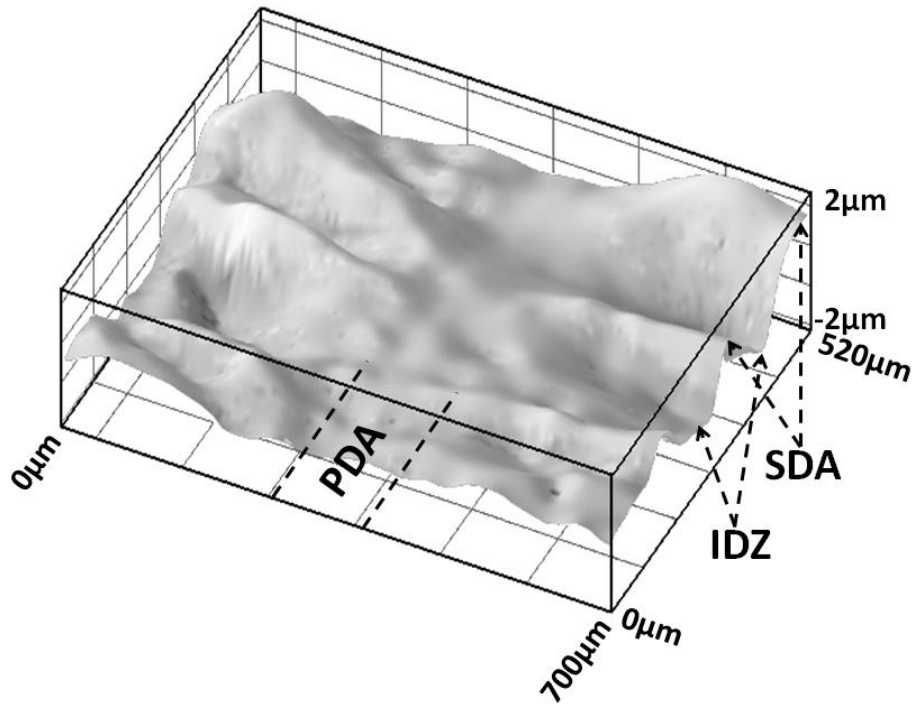


Figure A2-8 : Analyse en interférométrie optique

Cette topographie de surface ne peut pas être imputée à une dilatation différentielle entre le cœur de dendrite et l'espace interdendritique dans la mesure où cette inhomogénéité s'amplifie avec la déformation. Il en est de même pour ce qui concerne la différence de cinétique de dissolution de la phase  $\gamma'$  qui s'accompagne d'un changement de volume [389, 418]. Cette topologie est clairement attribuée à un niveau de déformation différent entre ces deux zones attestant d'un effet composite de type 3 barres. La phase interdendritique semble présenter une résistance au fluage plus faible que la dendrite. La distribution des éléments d'alliage et en particulier celle du tungstène est très probablement à l'origine de cette différence de comportement. Cette hétérogénéité microstructurale a déjà été observée [331, 343, 388, 389]. Elle peut être associée à une évolution du misfit entre les deux zones [225, 227, 236, 247]. De plus, des tailles différentes de précipités ont été mises en évidence après traitements standards [211]. Nathal et Murakumo [39, 390] ont montré l'influence de ce paramètre sur la réponse en fluage. Ce caractère « bi-phasé » génère très probablement une redistribution des contraintes durant l'essai de fluage de sorte qu'une paroi mince sollicitée dans ces conditions pourrait suivant l'orientation du chargement mécanique par rapport à ces éléments de microstructure subir des effets de localisation, néfastes à sa tenue en service.

## 8. Précipitation de phases TCP lors de maintiens long à haute température

Les essais supérieurs à 15h présentent en surface des différences de brillance entre dendrite et espace interdendritique, observable à l'œil nu. Certains échantillons ont été observés au MEB en électrons rétrodiffusés (Figure A2-9.a) et Figure A2-9.b)). Une précipitation fine de TCP, riches en éléments lourds (W, Mo, Cr, Co, Ta), recouvre les motifs dendritiques. La précipitation est d'autant plus dense que la concentration en tungstène est élevée. La Figure A2-9.c) révèle l'occurrence de ces phases TCP en subsurface et donc dans le volume. Nous avons constaté ces phases dans le volume d'éprouvette « massive » lors de maintien à 1050°C et non à 1100°C, notamment pour des temps courts. En effet, la proportion de ces phases fines décroît fortement de 50 à 150h de maintien à 1050°C. Nous n'avons pas étudié sur matériaux massifs la microstructure à cœur pour des temps de maintien inférieurs à 50h, que ce soit à 1050°C ou à 1100°C. C'est pourquoi, nous ne pouvons pas exclure la formation puis la disparition de ces phases en volume en début d'essai de fluage. Nous ne pouvons pas conclure sur l'origine de cette précipitation (effet de surface lié à l'atmosphère d'essai ou effet de volume du matériau). Si cette précipitation provient de l'atmosphère d'essai, cette précipitation va impacter les propriétés mécaniques locale du matériau que l'on souhaite caractériser (incompatibilité de déformation, adoucissement de la solution solide, réduction de la ségrégation dendrite/interdendrite). Il serait intéressant de connaître l'origine de cette transformation de phases et de pallier à ce problème. Si la composition chimique est à l'origine de cette précipitation, celle-ci ne peut être empêchée. En considérant ces phases comme un défaut, l'effet de ce défaut est d'autant plus impactant que le produit est mince.

Les points noirs visibles sur la Figure A2-9.b) semblent correspondre à de l'alumine. Ainsi, l'atmosphère n'empêche pas la formation de l'alumine mais diminue considérablement sa croissance.

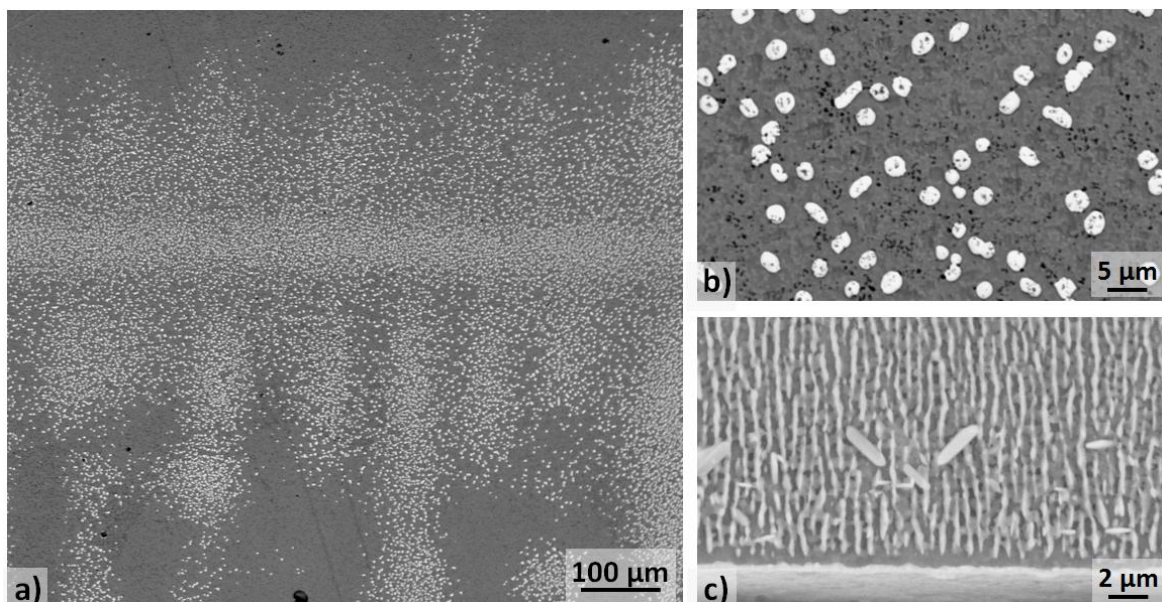


Figure A2-9 : Précipitation à l'échelle dendritique de phases TCP à la suite d'essais de fluage 1100°C-100MPa : a) Vue mésoscopique de la surface après 13h d'essais, b) Grandissement dans un bras secondaire de dendrite émergent en surface (13h), c) Coupe transverse d'une éprouvette après 35h d'essais

## **9. Conclusion**

Des essais mécaniques à haute température sur éprouvettes minces (50-200  $\mu\text{m}$ ) extraites de barreaux de superalliage monocristallin ont pu être réalisés et montrent l'hétérogénéité de comportements en fluage existant entre cœur de dendrite et espace interdendritique. Les épaisseurs explorées inférieures à la taille du motif microstructural permettent de contrôler la contribution de l'un ou l'autre des deux éléments de la microstructure. Les résultats obtenus montrent que les axes primaires de dendrite jouent un rôle renforçant dans la microstructure « composite » du superalliage. Pour ce qui concerne la durée de vie, les faibles épaisseurs utilisées rendent ces éprouvettes extrêmement sensibles à la présence d'un défaut de fonderie. Ceci explique probablement la dispersion des durées de vie. La démarche présentée dans ce travail ouvre des perspectives en matière d'identification des lois de comportement à l'échelle des hétérogénéités de microstructure comme par exemple les zones à gradient de microstructure avec la possibilité d'identifier les lois de comportement à l'échelle locale.

## **Annexe 3 : Effet de l'état métallurgique sur le comportement mécanique d'éprouvettes de traction minces**

### **1. Introduction**

Le comportement mécanique des produits minces présente des spécificités qui se manifestent en deçà d'une épaisseur critique. Cette épaisseur critique dépend bien évidemment de paramètres microstructuraux (taille de grain, nombre de phases) et également des modes de déformation. Nous avons entrepris d'explorer ces effets sur un matériau donné (alliage 718) pour lequel nous avons mis en œuvre plusieurs tailles de grain et deux états métallurgiques issus de traitements thermiques d'hypertrempe et de durcissement structural. Nous nous sommes intéressés à la réponse mécanique d'éprouvettes en traction uniaxiale à température ambiante. Les éprouvettes ont été amincies par abrasion mécanique, jusqu'à des épaisseurs de zone utile de quelques dizaines de micromètres. Un soin tout particulier a été apporté à la préparation de ces éprouvettes afin de minimiser les contraintes résiduelles dues au polissage. Cette épaisseur doit être mise en regard des échelles de microstructure afin d'estimer l'épaisseur seuil en dessous de laquelle l'effet « produit mince » l'emporte sur l'effet de volume lors des premières étapes de la déformation plastique du matériau. Ces transitions ont déjà fait l'objet d'études portant sur des matériaux polycristallins modèles [87, 95, 97, 104-106].

Les essais ont été réalisés sur un feuillard d'une même coulée pour s'affranchir des variations de composition chimique entre différents lots d'éprouvettes. L'alliage utilisé offre un ensemble d'états métallurgiques et microstructuraux très riche. Ainsi, pour une même composition chimique, il est possible de modifier indépendamment certains paramètres microstructuraux tels que, la taille des grains, les phases en présence (solution solide, solution durcie par précipitation, phases aux joints de grains). Ces différents états métallurgiques ont été étudiés afin de déterminer, à température ambiante, leurs effets sur l'épaisseur critique mentionnée précédemment.

### **2. Le matériau**

#### **2.1. Le matériau à l'état de réception**

Le matériau employé dans le cadre de cette étude est un superalliage polycristallin à base de nickel : l'alliage 718. La composition chimique (% massique) de cette nuance élaborée par Huntington Alloys® est présentée dans le Tableau A3-1. La matière se présente sous forme de feuillard de 635  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, préalablement laminé et recuit au défilé. A l'état de réception la microstructure du superalliage consiste en une solution solide polycristalline dont la taille moyenne de grains est de 10 à 15  $\mu\text{m}$ . L'ensemble des éprouvettes de traction est prélevé dans ce même feuillard par découpe laser dans le sens de laminage. Les dimensions des éprouvettes (longueur et largeur) sont beaucoup plus importantes comparativement à celles couramment présentées dans la bibliographie relative aux échantillons ultraminces (Figure A3-10.a)). La longueur totale d'une éprouvette d'épaisseur micrométrique n'excède généralement pas plus de 5 mm. La Figure A3-10.b) rassemble le profil d'épaisseur mesuré au palmer en cinq points le long de la zone utile d'une éprouvette et celui mesuré par microscopie optique en coupe transverse. La correspondance entre les deux courbes justifie l'utilisation du palmer. Bien que cette



éprouvette présente un défaut de parallélisme de  $7.10^{-3}^{\circ}$  (2,5  $\mu\text{m}$  sur 20 mm), la rugosité d'ordre 1, représentative de la variation d'épaisseur est de 0,42  $\mu\text{m}$  (Rugosité moyenne Arithmétique).

Tableau A3-1 : Composition chimique de l'alliage 718 (% massique)

Eléments	Ni	Cr	Fe	Nb+Ta	Mo	Ti	Al	C	Mn	Si
$w_i$ (% mass)	Base	18.4	18.3	5.0	3.0	1.0	0.6	0.03	0.06	0.04

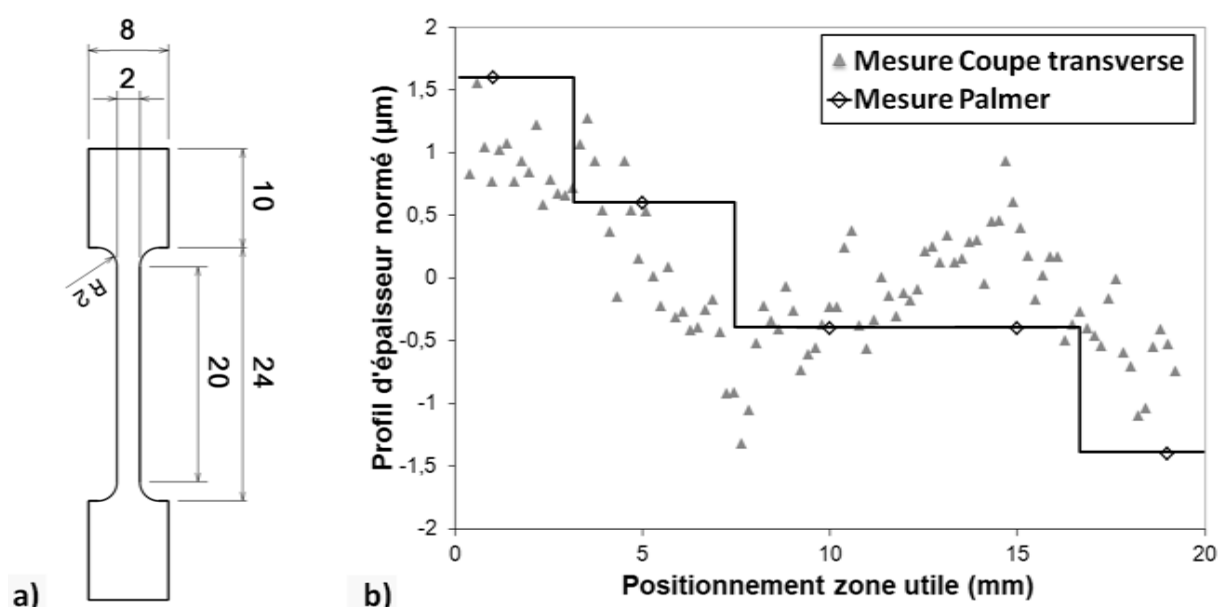


Figure A3-10 : Dimensions des éprouvettes employées : a) Plan des éprouvettes après découpe laser et rectification des tranches, b) Ecart d'épaisseur par rapport à l'épaisseur moyenne le long de la zone utile

## 2.2. Les traitements thermiques

Différents états métallurgiques ont été ciblés et obtenus par traitements thermiques. Ces traitements ont été effectués sur éprouvettes usinées et non amincies. Les paramètres microstructuraux étudiés sont la taille des grains et la microstructure intragranulaire (solution solide ou solution durcie par précipitation). Trois tailles de grains ont été étudiées pour les deux états métallurgiques durcis par précipitation ou non. Le Tableau A3-2 rassemble l'ensemble des caractéristiques microstructurales nécessaires à la distinction des six états métallurgiques. Les deux tailles de grains (moyenne et grossière) ont été obtenues pour des maintiens (30min et 3h30) à une température où la microstructure est monphasée  $\gamma$  (1050°C). Suite à ce traitement thermique une trempe à l'azote liquide a été réalisée de manière à disposer à la température ambiante d'une solution solide  $\gamma$ . Le durcissement structural par précipitation est obtenu par le traitement thermique dit « Traitement Aéronautique » (T.A. = 720°C-8h-ref 0.83°C.min<sup>-1</sup> +620°C-8h-ref four) sur microstructure initialement monphasée  $\gamma$ . Ces traitements thermiques ont été réalisés par lot dans un four sous vide ( $1-5.10^{-5}$  mbar). Chaque lot est préalablement emballé dans une papillote en FeCrAlY de manière à limiter l'oxydation des éprouvettes. Le traitement

thermique de vieillissement n'affecte pas la taille de grains. Les Figure A3-11.a-c) rassemblent les microstructures résultant des différents traitements thermiques. Une attaque électrochimique à l'acide oxalique à 5% (5V – 5s) permet de les révéler. Les grains sont équiaxes pour les différents lots. Les lots à grains moyens et grossiers présentent des macles de recuit. Cette sous-structure n'ayant pas un rôle renforçant avéré nous ne la prendrons pas en compte dans l'approche consistant à évaluer l'effet de la taille de grains.

Un examen approfondi des différents états microstructuraux par MET a été réalisé. Les micrographies correspondantes sont rassemblées sur la Figure A3-12. La microstructure solution solide a été obtenue grâce à une trempe à l'azote liquide depuis la température de traitement de croissance de grains. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type S soudé sur un coupon de 718 situé avec les ébauches des éprouvettes à l'intérieur de la papillote en FeCrAlY. Les clichés MET haute résolution des éprouvettes « solutions solides » ne montrent pas la trace de précipités, aussi bien pour la matière « état de réception » que pour la matière issue des traitements de croissance de grains. Ce constat est confirmé par l'absence de taches de sur-structure caractéristiques des phases  $\gamma'$  et  $\gamma''$  sur les clichés de diffraction MET. De ce fait, la vitesse de trempe à l'azote liquide ( $123 \pm 5^\circ\text{C.s}^{-1}$  entre  $1050^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ ) est suffisante pour figer la microstructure haute température de l'alliage 718. La microstructure de la solution solide consiste en une phase cubique faces centrées  $\gamma$  de Ni renforcée par des éléments en substitution tels que Fe, Cr et Mo. Les différents lots d'éprouvettes « durcies par précipitation » présentent une microstructure similaire. Les précipités  $\gamma''$  ont une taille d'une vingtaine de nanomètres de long et d'une épaisseur deux fois plus faible. Le traitement thermique T.A. assure une précipitation d'environ 4% de phase  $\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})-\gamma'$  et 15% de phase ordonnée cohérente  $\text{Ni}_3\text{Nb}-\gamma''$ . Les précipités  $\gamma''$ , dont la morphologie rappelle celle d'un disque, ont une croissance épitaxiale majoritaire dans le plan  $\gamma\text{-}\{001\}$ .

**Tableau A3-2 : Traitements thermiques et caractéristiques métallurgiques pour les différents lots d'éprouvettes**

<i>Référence</i>	<i>Traitement thermique</i>	<i>Taille de grains (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Etat métallurgique</i>
GFSS	E.R.	12 +/- 7	Solution Solide
GFDP	E.R. + T.A.	12 +/- 7	Durcie par précipités
GMSS	30min-1050°C- T	58 +/- 36	Solution Solide
GMDP	30min-1050°C-T + T.A.	58 +/- 36	Durcie par précipités
GGSS	3h30-1050°C-T	115 +/- 75	Solution Solide
GGDP	3h30-1050°C-T + T.A.	115 +/- 75	Durcie par précipités

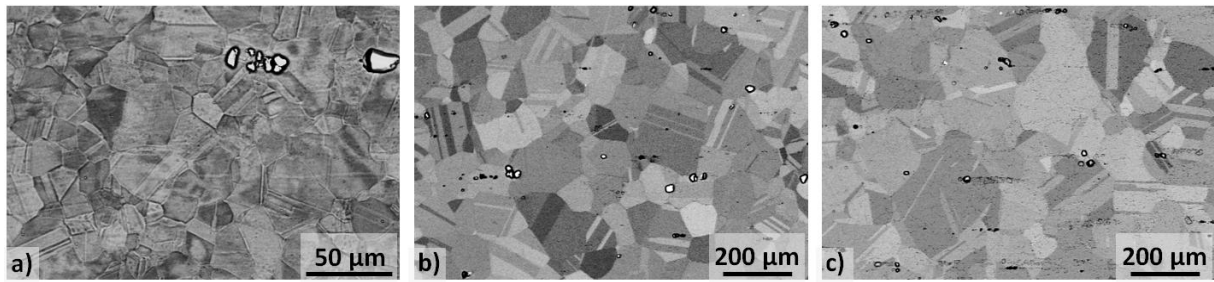


Figure A3-11 : Microstructure des différents lots de matières : a) Microstructure polycristalline à grains fins, b) A grains moyens, c) A grains grossiers

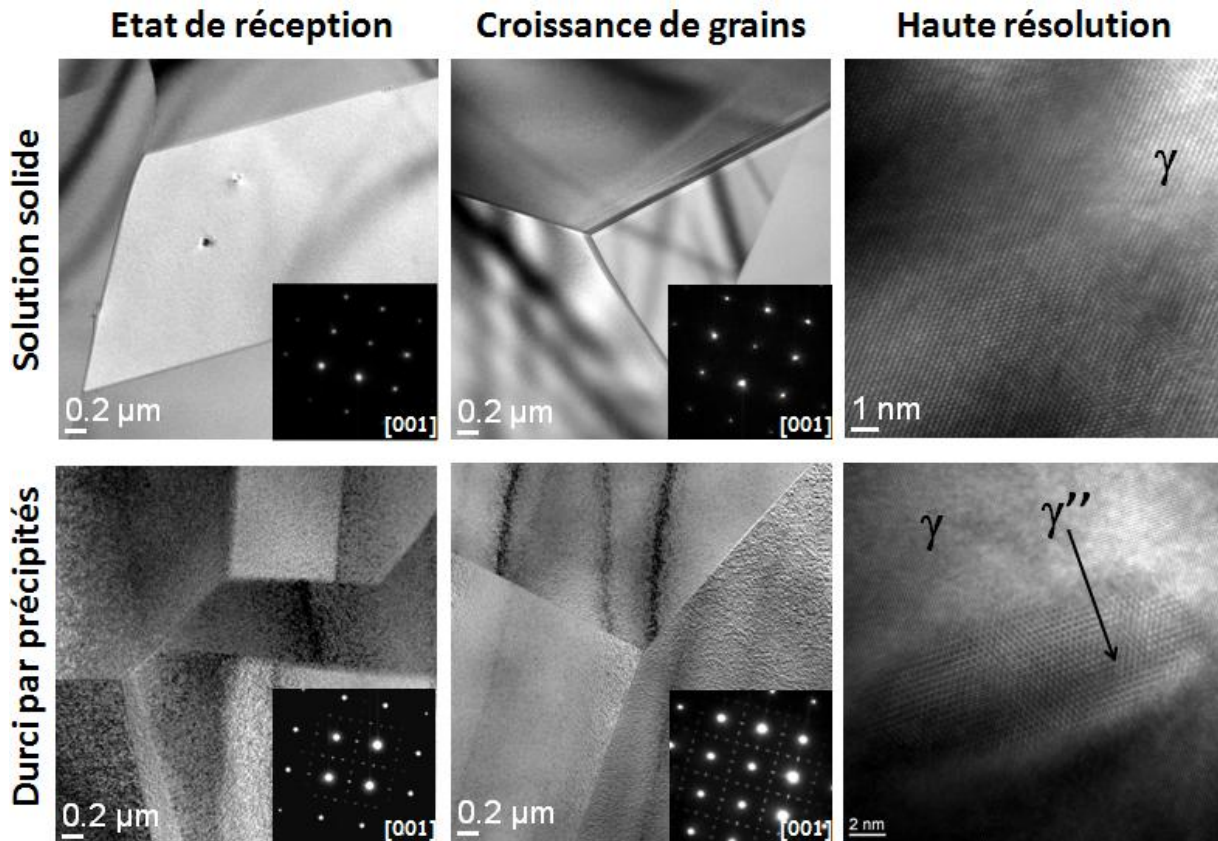


Figure A3-12 : Observation MET et clichés de diffraction des différents lots

Des analyses d'images ont été effectuées sur les différents lots de matière de manière à estimer la répartition de la taille des grains en s'affranchissant des macles de recuit. Plus de 450 grains ont été analysés par lot. Nous avons reporté sur la Figure A3-13 la fonction de distribution correspondant à chacun des traitements thermiques de croissance de grains. Ces distributions sont assimilables à des distributions gaussiennes dont nous avons reporté les courbes de tendance. La synthèse de ces résultats figure également dans le Tableau A3-2 (Taille de grains moyenne  $\pm 2 \times \text{écart-type}$ ). Ces quantifications sont nécessaires pour caractériser les transitions de comportement mécanique en fonction de l'épaisseur des échantillons et de la taille moyenne de grains. Le nombre de grains dans une section d'éprouvette constitue un paramètre du premier ordre dans ce type d'approche.

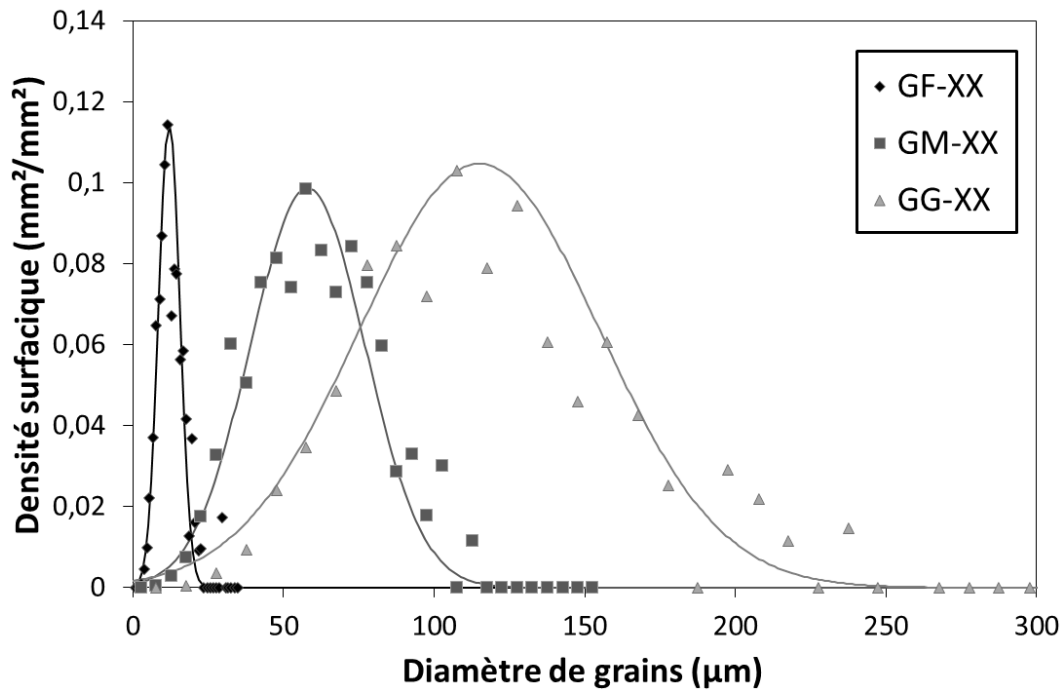


Figure A3-13 : Distribution de la taille des grains suite aux différents traitements thermiques

### 3. Procédure expérimentale

#### 3.1. L'amincissement

Le système d'amincissement employé est une polisseuse LOGITECH CL50© couplée à un Jig PP5GT équipé d'une correction angulaire. Les tranches des éprouvettes ont été préalablement polies jusqu'à un grade de papier SiC P4000 avant de débuter la procédure d'amincissement. Les épaisseurs finales visées sont comprises entre 20 et 500 µm. L'abrasion se fait par l'emploi de papier SiC de différents grades. Une finition diamant manuelle permet de limiter l'érouissage de surface.

#### 3.2. Les essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur un bâti MTS Synergie1000 équipé d'un capteur de force de 5kN et de mors auto-serrant en V. La surface des mâchoires est striée en profil diamant permettant un serrage aussi bien pour alliages métalliques ductiles que pour polymères convenant à la caractérisation de produits minces. Du fait de l'épaisseur des éprouvettes, l'allongement de la zone utile est mesuré par le déplacement de la traverse et non à l'aide d'un extensomètre. Une vérification préalable du déplacement traverse/extensomètre laser a permis de confirmer la non nécessité d'utiliser l'extensomètre. En conséquence, la raideur de l'ensemble de la ligne de traction a pu être mise en évidence. La force, le déplacement de la traverse et la mesure laser sont suivies en continu. De par la finesse des éprouvettes, un soin est apporté lors du montage de l'éprouvette pour ne pas la vriller ou la charger mécaniquement. La vitesse de déplacement de la traverse est identique pour chaque étape du programme de traction ( $\dot{L}_{traverse} = 2.10^{-3} mm.s^{-1}$  soit  $\dot{\epsilon} = 1.10^{-4} s^{-1}$ ). La zone utile de l'éprouvette est mesurée en 5 points et la largeur en 3 points. Le calcul de la contrainte est effectué à partir des valeurs moyennes des mesures d'épaisseur et de largeur.

## 4. Résultats

### 4.1. L'aminçissement

Une centaine d'éprouvettes ont été amincies dans le cadre de cette étude. La comparaison « observation en coupe transverse/palmer » justifie l'emploi du palmer comme méthode non destructive et rapide de mesure d'épaisseur des éprouvettes (précision de 1  $\mu\text{m}$ ). La mesure en 5 points le long de la zone utile nous a permis de recueillir une base de données quant à la dispersion des variations d'épaisseur par rapport à la valeur moyenne. Nous pouvons faire le constat que les variations d'épaisseur mesurées sont plus faibles pour les éprouvettes d'une épaisseur inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Ceci peut s'expliquer par une plus grande stabilité du système pour les éprouvettes fines.

### 4.2. Les essais de traction

#### 4.2.a) Essais de référence : éprouvettes massives

Les essais de traction sur éprouvettes épaisses font office de données de référence pour chacun des lots. Les courbes de traction « contrainte vraie vs. déformation plastique vraie » des différents lots ont été reportées sur la Figure A3-14.a). Les alliages en solution solide présentent une ductilité plus importante que les alliages durcis par précipitation. Leur propriétés mécaniques ( $R_{p0,2\%}$ ,  $R_m$ ) sont cependant plus faibles. Pour un même état métallurgique, les propriétés mécaniques diminuent pour des tailles de grains plus élevées. La contrainte vraie à 0,2% de déformation plastique pour les différents lots vérifie la loi d'Hall-Petch (Figure A3-14.b)) :  $\sigma_y = \sigma_0 + K/\sqrt{D}$ . L'allongement à rupture est plus important pour des grains grossiers. Dans la suite de cette annexe, nous comparerons nos résultats pour chacun des lots à ces valeurs de référence.

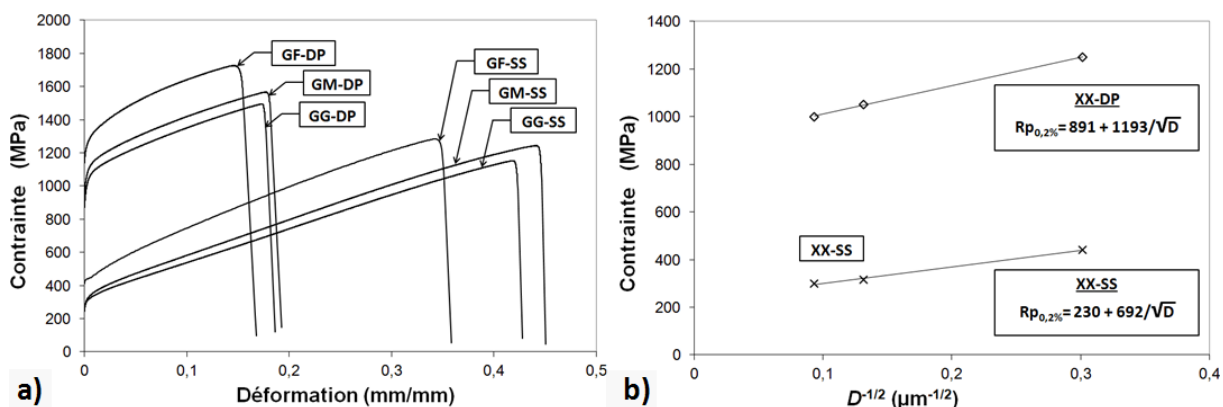


Figure A3-14 : a) Courbes de traction « Contrainte vraie / Déformation plastique vraie » de référence pour les différents lots, b) Loi de Hall-Petch pour les différents états métallurgiques

#### 4.2.b) Effet d'épaisseur : nombre de grains dans l'épaisseur

Amincir des éprouvettes dont la microstructure est fixée revient à réduire le nombre de grains dans l'épaisseur des éprouvettes pour une microstructure donnée. Nous avons étudié le comportement en traction d'éprouvettes dont l'épaisseur est comprise entre 500 et 20  $\mu\text{m}$ . Ceci signifie que nous avons travaillé avec des éprouvettes de traction comprenant entre 45 et 1,8 grains dans l'épaisseur, entre 8,6 et 0,3 grains, entre 4,3 et 0,2 grains respectivement pour des tailles de grains moyennes de 11, 58 et 115  $\mu\text{m}$ . A la vue des courbes de traction, nous pouvons constater que la préparation rigoureuse des éprouvettes

de traction (parallélisme, variation d'épaisseur) assure une bonne reproductibilité des essais. Le comportement mécanique des éprouvettes plates semble stable du moment où l'éprouvette est suffisamment épaisse. L'allongement à rupture, la contrainte à 0,2% de déformation plastique et la contrainte vraie maximale sont stables du moment où le nombre de grains dans l'épaisseur est suffisant pour reproduire le comportement polycristallin du matériau étudié (Figure A3-16 et Figure A3-17). En dessous d'une certaine épaisseur critique, ces grandeurs caractéristiques du comportement mécanique diminuent. Cette évolution de comportement est associée à une transition de comportement mécanique du polycristal au multicristal [95]. La diminution de la limite d'élasticité avec l'épaisseur dans le domaine de comportement multicristallin, semble indiquer que la contribution de l'écroutissage du au polissage sur le comportement global de l'éprouvette peut être considérée comme du deuxième ordre. La surface des échantillons fait donc office de surface libre, avec probablement une légère rétention du fait du léger écroutissage de surface.

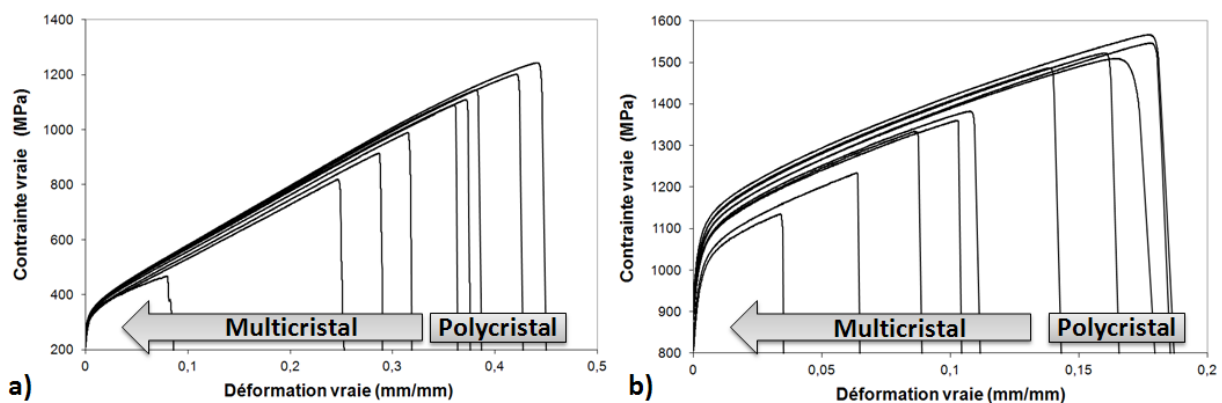


Figure A3-157 : Courbes de traction contrainte vs. déformation pour différentes épaisseurs d'éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP

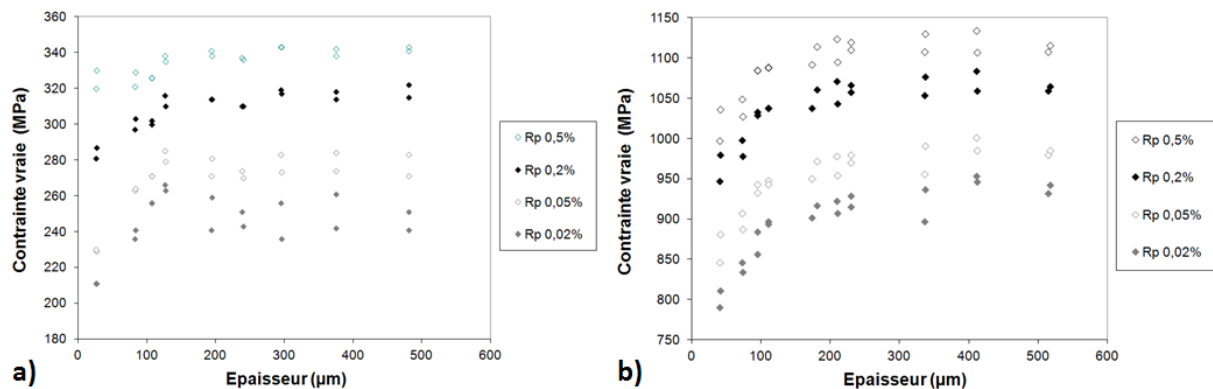


Figure A3-16 : Contraintes à différents niveaux de déformation plastique en fonction de l'épaisseur des éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP

### Annexe 3 : Effet de l'état métallurgique sur le comportement mécanique d'éprouvettes de traction minces

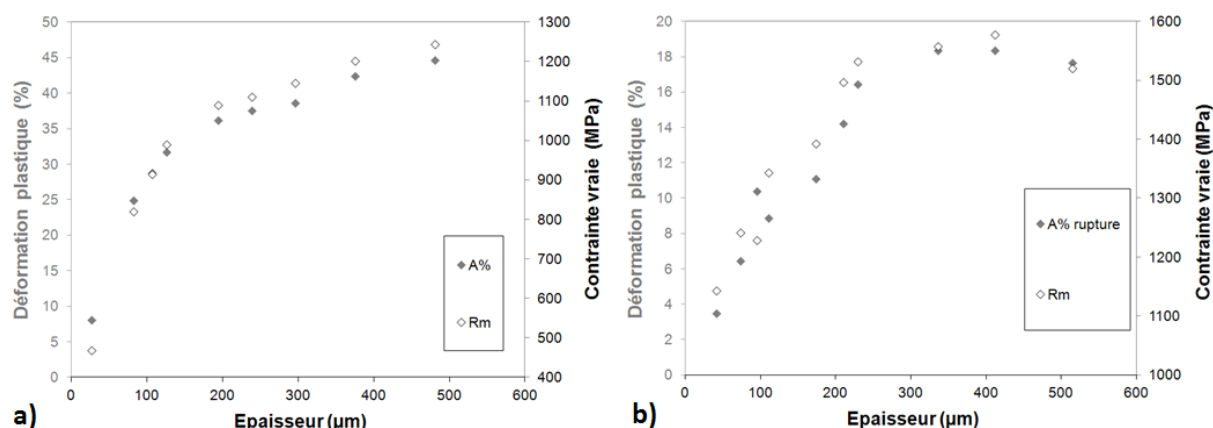


Figure A3-17 : Contrainte maximale et allongement à rupture en fonction de l'épaisseur des éprouvettes : a) Lot GMSS, b) Lot GMDP

Pour un même lot de matière, cette épaisseur seuil diffère pour les trois grandeurs mécaniques mesurées. Nous avons rassemblé les épaisseurs de transitions pour les différents lots de matière dans le Tableau A3-3.

Tableau A3-3 : Synthèse des transitions de comportement polycristal → multicristal pour chacune des grandeurs mécaniques

Référence	$Ep-Rp_{0,2\%}$ (μm)	$Ep-Rm$ (μm)	$Ep-A\%$ (μm)
GFSS	37 - 43	100 – 165	100 - 165
GFDP	65 - 95	63 – 95	63 – 95
GMSS	105 - 125	126 – 194	126 - 194
GMDP	110 - 175	210 – 230	210 - 230
GGSS	150 - 197	200 – 250	200 - 250
GGDP	97 - 148	150 – 280	150 - 280

#### 4.2.c) Effet d'épaisseur : état métallurgique

Nous supposons un effet de l'état métallurgique sur l'épaisseur seuil donnant lieu à la transition de comportement polycristal → multicristal.

En ce qui concerne la solution solide, l'épaisseur de transition de la limite d'élasticité semble être sensible à la taille de grains et donc au nombre de grains dans l'épaisseur. Une éprouvette présentant plus de 3 grains dans l'épaisseur rend compte de la transition entre domaine élastique et plastique. Ce résultat nous informe sur le volume élémentaire minimal représentatif nécessaire à la description du comportement élastique. L'effet produit mince impacte statistiquement les propriétés à rupture du matériau (Rm et A%). L'allure du domaine plastique des différents essais sur éprouvettes en « solution solide » (Figure A3-157.a) semble montrer une sensibilité de l'écrouissage à l'épaisseur de l'éprouvette. En dessous d'une certaine épaisseur, la capacité d'écrouissage semble chuter avec l'épaisseur. Nous pouvons voir un offset de la courbe couplé à une diminution de la pente. Cet adoucissement peut être la manifestation de la relaxation des contraintes induite par l'échappement des dislocations à la surface libre. Les grains de surfaces ne sont donc pas

aussi contraints que les grains de volumes. De plus, le réseau cristallin possède un degré de liberté plus important, notamment pour ce qui concerne les microrotations de réseaux en réponse à l'accommodation des champs de contraintes imposés par les grains voisins.

Les échantillons durcis par précipitation semblent, quant à eux, présenter une moins forte sensibilité à la taille de grains en ce qui concerne la transition de comportement élastique/plastique. Le grain n'est donc pas l'échelle microstructurale à prendre en compte. Les précipités entravent le déplacement des dislocations et limitent donc le libre parcours moyen des dislocations. Ils sont également à l'origine des incompatibilités de déformation entre grains, du fait de la localisation du glissement inhérente au cisaillement des précipités. Pour ce qui concerne le domaine plastique, les courbes semblent montrer uniquement un offset en dessous d'une épaisseur critique d'éprouvette. Ce constat peut être dû aux précipités faisant barrière aux dislocations, l'écrouissage majoritairement intragranulaire étant assuré par l'état de précipitation.

## **5. Conclusion**

Cette étude préliminaire avait pour objectif de valider la technique de préparation des éprouvettes ultraminces dédiées aux essais mécaniques. Le dispositif d'amincissement convient très bien en termes de préparation des éprouvettes. Les états de surface (rugosité et contraintes internes) sont acceptables en regard des épaisseurs d'éprouvettes choisies dans notre étude.

En ce qui concerne la réponse mécanique des éprouvettes minces, l'amincissement ne semble pas influencer les mécanismes de déformation. Comme attendu, des différences de comportement mécanique ont été observées pour les différents états métallurgiques traités. Nous pouvons noter une épaisseur d'éprouvette limite en dessous de laquelle la limite élastique et la contrainte à rupture sont affectées. En dessous d'une certaine épaisseur d'éprouvettes, la limite d'élasticité diminue vers les faibles épaisseurs.





## **Annexe 4 : Caractérisation d'un échantillon en MC2 après un maintien sous vide à 950°C et estimation des répercussions sur la réponse en fluage**

L'analyse XPS de la surface du MC2 après évaporation montre également la présence d'aluminium, de chrome et de nickel sous forme oxydée. La constante d'évaporation ainsi mesurée est biaisée aussi bien par le gain de masse lié à l'oxydation mais aussi du recouvrement par l'oxyde. La tension de vapeur de ces oxydes est négligeable devant celle de l'élément métallique. Le rapport atomique de l'aluminium oxydé sur l'aluminium métallique est aux alentours de 4,5 alors que celui du chrome et du nickel avoisine 0,4. La détection XPS est une méthode d'analyse d'extrême surface (~5 nm de profondeur d'analyse). C'est pourquoi la détection des éléments, à la fois sous forme oxydée et métallique, laisse supposer une épaisseur homogène d'oxyde relativement fine (<5 nm), une couche discontinue d'oxydes ou de l'oxydation interne. Des décapages ioniques successifs (10s, 210s, 410s, 610s, 1410s) montrent que le rapport pour l'aluminium évolue entre 4,5 et 3,1 et présente une légère décroissance dans le temps. Ces temps sont relativement longs pour l'abrasion ionique d'une couche de 5 nm d'épaisseur, même d'alumine. L'ordre de grandeur de vitesse d'abrasion dans ces conditions d'abrasion ionique est d'environ 0,1 nm.s<sup>-1</sup>. C'est pourquoi nous pouvons écarter l'hypothèse de couches continues d'oxydes. Via les compositions atomiques des éléments, la masse molaire, et la masse volumique, nous avons pu estimer la proportion surfacique des différents oxydes et de métal nu pour les différents temps d'abrasion. L'aluminium étant fortement  $\gamma'$ -gène et le chrome  $\gamma$ -gène, le réseau  $\gamma/\gamma'$  peut être à l'origine de cette croissance duplex. Il y a donc compétition entre oxydation et volatilisation.

$$f_{Al_2O_3} = \frac{x_{Al_{ox}} \cdot (M_{Al} + 1,5 \cdot M_O)}{\rho_{Al_{ox}}} \left/ \left( \frac{x_{Al_{ox}} \cdot (M_{Al} + 1,5 \cdot M_O)}{\rho_{Al_2O_3}} + \frac{x_{Cr_{ox}} \cdot (M_{Cr} + 1,5 \cdot M_O)}{\rho_{Cr_2O_3}} + \frac{\sum x_{i_{Met}} \cdot M_i}{\rho_{MC2}} \right) \right.$$

Ce calcul fait l'hypothèse que la poire d'interaction et que le facteur d'intensité d'un élément sont indépendants de la phase analysée (alumine, chromine,  $\gamma_{MC2}$ ,  $\gamma'_{MC2}$ ). La proportion surfacique d'alumine correspond à 37% de la surface après 10s d'abrasion ionique. Cette valeur décroît ensuite légèrement en fonction du temps d'abrasion (33% entre 210s et 610s d'abrasion, 27% après 1410s). La proportion de chromine correspond à 14% de la surface après une abrasion de 10s pour ensuite se stabiliser à 5-6% pour les autres temps d'abrasion. Les cinétiques d'abrasion ioniques sont différentes selon la dureté du matériau. Il est ainsi difficile de conclure sur l'épaisseur d'oxyde et ainsi sur la détermination de la constante d'évaporation (réduction de la surface de métal par recouvrement d'oxyde et gain de masse lié à l'oxydation). Des analyses DRX avec une incidence de 2° et 4° n'ont pas permis l'identification des couches d'alumine et de chromine. Ceci témoigne de la finesse de cette couche d'oxyde.

En se focalisant sur les résultats d'analyse côté éléments métalliques, la composition chimique mesurée par XPS est différente de celle du métal de base malgré l'abrasage ionique (Tableau A4-1). Nous notons une forte concentration du tungstène et du tantale qui peuvent résulter d'une ségrégation de ces éléments à l'état métallique dans les oxydes. Les concentrations de chrome et de molybdène sont inférieures à celles du métal de base. La teneur plus faible en chrome peut s'expliquer par sa sublimation. Malgré la sublimation et l'oxydation clairement identifiées et majoritaires de l'aluminium, nous ne constatons pas de baisse de sa concentration à l'état métallique par rapport à la composition du métal de base. Nous avons préalablement évoqué l'hypothèse d'un recouvrement possible d'alumine et de chromine. Nous nous sommes servis de ces taux de recouvrement (alumine croît sur  $\gamma'$  et chromine sur  $\gamma$ ) et des coefficients de partage dans le MC2 pour recalculer la composition de métal de base à nu. Les comparaisons vont dans le même sens. Bien que le constat soit évident pour le chrome, il nous est difficile de conclure sur l'appauvrissement de l'échantillon en aluminium.

**Tableau A4-1: Comparaison des compositions chimiques obtenues en XPS par rapport à celle du métal de base**

<i>Eléments</i>		<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Ta</i>
Métal de base		66,6	9,3	5,1	1,3	2,6	11,2	1,9	2
Métal recouvert par oxyde		64,2	11,8	5,8	1,5	3,5	9,8	1,9	1,4
Analyses XPS pour les différents temps de décapage ionique	Temps d'abrasion ioniques (s)								
	0	49,6	1,3	7,7	2,1	7,7	21,6	-	9,9
	10	67,9	2,6	4,8	1,4	5,4	11,3	-	6,6
	210	59,8	1,7	4,3	0,6	11	10,6	-	12,1
	410	60,9	1,6	5,4	0,5	11,2	8,9	-	11,5
	610	59,5	1,7	5,6	0,4	11,4	10,2	-	11,2
	1410	58,2	2,3	5,8	0,7	13	8,9	-	11,1

Du fait de l'évaporation et de l'oxydation sélective (Al et Cr notamment), une zone affectée chimiquement se forme en extrême surface de l'échantillon. Le chrome et l'aluminium ont des effets opposés sur la microstructure  $\gamma/\gamma'$ . Cependant, nous pouvons dresser les conclusions suivantes :

- L'évaporation de 36 nm d'épaisseur de MC2, à partir de 5,5 cm<sup>2</sup>, suffit à générer un dépôt qui opacifie le tube et empêche de ce fait la mesure de variations dimensionnelles. Cela prend 12h à 950°C, et moins de temps à plus haute température. Cela rend donc les essais de fluage impossible à mettre en œuvre dans ces conditions.
- L'évaporation du MC2 cause une réduction de section d'au maximum 2  $\mu$ m d'épaisseur (1  $\mu$ m de chaque côté) sur une expérience de 320 heures à 950°C, durée maximale d'un essai de fluage à 950°C/240MPa. Si nous partons sur un essai d'une durée de 100h maximum, cela induit une variation d'épaisseur de

0,625  $\mu\text{m}$ . Le facteur d'impact  $k_\varepsilon=1,35$  correspondant donne une épaisseur minimale d'éprouvette de 25  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, l'évaporation du MC2 sous vide est due principalement au départ d'aluminium, du chrome et du nickel en moindre quantité. La perte d'aluminium peut trouver une analogie forte à la croissance de la couche d'alumine. La perte de chrome peut entraîner la formation d'un bandeau monophasé  $\gamma'$  dont nous ignorons les propriétés mécanique.

- Considérons le cas le plus défavorable, c'est-à-dire que la perte de masse d'aluminium engendre une zone de déplétion. En 100 heures à 950°C, on s'attend à une perte maximale de  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-2}$  d'Al. La croissance d' $1 \text{ }\mu\text{m.cm}^{-2}$  d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  correspond à une variation de masse de  $0,187 \mu\text{g.cm}^{-2}$  en oxydation mais à  $0,210 \mu\text{g.cm}^{-2}$  en sublimation d'aluminium. Ainsi, cette déplétion en aluminium correspond à la croissance d'une couche d'alumine de 560nm d'épaisseur. La couche de déplétion à 950°C est 1,5 à 2 fois plus épaisse que l'épaisseur d'oxyde d'après les observations des macro-éprouvettes. C'est pourquoi, l'épaisseur affectée par l'évaporation supposée devrait être comprise entre 0,8 et 1,1  $\mu\text{m}$ . Ceci n'est pas envisageable pour la réalisation des essais sur éprouvettes ultraminces. Le facteur d'impact  $k_\varepsilon=1,35$  corrige donc l'épaisseur minimal d'éprouvette à 90-107  $\mu\text{m}$ .



## **Références bibliographiques :**

- [1] Dryepondt, S., Comportement et endommagement en fluage à haute température de parois minces en superalliage monocristallin MC2 : Effets de l'oxydation et de l'application d'un revêtement MCrAlY. *Thèse de doctorat*, **2004** (INPT) p. 159
- [2] Villemiane, A., Analyse du comportement mécanique d'alliages pour couches de liaison de barrière thermique par microindentation. *Thèse de doctorat*, **2008** (Institut National Polytechnique de Lorraine) p. 314
- [3] Forge Technology, I., Microstructure : Grain size refinement in open die forging of square billet. **2012** (*Source électronique*)
- [4] Bensch, M., Preussner, J., et al., Modelling and analysis of the oxidation influence on creep behaviour of thin-walled structures of the single-crystal nickel-base superalloy René N5 at 980°C. *Acta Mater.* **2010** (58) p. 1607-17
- [5] Bensch, M., Fleischmann, E., et al., Secondary Creep of Thin-Walled Specimens Affected by Oxidation. in *Superalloys 2012*, **2012** (Champion (USA)) p. 387-94
- [6] Brucelle, O., Cloue, J.M., et al., Caractérisation du gradient de propriétés mécaniques dans un produit laminé. in *Matériaux 2002*, **2002** (Tours (France)) p. 4
- [7] Taylor, G.F., A method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses. *Phys. Rev.* **1924** (23) p. 655-60
- [8] Brenner, S.S., Tensile Strength of Whiskers. *J. Appl. Phys.* **1956** (27) p. 1484-91
- [9] Gianola, D.S. and Eberl, C., Micro- and nanoscale tensile testing of materials. *JOM* **2009** (61) p. 24-35
- [10] Zhang, G.P., Takashima, K., et al., Fatigue behavior of micro-sized austenitic stainless steel specimens. *Mater. Lett.* **2003** (57) p. 1555-60
- [11] Field, R.D. and Papin, P.A., Location specific in situ TEM straining specimens made using FIB. *Ultramicroscopy* **2004** (102) p. 23-26
- [12] Greer, J.R., Oliver, W.C., et al., Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients. *Acta Mater.* **2005** (53) p. 1821-30
- [13] Finot, E., Passian, A., et al., Measurement of Mechanical Properties of Cantilever Shaped Materials. *Sensors* **2008** (8) p. 3497-541
- [14] Sharpe, W.N., Yuan, B., et al., A new technique for measuring the mechanical properties of thin films. *J. Microelectromech. S.* **1997** (6) p. 193-99
- [15] Florando, J.N. and Nix, W.D., A microbeam bending method for studying stress-strain relations for metal thin films on silicon substrates. *J. Mech. Phys. Solids* **2005** (53) p. 619-38
- [16] Gravier, S., Coulombier, M., et al., New On-Chip Nanomechanical Testing Laboratory - Applications to Aluminum and Polysilicon Thin Films. *J. Microelectromech. Syst.* **2009** (18) p. 555-69
- [17] Shade, P.A., Small scale mechanical testing techniques and application to evaluate a single crystal nickel superalloy. *Thèse de Doctorat*, **2008** (The Ohio State University) p. 199
- [18] Shade, P.A., Kim, S.L., et al., Stencil mask methodology for the parallelized production of microscale mechanical test samples. *Rev. Sci. Instrum.* **2012** (83) p. 053903-08
- [19] Zupan, M., Hayden, M.J., et al., Development of High-temperature Microsample Testing. *Exp. Mech.* **2001** (41) p. 242-47
- [20] Zupan, M. and Hemker, K.J., High temperature microsample tensile testing of  $\gamma$ -TiAl. *Mater. Sci. Eng. A-Struct* **2001** (319) p. 810-14
- [21] Pan, D., Chen, M.W., et al., Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling. *Acta Mater.* **2003** (51) p. 2205-17
- [22] Majerus, P., Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY Schichten im Wärmedämmschichtsystem. *Thèse de Doctorat*, **2003** (RWTH Aachen) p. 159

- [23] Passilly, B. and Mévrel, R., Microindentation instrumentée de 20 à 900°C sur matériaux constitutifs de barrières thermiques. *Mater. Tech.* **2005** (93) p. 289-300
- [24] Hüttner, R., Gabel, J., et al., First creep results on thin-walled single-crystal superalloys. *Mat. Sci. Eng. A Struct.* **2009** (510 - 511) p. 307-11
- [25] Zafir, A., Hazari, N., et al., Effect of Cyclic Oxidation Exposure on Tensile Properties of a Pt-Aluminide Bond-Coated Ni-Base Superalloy. *Metall. Mater. Trans. A* **2011** (42) p. 4064-74
- [26] Doner, M. and Heckler, J., Effects of Section Thickness and Orientation on Creep-Rupture Properties of Two Advanced Single Crystal Alloys. *SAE Technical Paper* **1985** p. XXX
- [27] Doner, M. and Heckler, J.A., Identification of Mechanisms Responsible for Degradation in Thin-Wall Stress--Rupture Properties. in *Superalloys 1988*, **1988** (Champion (USA)) p. 653-62
- [28] Wood, M.I., The mechanical properties of coatings and coated systems. *Mater. Sci. Eng. A* **1989** (120 - 121) p. 633-43
- [29] Pandey, M.C. and Taplin, D.M.R., Prediction of rupture lifetime in thin sections of a nickel base superalloy. *Scripta Metall. Mater.* **1994** (31) p. 719-22
- [30] Baldan, A., On the thin-section size dependent creep strength of a single crystal nickel-base superalloy. *J. Mater. Sci.* **1995** (30) p. 6288-98
- [31] Baldan, A., Combined effects of thin-section size, grain size and cavities on the high temperature creep fracture properties of a nickel-base superalloy. *J. Mater. Sci.* **1997** (32) p. 35-45
- [32] Henderson, P.J., Lindblom, J., et al., Creep of a single crystal Ni-base superalloy in thick and thin-section forms in *7th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, **1997** (Irvine (USA)) p. 697-706
- [33] Mälzer, G., Hayes, R.W., et al., Miniature Specimen Assessment of Creep of the Single-Crystal Superalloy LEK 94 in the 1000°C Temperature Range. *Metall. Mater. Trans. A* **2007** (38) p. 314-27
- [34] Cassenti, B. and Staroselsky, A., The effect of thickness on the creep response of thin-wall single crystal components. *Mater. Sci. Eng. A* **2009** (508) p. 183-89
- [35] Brunner, M., Bensch, M., et al., Thickness influence on creep properties for Ni-based superalloy M247LC SX. *Mater. Sci. Eng. A* **2012** (550) p. 254-62
- [36] Srivastava, A., Gopagoni, S., et al., Effect of specimen thickness on the creep response of a single crystal superalloy. *Acta Mater.* **2012** (60) p. 5697-711
- [37] Dryepondt, S., Monceau, D., et al., Static and dynamic aspects of coupling between creep behavior and oxidation on MC2 single crystal superalloy at 1150°C. *Acta Mater.* **2005** (53) p. 4199-209
- [38] Nathal, M.V., MacKay, R.A., et al., Influence of precipitate morphology on intermediate temperature creep properties of a nickel-base superalloy single crystal. *Metall. Mater. Trans. A* **1989** (20) p. 133-41
- [39] Nathal, M.V., Effect of initial g prime size on the elevated temperature creep properties of single crystal nickel base superalloys. *Metall. Mater. Trans. A* **1987** (18) p. 1961-70
- [40] Dryepondt, S., Andrieu, E., et al., Influence of environment on creep properties of MC2 single crystal superalloy at 1150°C. **2004** p. 647-54
- [41] Uchic, M.D., Dimiduk, D.M., et al., Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science* **2004** (305) p. 986-89
- [42] Dimiduk, D.M., Uchic, M.D., et al., Size-affected single-slip behavior of pure nickel microcrystals. *Acta Mater.* **2005** (53) p. 4065-77
- [43] Soler, R., Molina-Aldareguia, J.M., et al., Micropillar compression of LiF [111] single crystals: Effect of size, ion irradiation and misorientation. *Int. J. Plasticity* **2012** (36) p. 50-63
- [44] Korte, S. and Clegg, W.J., Micropillar compression of ceramics at elevated temperatures. *Scripta Mater.* **2009** (60) p. 807-10

- [45] Schaeffer, R., High Temperature Nanoindentation and Micropillar Compression as Methods for Studying the Deformation Behaviour of Hard Coatings. **2011** (*Source électronique*)
- [46] Durst, K. and Göken, M., Micromechanical characterisation of the influence of rhenium on the mechanical properties in nickel-base superalloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2004** (387 - 389) p. 312-16
- [47] Arnoux, M., Etude du comportement en fluage à haute température du superalliage monocristallin à base de nickel MCNG : Effet d'une surchauffe. *Thèse de doctorat*, **2009** (ENSMA) p. 233
- [48] Milhet, X., Cormier, J., et al., On the influence of the dendritic structure on the creep behavior of a Re containing superalloy at high temperature/low stress. in *Creep 2012*, **2012** (Kyoto (Jap)) p. XXXX
- [49] Rico, A., Gómez-García, J., et al., Mechanical properties of thermal barrier coatings after isothermal oxidation: Depth sensing indentation analysis. *Surf. Coat. Tech.* **2009** (203) p. 2307-14
- [50] Passilly, B., Kanoute, P., et al., High temperature instrumented microindentation : applications to thermal barrier coating constituent materials. *Phi. Mag. A* **2006** (86) p. 5739-52
- [51] Espinosa, H.D., Prorok, B.C., et al., A methodology for determining mechanical properties of freestanding thin films and MEMS materials. *J. Mech. Phys. Solids* **2003** (51) p. 47-67
- [52] Eberl, C., Gianola, D.S., et al., Mechanical Characterization of Coatings Using Microbeam Bending and Digital Image Correlation Techniques. *Exp. Mech.* **2010** (50) p. 85-97
- [53] Schwaiger, R. and Kraft, O., High cycle fatigue of thin silver films investigated by dynamic microbeam deflection. *Scripta Mater.* **1999** (41) p. 823-29
- [54] Armstrong, D.E.J., Rogers, M.E., et al., Micromechanical testing of stress corrosion cracking of individual grain boundaries. *Scripta Mater.* **2009** (61) p. 741-43
- [55] Orso, S., Wegst, U.G.K., et al., The elastic modulus of spruce wood cell wall material measured by an in situ bending technique. *J. Mater. Sci.* **2006** (41) p. 5122-26
- [56] Gupta, A., Denton, J.P., et al., Novel fabrication method for surface micromachined thin single-crystal silicon cantilever beams. *J. Microelectromech. S.* **2003** (12) p. 185-92
- [57] Eskner, M. and Sandstr, R., Measurement of the ductile-to-brittle transition temperature in a nickel aluminide coating by a miniaturised disc bending test technique. *Surf. Coat. Tech.* **2003** (165) p. 71-80
- [58] Joshi, S., Eberl, C., et al., On the Occurrence of Portevin–Le Châtelier Instabilities in Ultrafine-Grained 5083 Aluminum Alloys. *Exp. Mech.* **2009** (49) p. 207-18
- [59] LaVan, D. and Sharpe, W.N., Tensile testing of microsamples. *Exp. Mech.* **1999** (39) p. 210-16
- [60] Sharpe, W.N., Turner, K., et al., Tensile testing of polysilicon. *Exp. Mech.* **1999** (39) p. 162-70
- [61] Agnew, S.R., Elliott, B.R., et al., Microstructure and mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Mater. Sci. Eng. A* **2000** (285) p. 391-96
- [62] Legros, M., Elliott, B.R., et al., Microsample tensile testing of nanocrystalline metals. *Philos. Mag. A* **2000** (80) p. 1017-26
- [63] Sharpe, W.N., Jackson, K.M., et al., Effect of specimen size on Young's modulus and fracture strength of polysilicon. *J. Microelectromech. S.* **2001** (10) p. 317-26
- [64] Sharpe, W.N. and Bagdahn, J., Fatigue testing of polysilicon - a review. *Mech. Mater.* **2004** (36) p. 3-11
- [65] Jain, P., Raj, S.V., et al., Characterization of NiCrAlY coatings for a high strength, high conductivity GRCo-84 copper alloy. *Acta Mater.* **2007** (55) p. 5103-13
- [66] Haj-Taieb, M., Haseeb, A., et al., Thermal stability of electrodeposited LIGA Ni–W alloys for high temperature MEMS applications. *Microsyst. Technol.* **2008** (14) p. 1531-36



- [67] Hommel, M., Kraft, O., et al., A new method to study cyclic deformation of thin films in tension and compression. *J. Mater. Res.* **1999** (14) p. 2373-76
- [68] Hemker, K.J. and Sharpe, W.N., Microscale Characterization of Mechanical Properties. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2007** (37) p. 93-126
- [69] Haque, M.A. and Saif, M.T.A., Application of MEMS force sensors for in situ mechanical characterization of nano-scale thin films in SEM and TEM. *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2002** (97 - 98) p. 239-45
- [70] Perusin, S., Conséquences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques. *Thèse de Doctorat*, **2004** (INP-T) p. 229
- [71] Gaspar, J., Schmidt, M.E., et al., Wafer-Scale Microtensile Testing of Thin Films. *J. Microelectromech. S.* **2009** (18) p. 1062-76
- [72] Kiener, D., Grosinger, W., et al., A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity: In situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 580-92
- [73] Orso, S., Wegst, U.G.K., et al., Micrometer-scale tensile testing of biological attachment devices. *Adv. Mater.* **2006** (18) p. 874-77
- [74] Renault, P.O., Villain, P., et al., Damage mode tensile testing of thin gold films on polyimide substrates by X-ray diffraction and atomic force microscopy. *Thin Solid Films* **2003** (424) p. 267-73
- [75] Oh, C.S. and Sharpe, W.N., Techniques for measuring thermal expansion and creep of polysilicon. *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2004** (112) p. 66-73
- [76] Lewis, A.C., Van Heerden, D., et al., Creep deformation mechanisms in fine-grained niobium. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 3044-52
- [77] Couret, A., Crestou, J., et al., In-Situ Deformation in Tem - Recent Developments. *Microsc. Microanal. M.* **1993** (4) p. 153-70
- [78] Coujou, A. and Clément, N., Mobilité des défauts à différentes températures dans les superalliages base Nickel. *J. Phys. IV France* **1996** (06) p. 89-96
- [79] Benyoucef, M., Coujou, A., et al., In situ deformation experiments on a  $\gamma/\gamma'$  superalloy - Strengthening mechanisms. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **1997** (234) p. 692-94
- [80] Zafir, A., Chatterjee, D., et al., Effect of Strain Rate on Ductile-to-Brittle Transition Temperature of a Free-Standing Pt-Aluminide Bond Coat. *Metall. Mater. Trans. A* **2011** (42) p. 1431-34
- [81] Cros, B., Nounah, H., et al., Qualitative characterization of variation in elastic properties of solid solutions by acoustic microscopy. *Thin Solid Films* **1997** (301) p. 134-41
- [82] Bazant, Z.P., Size effect on structural strength : a review. *Arch. Appl. Mech.* **1999** (69) p. 703-25
- [83] Zhu, T.T., Bushby, A.J., et al., Materials mechanical size effects: a review. *Mater. Technol.* **2008** (23) p. 193-209
- [84] Hall, E.O., The Deformation and Ageing of Mild Steel - 3 - Discussion of Results. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **1951** (64) p. 747-53
- [85] Petch, N.J., The Cleavage Strength of Polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* **1953** (174) p. 25-28
- [86] Armstrong, R.W., The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials. *Metall. Mater. Trans. B* **1970** (1) p. 1169-76
- [87] Keller, C., Etude expérimentale des transitions volume/surface des propriétés mécaniques du nickel polycristallin de haute pureté. *Thèse de doctorat*, **2009** (Université de Caen) p. 190
- [88] Keller, C., Hug, E., et al., TEM study of dislocation patterns in near-surface and core regions of deformed nickel polycrystals with few grains across the cross section. *Mech. Mater.* **2010** (42) p. 44-54

- [89] Fourie, J.T., The flow stress gradient between the surface and centre of deformed copper single crystals. *Philos. Mag.* **1968** (17) p. 735-56
- [90] Fourie, J.T., Sub-surface dislocation structure of deformed copper. *Philos. Mag.* **1970** (21) p. 977-85
- [91] Fourie, J.T. and Dent, N.C.G., The soft surface effect in deformed  $\alpha$ -phase Cu-5.8 AT.% Al. *Acta Metall. Mater.* **1972** (20) p. 1291-96
- [92] Mughrabi, H., Investigations of Plastically Deformed Copper Single Crystals in the Stress-Applied State. I. A Study of the Dislocation Behaviour in the Surface Region and in the Bulk. *Phys. Status Solidi B* **1970** (39) p. 317-27
- [93] Mughrabi, H., Some consequences of surface and size effects in plastically deformed copper single crystals. *Phys. Status Solidi B* **1971** (44) p. 391-402
- [94] Fourie, J.T., Soft Surface Effect in Copper Single Crystals Oriented for Multiple Glide and in Polycrystalline Copper. in *Strength of Metals and Alloys*, **1985** (Montreal (Can)) p. 99-104
- [95] Thompson, A.W., Use of Nonpolycrystal Specimens in Mechanical-Behavior Tests. *Scripta Metall.* **1974** (8) p. 145-47
- [96] Hansen, N., The effect of grain size and strain on the tensile flow stress of aluminium at room temperature. *Acta Metall. Mater.* **1977** (25) p. 863-69
- [97] Miyazaki, S., Shibata, K., et al., Effect of specimen thickness on mechanical properties of polycrystalline aggregates with various grain sizes. *Acta Metall. Mater.* **1979** (27) p. 855-62
- [98] Kals, T.A. and Eckstein, R., Miniaturization in sheet metal working. *J. Mater. Process. Tech.* **2000** (103) p. 95-101
- [99] Simons, G., Weippert, C., et al., Size effects in tensile testing of thin cold rolled and annealed Cu foils. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2006** (416) p. 290-99
- [100] Quilici, S., Forest, S., et al., On size effects in torsion of multi- and polycrystalline specimens. *J. Phys. IV* **1998** (8) p. 325-32
- [101] Barbe, F., Decker, L., et al., Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates. Part 1: F.E. model. *Int. J. Plasticity* **2001** (17) p. 513-36
- [102] Barbe, F., Forest, S., et al., Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates. Part 2: Results. *Int. J. Plasticity* **2001** (17) p. 537-63
- [103] Hurtado, D.E. and Ortiz, M., Surface effects and the size-dependent hardening and strengthening of nickel micropillars. *J. Mech. Phys. Solids* **2012** (60) p. 1432-46
- [104] Armstrong, R.W., On size effects in polycrystal plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* **1961** (9) p. 196-99
- [105] Engel, U. and Eckstein, R., Microforming - from basic research to its realization. *J. Mater. Process. Tech.* **2002** (125) p. 35-44
- [106] Michel, J.F. and Picart, P., Size effects on the constitutive behaviour for brass in sheet metal forming. *J. Mater. Process. Tech.* **2003** (141) p. 439-46
- [107] Keller, C., Hug, E., et al., Microstructural size effects on mechanical properties of high purity nickel. *Int. J. Plasticity* **2011** (27) p. 635-54
- [108] Frank, F.C. and Van der Merwe, J.H., One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth. *Proc. R. Soc. London* **1949** (198) p. 216-25
- [109] Ayas, C., Deshpande, V.S., et al., Tensile response of passivated films with climb-assisted dislocation glide. *J. Mech. Phys. Solids* **2012** (60) p. 1626-43
- [110] Xiang, Y. and Vlassak, J.J., Bauschinger and size effects in thin-film plasticity. *Acta Mater.* **2006** (54) p. 5449-60
- [111] Danas, K., Deshpande, V.S., et al., Compliant interfaces: A mechanism for relaxation of dislocation pile-ups in a sheared single crystal. *Int. J. Plasticity* **2010** (26) p. 1792-805

- [112] Hommel, M. and Kraft, O., Deformation behavior of thin copper films on deformable substrates. *Acta Mater.* **2001** (49) p. 3935-47
- [113] Mesarovic, S.D. and Baskaran, R., Interfaces in Size-Dependent Crystal Plasticity. in *3rd International Conference on Heterogeneous Material Mechanics*, **2011** (Shanghai (China)) p. 723-29
- [114] Chokshi, A.H., Rosen, A., et al., On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metall.* **1989** (23) p. 1679-84
- [115] Fougere, G.E., Weertman, J.R., et al., Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd. *Scripta Mater. Metall.* **1992** (26) p. 1879-83
- [116] Meyers, M.A., Mishra, A., et al., Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* **2006** (51) p. 427-556
- [117] Gianola, D.S., Warner, D.H., et al., Increased strain rate sensitivity due to stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al. *Scripta Mater.* **2006** (55) p. 649-52
- [118] Legros, M., Gianola, D.S., et al., In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 3380-93
- [119] Gianola, D.S., Mendis, B.G., et al., Grain-size stabilization by impurities and effect on stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al thin films. *Mat. Sci. Eng. A-Struct* **2008** (483-484) p. 637-40
- [120] Sharon, J.A., Su, P.C., et al., Stress-driven grain growth in nanocrystalline Pt thin films. *Scripta Mater.* **2011** (64) p. 25-28
- [121] Choi, H.J., Lee, S.W., et al., Positive Deviation from a Hall-Petch Relation in Nanocrystalline Aluminum. *Mater. Trans.* **2009** (50) p. 640-43
- [122] Wang, Y.M., Wang, K., et al., Microsample tensile testing of nanocrystalline copper. *Scripta Mater.* **2003** (48) p. 1581-86
- [123] Tang, F., Gianola, D.S., et al., Observations of grain boundary impurities in nanocrystalline Al and their influence on microstructural stability and mechanical behaviour. *Acta Mater.* **2012** (60) p. 1038-47
- [124] Hutchinson, J.W., Plasticity at the micron scale. *Int. J. Solides Struct.* **2000** (37) p. 225-38
- [125] Maass, R., Van Petegem, S., et al., Smaller is stronger: The effect of strain hardening. *Acta Mater.* **2009** (57) p. 5996-6005
- [126] Griffith, A.A., The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philos. Trans. R. Soc. LONDON* **1921** (221) p. 163-98
- [127] Peirce, F.T., Tensile Tests for Cotton Yarns V, 'the Weakest Link' Theorems on Strength of Long and Composite Specimens. *J. Text. I.* **1926** p. 355-68
- [128] Weibull, W., The phenomenon of rupture in solids. **1939** (*Generalstabens Litografiska Anstalts Förlag*) p. 55
- [129] Kachanov, L.M., Rupture time under creep conditions. *Int. J. Fract.* **1999** (97) p. 11-18
- [130] Kachanov, L.M., On creep rupture time. *Izv. A.N. SSSR, Otd. Tekhn. Nauk., Mekh. Mashinostr.* **1958** (8) p. 26-31
- [131] Rabotnov, Y.N., Creep problems in structural members. **1969** (*North-Holland Pub. Co.*) p. 822
- [132] Greer, J.R. and Nix, W.D., Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation. *Phys. Rev. B* **2006** (73) p. 2454101-06
- [133] Nix, W.D., Greer, J.R., et al., Deformation at the nanometer and micrometer length scales: Effects of strain gradients and dislocation starvation. *Thin Solid Films* **2007** (515) p. 3152-57
- [134] Monceau, D., Oxydation (et corrosion) à haute température : Réactions interfaciales et injection de lacunes. **2007**
- [135] Wagner, C., Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Z. Physik Chem.* **1933** (B21) p. 25-41

- [136] Dunnington, B.W., Beck, F.W., et al., The mechanism of scale formation on iron at high temperature. *Corrosion* **1952** (8) p. 13
- [137] Engell, H.J. and Wever, F., Some basics problems of the formation and adherence of scale on iron. *Acta Metall. Mater.* **1957** (5) p. 695-702
- [138] Bruce, D. and Hancock, P., Influence of specimen geometry on the growth and mechanical stability of surface oxides formed on iron and steel in the temperature range 570-800°C. *J. Iron Steel I.* **1970** p. 1021-24
- [139] Deacon, C., Loretto, M.H., et al., Behaviour of vacancies during oxidation. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1985** (1) p. 344-50
- [140] Germidis, A., Comportement thermomécanique de structures alvéolaires pour pots catalytiques. *Thèse de Doctorat*, **1996** (ENSMP) p. 379
- [141] Rivoaland, L., Etude de la ségrégation du soufre à l'interface aluminure de nickel pour applications barrières thermiques. *Thèse de Doctorat*, **2001** (Université de Paris VI) p. 176
- [142] Pieraggi, B. and Rapp, R.A., Stress Generation and Vacancy Annihilation During Scale Growth Limited by Cation-Vacancy Diffusion. *Acta. Metall.* **1988** (36) p. 1281-89
- [143] Pieraggi, B. and Rapp, R.A., Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect. *J. Electrochem. Soc.* **1993** (140) p. 2844-50
- [144] Pieraggi, B., Rapp, R.A., et al., Role of interface structure and interfacial defects in oxide scale growth. *Oxid. Met.* **1995** (44) p. 63-79
- [145] Hales, R. and Hill, A.C., The role of metal lattice vacancies in the high temperature oxidation of nickel. *Corros. Sci.* **1972** (12) p. 843-53
- [146] Hancock, P., Influence of vacancies produced by oxidation on the mechanical properties of nickel and nickel-chromium alloys. in *Vacancies '76 : Point defect behaviour and diffusional processes*, **1976** (Bristol (Angleterre)) p. 215-22
- [147] Hancock, P., Influence of surface scales on the mechanical properties of metals. in *Vacancies '76 : Point defect behaviour and diffusional processes*, **1976** (Bristol (Angleterre)) p. 41-45
- [148] Evans, H.E., Stress Effects in High Temperature Oxidation of Metals. *Int. Mater. Rev.* **1995** (40) p. 1-40
- [149] Perusin, S., Viguier, B., et al., Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel. *Acta Mater.* **2004** (52) p. 5375-80
- [150] Lavaste, V., Besson, J., et al., Elastic and Creep-Properties of Alumina-Based Single Fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995** (78) p. 3081-87
- [151] Deléglise, F., Berger, M.H., et al., Microstructural evolution under load and high temperature deformation mechanisms of a mullite/alumina fibre. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002** (22) p. 1501-12
- [152] Schutze, M., Plasticity of Protective Oxide Scales. *Mater. Sci. Technol.* **1990** (6) p. 32-38
- [153] Schutze, M., Assessment of the Limits to the Protective Effect of Oxide Scales in High-Temperature Technology, Set by Deformation of the Substrate Material. *Int. J. Pres. Ves. Pip.* **1991** (47) p. 293-315
- [154] Poirier, J.P., Plasticité à haute température des solides cristallins. **1976** (Eyrolles) p. 320
- [155] Campbell, C.E., Boettinger, W.J., et al., Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys. *Acta Mater.* **2002** (50) p. 775-92
- [156] Boettinger, W.J., Thermodynamics and Phase Diagrams. **2001** (Elsevier) p. 9170-74
- [157] Saunders, N., Fahrman, M., et al., The application of CALPHAD calculations to Ni-based superalloys. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 803-11
- [158] Baufeld, B., Bartsch, M., et al., Microstructural changes as postmortem temperature indicator in Ni-Co-Cr-Al-Y oxidation protection coatings. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2004** (384) p. 162-71

- [159] Nijdam, T.J. and Sloof, W.G., Microstructural evolution of a MCrAlY coating upon isothermal annealing. *Mater. Charact.* **2008** (59) p. 1697–704
- [160] Nijdam, T.J. and Sloof, W.G., Modelling of composition and phase changes in multiphase alloys due to growth of an oxide layer. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 4972-83
- [161] Karunaratne, M.S.A., Di, M., I., et al., Modeling of Microstructural Evolution in an MCrAlY Overlay Coating on Different Superalloy Substrates. *Metall. Mater. Trans. A* **2012** (43) p. 774-88
- [162] Chen, L.Q., Phase-field models for microstructure evolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2002** (32) p. 113-40
- [163] Wu, K., Chang, Y.A., et al., Simulating interdiffusion microstructures in Ni-Al-Cr diffusion couples: a phase field approach coupled with CALPHAD database. *Scripta Mater.* **2004** (50) p. 1145-50
- [164] Moelans, N., Blanpain, B., et al., An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. *Calphad* **2008** (32) p. 268-94
- [165] Torquato, S., Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties. **2001** (Springer) p. 705
- [166] Birman, V. and Byrd, L.W., Modeling and Analysis of Functionally Graded Materials and Structures. *Appl. Mech. Rev.* **2007** (60) p. 195-216
- [167] Maxwell, J.C., A treatise on electricity and magnetism. **1873** (Oxford, Clarendon Press) p. 500
- [168] Rayleigh, L., XIX. On the instability of cylindrical fluid surfaces. *Philos. Mag.* **1892** (34) p. 177-80
- [169] Voigt, W., Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle. *Abh. Kön. Wiss. Gottingen* **1887** (34) p. 53-100
- [170] Reuss, A., Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *J. Appl. Math. Mech* **1929** (9) p. 49-58
- [171] Hashin, Z. and Shtrikman, S., A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids* **1963** (11) p. 127-40
- [172] Hashin, Z., On elastic behaviour of fibre reinforced materials of arbitrary transverse phase geometry. *J. Mech. Phys. Solids* **1965** (13) p. 119-34
- [173] Hashin, Z., The elastic moduli of heterogeneous materials : Technical Report No. 9. **1962** (Harvard University : Office of naval research) p. 69
- [174] Hill, R., A Self-Consistent Mechanics of Composite Materials. *J. Mech. Phys. Solids* **1965** (13) p. 213-22
- [175] Eshelby, J.D., The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proc. R. Soc. London A* **1957** (241) p. 376-96
- [176] Mori, T. and Tanaka, K., Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall. Mater.* **1973** (21) p. 571-74
- [177] Huang, Z.M., A bridging model prediction of the ultimate strength of composite laminates subjected to biaxial loads. *Compos. Sci. Technol.* **2004** (64) p. 395-448
- [178] Weissenbek, E., Pettermann, H.E., et al., Elasto-plastic deformation of compositionally graded metal-ceramic composites. *Acta Mater.* **1997** (45) p. 3401-17
- [179] le Graverend, J.B., Cormier, J., et al., Numerical simulation of  $\gamma/\gamma'$  microstructural evolutions induced by TCP-phase in the MC2 nickel base single crystal superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2010** (528) p. 2620-34
- [180] Le Graverend, J.B., Cormier, J., et al., Microstructural Parameters Controlling High-Temperature Creep Life of the Nickel-Base Single-Crystal Superalloy MC2. *Metall. Mater. Trans. A* **2012** (43) p. 3988-97

- [181] Caron, P., Khan, T., et al., Development of a new nickel-based single crystal turbine blade alloy for very high temperatures. in *Euromat' 89, European Conference on Advanced Materials and Processes*, **1989** (Aachen (Germany)) p. 333-38
- [182] Caron, P. and Khan, T., Stabilité structurale du superalliage monocristallin MC2. in *Colloque national superalliages monocristallins*, **1990** (Nancy (France)) p. 17-26
- [183] Grünling, H.W., Ilschner, B., et al., Interaction between creep deformation and hot gas corrosion. in *Behavior of high temperature alloys in aggressive environments*, **1979** (Petten (Netherlands)) p. 869-93
- [184] Veys, J.M., Contribution à l'étude de l'influence des revêtements protecteurs sur les propriétés mécaniques des superalliages pour aubes CMSX2 et COTAC784. *Thèse de Doctorat*, **1987** (Université de Poitiers) p. 219
- [185] Roy, N. and Ghosh, R.N., Modelling effects of specimen size and shape on creep of metals and alloys. *Scripta Mater.* **1997** (36) p. 1367-72
- [186] Meetham, G.W., Use of protective coatings in aero gas turbine engines. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1986** (2) p. 290-94
- [187] Strang, A. and Lang, E., Effect of coatings on the mechanical properties of superalloys. in *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, **1982** (Dordrecht (Netherlands)) p. 469-506
- [188] Czech, N., Eßer, W., et al., Effect of environment on mechanical properties of coated superalloys and gas turbine blades. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1986** (2) p. 244-49
- [189] Mevrel, R. and Veys, J.M., Effect of protective coatings on mechanical properties of superalloys. in *68th Meeting of the structures and materials panel of AGARD*, **1989** (Ottawa (Canada)) p. 1-9
- [190] Boudot, A., Propriétés des revêtements de protection haute température pour pales de turbine haute pression. *Thèse de Doctorat*, **1999** (INP-Toulouse) p. 145
- [191] Grünling, H.W., Schneider, K., et al., Mechanical Properties of coated systems. *Mater. Sci. Eng.* **1987** (88) p. 177-89
- [192] Vialas, N., Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtements/superalliage à base de nickel. Prévion de durée de vie. *Thèse de Doctorat*, **2004** (INP-Toulouse) p. 212
- [193] Raffaitin, A., Influence du cyclage thermique sur les comportements en oxydation/corrosion et en fluage de systèmes MCrAlY/superalliage à base de nickel. *Thèse de Doctorat*, **2007** (INP-Toulouse) p. 195
- [194] Chevenard, P., Traitement thermique des ferronickels complexes à deux constituants. *C.R. Ac Sci.* **1929** (189) p. 846-49
- [195] Versnyder, F.I. and Shank, M.E., The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification. *Mater. Sci. Eng.* **1970** (6) p. 213-47
- [196] Gell, M., Duhl, D.N., et al., The development of single crystal superalloy turbine blades. in *Superalloys 1980*, **1980** (Champion (USA)) p. 205-14
- [197] Meetham, G.W., Driver, D., et al., Development of gas turbine materials. **1981** (John Wiley and Sons) p. 317
- [198] Caron, P. and Khan, T., Improvement of Creep Strength in a Nickel-Base Single-Crystal Super-Alloy by Heat-Treatment. *Mater. Sci. Eng.* **1983** (61) p. 173-84
- [199] Sims, C.T., A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 399-419
- [200] Reed, R.C., The Superalloys: Fundamentals and Applications. **2006** (Cambridge University Press) p. 390
- [201] Caron, P. and Khan, T., Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications. *Aerosp. Sci. Technol.* **1999** (3) p. 513-23

- [202] Caron, P., Le développement des compositions pour superalliages monocristallins. in *Colloque National Superalliage Monocristallin*, **1995** (Seilh (France)) p. 65-76
- [203] Pollock, T. and Tin, S., Nickel-based superalloys for advanced turbine engines : Chemistry, microstructure, and properties. *J. Propul. Power* **2006** (22) p. 361-74
- [204] Caron, P., Raffestin, J.L., et al., Superalliage monocristallin à base de nickel à haut solvus  $\gamma'$ . **2000** (EP0971041 (A1)) p. 25
- [205] Caron, P. and Khan, T., Design of Superalloys for Single Crystal Blade Applications. in *Materials Design Approaches and Experiences*, **2001** (Warrendale (USA)) p. 1-14
- [206] Caron, P. and Lavigne, O., Recent Studies at Onera on Superalloys for Single Crystal Turbine Blades. **2011** (ONERA) p. 14
- [207] Durand-Charre, M., The microstructure of superalloys. **1997** (Gordon and Breach Science Publishers) p. 124
- [208] Cormier, J., Comportement en fluage anisotherme en haute et très haute température du superalliage monocristallin MC2. *Thèse de Doctorat*, **2006** (Université de Poitiers) p. 219
- [209] Tschopp, M.A., Groeber, M.A., et al., Automated extraction of symmetric microstructure features in serial sectioning images. *Mater. Charac.* **2011** (61) p. 1406-17
- [210] Madison, J., Spowart, J., et al., Modeling fluid flow in three-dimensional single crystal dendritic structures. *Acta Mater.* **2010** (58) p. 2864-75
- [211] Grosdidier, T., Hazotte, A., et al., About chemical heterogeneities and  $\gamma'$  precipitate behaviour in single crystal nickel base superalloy. in *High Temperature Materials for Power Engineering 1990*, **1990** (Dordrecht (Netherlands)) p. 1271-80
- [212] Caron, P., Escalé, A., et al., Development of a new high strength corrosion resistant single crystal superalloys for industrial gas turbine applications. in *5th International Charles Parsons Turbine Conference : Advanced Materials for 21st Century Turbines and Power Plant*, **2000** (Cambridge (UK)) p. 847-64
- [213] Karunaratne, M.S.A., Cox, D.C., et al., Modelling of the Microsegregation in CMSX-4 Superalloy and Its Homogenisation During Heat Treatment. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 263-72
- [214] Semiatin, S.L., Kramb, R.C., et al., Analysis of the homogenization of a nickel-base superalloy. *Scripta Mater.* **2004** (51) p. 491-95
- [215] Hazotte, A., Grosdidier, T., et al.,  $\gamma'$  Precipitate splitting in nickel-based superalloys: A 3-D finite element analysis. *Scripta Mater.* **1996** (34) p. 601-08
- [216] Lacaze, J. and Hazotte, A., Directionally Solidified Materials: Nickel-base Superalloys for Gas Turbines. *Texture. Microstruct.* **1990** (13) p. 1-14
- [217] Caron, P., A propos des superalliages à base de Nickel. *Habilitation à Diriger des Recherches*, **2005** (Université Paris-Sud XI) p. 94
- [218] Duval, S., Chambrelaud, S., et al., Phase composition and chemical order in the single crystal nickel base superalloy MC2. *Acta Metall. Mater.* **1994** (42) p. 185-94
- [219] Fredholm, A., Monocristaux d'alliages base nickel, relation entre composition, microstructure et comportement en fluage à haute température. *Thèse de Doctorat*, **1987** (ENSMP) p. 268
- [220] Caron, P., High  $\gamma'$  Solvus New Generation Nickel-Based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applications. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 737-46
- [221] Watanabe, R., Chiba, Y., et al., Alloy Design of Solid-Solution Strengthened Nickel-Base Superalloy. *T. Iron Steel. I. Jpn.* **1975** (15) p. 489-89
- [222] Fredholm, A. and Strudel, J.L., On the creep resistance of some nickel base single crystals. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 211-20

- [223] Morrow, H., Sponseller, D., et al., The effects of molybdenum and aluminum on the thermal expansion coefficients of nickel-base alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **1975** (6) p. 477-85
- [224] Nathal, M.V., Mackay, R.A., et al., Temperature dependence of  $\gamma/\gamma'$  lattice mismatch in Nickel-base superalloys. *Mater. Sci. Eng.* **1985** (75) p. 195-205
- [225] Bruckner, U., Epishin, A., et al., Local X-ray diffraction analysis of the structure of dendrites in single-crystal nickel-base superalloys. *Acta Mater.* **1997** (45) p. 5223-31
- [226] Bruckner, U., Epishin, A., et al., Determination of the sign of the  $\gamma/\gamma'$ -misfit in nickel-base superalloys by use of spectral impure Cu(Cr) radiation. *Scripta Mater.* **1997** (36) p. 1279-82
- [227] Link, T., Epishin, A., et al., Increase of misfit during creep of superalloys and its correlation with deformation. *Acta Mater.* **2000** (48) p. 1981-94
- [228] Royer, A., Jacques, A., et al., The evolution of the lattice parameter mismatch of nickel based superalloy: an in situ study during creep deformation. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2001** (319-321) p. 800-04
- [229] Protasova, N., Svetlov, I., et al., Lattice-parameter misfits between the  $\gamma$  and  $\gamma'$  phases in single crystals of nickel superalloys. *Phys. Met. Metallogr.* **2008** (106) p. 495-502
- [230] Royer, A., Bastie, P., et al., High energy x-ray diffraction measurement of the superstructure reflection (100) for a creep deformed AM1 single crystal superalloy specimen. *Scripta Mater.* **1997** (37) p. 1199-205
- [231] Royer, A., Bastie, P., et al., In situ determination of  $\gamma'$  phase volume fraction and of relations between lattice parameters and precipitate morphology in Ni-based single crystal superalloy. *Acta Mater.* **1998** (46) p. 5357-68
- [232] Bruno, G., Schumacher, G., et al., Measurement of the lattice misfit of the nickel-base superalloy SC16 by high-energy synchrotron radiation. *Metall. Mater. Trans. A* **2003** (34) p. 193-97
- [233] Biermann, H., Ungar, T., et al., Microbeam synchrotron radiation diffraction study of local strains in a monocrystalline nickel-base turbine blade. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2004** (387-389) p. 918-22
- [234] Diologent, F., Caron, P., et al., Temperature dependence of lattice mismatch and  $\gamma'$  volume fraction of a fourth-generation monocrystalline nickel-based superalloy. *Int. J. Mater. Res.* **2006** (97) p. 1136-42
- [235] Dirand, L., Fluage à haute température d'un superalliage monocristallin : expérimentation in situ en rayonnement synchrotron. *Thèse de Doctorat*, **2011** (INP-Lorraine) p. 247
- [236] Volkl, R., Glatzel, U., et al., Measurement of the lattice misfit in the single crystal nickel based superalloys CMSX-4, SRR99 and SC16 by convergent beam electron diffraction. *Acta Mater.* **1998** (46) p. 4395-404
- [237] Lasalmonie, A. and Strudel, J.L., Interfacial dislocation networks around  $\gamma'$  precipitates in nickel-base alloys. *Philos. Mag.* **1975** (32) p. 937-49
- [238] Link, T., Epishin, A., et al.,  $\langle 100 \rangle$  Dislocations in nickel-base superalloys: Formation and role in creep deformation. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2005** (405) p. 254-65
- [239] Thirumalai, A., Akhtar, A., et al., Extent of back diffusion during solidification of experimental nickel based single crystal superalloy. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **2006** (22) p. 1-13
- [240] Caldwell, E., Fela, F., et al., The segregation of elements in high-refractory-content single-crystal nickel-based superalloys. *JOM* **2004** (56) p. 44-48
- [241] Hussein, N.S., Kumah, D.P., et al., Mapping single-crystal dendritic microstructure and defects in nickel-base superalloys with synchrotron radiation. *Acta Mater.* **2008** (56) p. 4715-23
- [242] Gungor, M., A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys. *Metall. Mater. Trans. A* **1989** (20) p. 2529-33
- [243] Ayrault, D., Fluage à haute température de superalliages base nickel monocristallins. *Thèse de Doctorat*, **1989** (ENSMP) p. 198



- [244] Pessah, M., Caron, P., et al., Effect of  $\mu$  phase on the mechanical properties of a nickel-base single crystal superalloy. in *Superalloys 1992*, **1992** (Champion (USA)) p. 567-76
- [245] Amouyal, Y. and Seidman, D.N., The role of hafnium in the formation of misoriented defects in Ni-based superalloys: An atom-probe tomographic study. *Acta Mater.* **2011** (59) p. 3321-33
- [246] Nathal, M.V. and Ebert, L.J., The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel-base superalloys *Metall. Trans. A* **1985** (16) p. 1849-62
- [247] Volkl, R., Feller-Kniepmeier, M., et al., Measurement of the unconstrained misfit in the nickel-base superalloy CMSX-4 with CBED. *Scripta Mater.* **1998** (38) p. 893-900
- [248] Carry, C. and Strudel, J.L., Apparent and effective creep parameters in single crystals of a nickel base superalloy - I Incubation period. *Acta Metall. Mater.* **1977** (25) p. 767-77
- [249] Jena, A.K. and Chaturvedi, M.C., The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. *J. Mater. Sci.* **1984** (19) p. 3121-39
- [250] Nathal, M.V. and Ebert, L.J., Influence of composition on the microstructure and mechanical properties of a nickel-base superalloy single crystal. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 125-33
- [251] Ford, D.A. and Arthey, R.P., Development of single crystal alloys for specific engine applications. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 115-24
- [252] Meng, Z., Sun, G.G., et al., The strengthening effect of tantalum in nickel-base superalloys. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 563-72
- [253] Khan, T. and Caron, P., The development and characterization of a high performance experimental single crystal superalloy. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 145-55
- [254] Nathal, M.V., Maier, R., et al., The Influence of Cobalt on the Microstructure of the Nickel-Base Superalloy MAR-M247. *Metall. Mater. Trans. A* **1982** (13) p. 1775-83
- [255] Nathal, M.V., Maier, R., et al., The influence of cobalt on the tensile and stress-rupture properties of the nickel-base superalloy mar-m247. *Metall. Mater. Trans. A* **1982** (13) p. 1767-74
- [256] Jung, S.B., Yamane, T., et al., Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of Ni-Co, Ni-Cr and Ni-Ti systems. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992** (11) p. 1333-37
- [257] Komai, N., Watanabe, M., et al., Analytical electron microscopy study of Ni/ Ni-8 mol Ti diffusion couples. *Acta Mater.* **1998** (46) p. 4443-51
- [258] Karunaratne, M.S.A., Carter, P., et al., Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300°C. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2000** (281) p. 229-33
- [259] Krcmar, M., Fu, C.L., et al., Diffusion rates of 3D transition metal solutes in nickel by first-principles calculations. *Acta Mater.* **2005** (53) p. 2369-76
- [260] Nicholls, J.R., Advances in coating design for high-performance gas turbines. *MRS Bull.* **2003** (28) p. 659-70
- [261] Restall, J.E., Development of coatings for the protection of gas turbine blades against high temperature oxidation and corrosion. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 721-30
- [262] Rhys-Jones, T.N. and Bettridge, D.F., Protective coatings for gas turbine. in *First ASM Europe Technical Conference. Advanced Materials and Processing. Techniques for structural applications*, **1987** (Paris (France)) p. 129-58
- [263] Mevrel, R., State of art on High-Temperature Corrosion-resistant Coatings. *Mater. Sci. Eng.* **1989** (120) p. 13-24
- [264] Goward, G.W., Progress in coating for gas turbine airfoils. *Surf. Coat. Tech.* **1998** (108-109) p. 73-79
- [265] Pomeroy, M.J., Coatings for gas turbine materials and long term stability issues. *Mater. Design* **2005** (26) p. 223-31

- [266] Schulz, U., Menzebach, M., et al., Influence of substrate material on oxidation behavior and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems. *Surf. Coat. Tech.* **2001** (146-147) p. 117-23
- [267] Mevrel, R. and Pichoir, R., Les Revêtements par Diffusion. *Mater. Sci. Eng.* **1987** (88) p. 1-9
- [268] Lehnert, G. and Meinhardt, H., Present state and trend of development of surface coating methods against oxidation and corrosion at high temperatures. *Electrodep. Surf. Treat.* **1972** (1) p. 71-76
- [269] Bungradt, K., Lehnert, G., et al., Protective diffusion layer on nickel and/or cobalt-based alloys **1974** (US3677789) p. 2
- [270] Pint, B.A., Experimental Observations in Support of the Dynamic-Segregation Theory to Explain the Reactive-Element Effect. *Oxid. Met.* **1996** (45) p. 1-37
- [271] Hou, P.Y. and Stringer, J., The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1995** (202) p. 1-10
- [272] Pint, B.A., Optimization of Reactive Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys *J. Am. Ceram. Soc.* **2003** (86) p. 686-95
- [273] Hetmańczyk, M., Swadźba, L., et al., Advanced materials and protective coatings in aero-engines application. *J. Ach. Mater. Manufac.Eng.* **2007** (24) p. 372-81
- [274] Goward, G.W. and Cannon, L.W., Pack Cementation Coatings for Superalloys: a Review of History, Theory, and Practice. *J. Eng. Gas Turb. Power* **1988** (110) p. 150-54
- [275] Pettit, F., Hot Corrosion of Metals and Alloys. *Oxid. Met.* **2011** (76) p. 1-21
- [276] Nicholls, J.R., Designing oxidation-resistant coatings. *JOM* **2000** (52) p. 28-35
- [277] Nicholls, J.R., Simms, N.J., et al., Smart overlay coatings - concept and practice. *Surf. Coat. Tech.* **2002** (149) p. 236-44
- [278] Vande Put, A., Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous couche NiCoCrAlYTa. *Thèse de Doctorat*, **2009** (INP- Toulouse) p. 148
- [279] Viazzi, C., Bonino, J.P., et al., Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications. *Surf. Coat. Tech.* **2006** (201) p. 3889-93
- [280] Monceau, D., Oquab, D., et al., Thermal Barrier Systems and Multi-Layered Coatings Fabricated by Spark Plasma Sintering for the Protection of Ni-Base Superalloys. *Mater. Sci. Forum* **2010** (654-656) p. 1826-31
- [281] Selezneff, S., Boidot, M., et al., Thermal cycling behavior of EBPVD TBC systems deposited on doped Pt-rich  $\gamma$ - $\gamma'$  bond coatings made by Spark Plasma Sintering (SPS). **2011** (206) p. 1558-65
- [282] Cadoret, Y., Estournes, C., et al., Process for depositing a protective layer on a part. **2010** (WO2010/092298A1) p. 26
- [283] Mevrel, R. and Morbioli, R., MCrAlY coatings. in *High tech materials and finishing 1989: 1st international congress*, **1989** (Berlin (Germany)) p. XXX
- [284] Frances, M., Vilasi, M., et al., Etude de l'oxydation à 850°C de l'alliage NiCoCrAlYTa coulé et projeté au chalumeau plasma sous pression réduite. *Mater. Sci. Eng.* **1987** (88) p. 89-96
- [285] Tawancy, H.M., Abbas, N.M., et al., Role of Y During High-Temperature Oxidation of an M-Cr-Al-Y Coating on an Ni-Base Superalloy. *Surf. Coat. Tech.* **1994** (68) p. 10-16
- [286] Tawancy, H.M., Sridhar, N., et al., Comparative performance of selected bond coats in advanced thermal barrier coating systems. *J. Mater. Sci.* **2000** (35) p. 3615-29
- [287] Crabos, F., Cahier des Charges Techniques LB749 : Revêtement obtenu par codéposition électrolytique. **1999** (Turbomeca-SAFRAN) p. 8
- [288] Pint, B.A., Haynes, J.A., et al., Compositional effects on aluminide oxidation performance : objectives for improved bond coats. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 629-38

- [289] Saunders, S.R.J. and Nicholls, J.R., Coatings and Surface Treatments for High-Temperature Oxidation Resistance. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1989** (5) p. 780-98
- [290] Suzuki, A.S., Kawagishi, K., et al., Effect of Cr on microstructural evolution of aluminized fourth generation Ni-base single crystal superalloys. *Surf. Coat. Tech.* **2012** (206) p. 2769-73
- [291] Gobel, M., Rahmel, A., et al., Interdiffusion between the platinum-modified aluminide coating RT22 and nickel-based single-crystal superalloys at 1000 and 1200°C. *Mater. High Temp.* **1994** (12) p. 301-09
- [292] Fox, P. and Tatlock, G.J., Effect of tantalum additions on oxidation of overlay coated superalloys. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **1989** (5) p. 816-27
- [293] Taylor, T.A. and Bettridge, D.F., Development of alloyed and dispersion-strengthened MCrAlY coatings. *Surf. Coat. Tech.* **1996** (86-87) p. 9-14
- [294] Pint, B.A., Haynes, J.A., et al., Effect of Hf and Y alloy additions on aluminide coating performance. *Surf. Coat. Tech.* **2010** (204) p. 3287-93
- [295] Choquet, P. and Mevrel, R., Microstructure of alumina scales formed on NiCoCrAl alloys with and without Yttrium. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1990** (120-121) p. 153-59
- [296] Smeggil, J.G., Funkenbusch, A.W., et al., A Relationship between Indigenous Impurity Elements and Protective Oxide Scale Adherence Characteristics. *Metall. Trans. A* **1986** (17) p. 923-32
- [297] Itoh, Y. and Tamura, M., Reaction diffusion behaviors for interface between Ni-based super alloys and vacuum plasma sprayed MCrAlY coatings. *J. Eng. Gas Turb. Power* **1999** (121) p. 476-83
- [298] Dahl, K.V., Hald, J., et al., Interdiffusion between Ni-based superalloy and MCrAlY coating. *Defect. Diffus. Forum* **2008** (258 - 260) p. 73-78
- [299] Poquillon, D., Vialas, N., et al., Numerical modelling of diffusion coupled with cyclic oxidation. Application to alumina-forming coatings used for industrial gas turbine blades. *Mater. Sci. Forum* **2008** (595-98) p. 159-68
- [300] Luthra, K.L., Role of dispersed oxides in reducing substrate/coating interdiffusion. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985** (3) p. 2574-77
- [301] Mazars, P., Manesse, D., et al., Interdiffusion of MCrAlY coating with the substrate. in *31st ASME International Gas Turbine*, **1986** (Düsseldorf (Germany)) p. 715-17
- [302] Matan, N., Cox, D.C., et al., On the kinetics of rafting in CMSX-4 superalloy single crystals. *Acta Mater.* **1999** (47) p. 2031-45
- [303] Biermann, H., Tetzlaff, U., et al., Rafting in monocrystalline nickel-base superalloys induced by shot-peening. *Scripta Mater.* **2000** (43) p. 807-12
- [304] Morinaga, M., Yukawa, N., et al., New phacomp and its applications to alloy design. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 523-32
- [305] Muller, L., Glatzel, U., et al., Modelling thermal misfit stresses in nickel-base superalloys containing high volume fraction of  $\gamma'$  phase. *Acta Metall. Mater.* **1992** (40) p. 1321-27
- [306] Pollock, T.M. and Argon, A.S., Directional coarsening in nickel-base single crystals with high volume fractions of coherent precipitates. *Acta Metall. Mater.* **1994** (42) p. 1859-74
- [307] Diologent, F., Comportement en fluage et en traction de superalliages monocristallins à base de nickel. *Thèse de Doctorat*, **2002** (Université de Paris sud) p. 176
- [308] Kamaraj, M., Rafting in single crystal nickel-base superalloys - An overview. *Sadhana* **2003** (28) p. 115-28
- [309] Caron, P., Benyoucef, M., et al., Creep behaviour at 1050°C of a Re-Containing Single Crystal Superalloy. in *International Symposium on Materials Ageing and Life Management (ISOMALM 2000)*, **2000** (Kalpakam (Inde)) p. XXX

- [310] Grosdidier, T., Etude de la transformation  $\gamma+\gamma'$  de superalliages monocristallins à base Nickel. Influence de sollicitations mécaniques et d'hétérogénéités chimiques. *Thèse de Doctorat*, **1992** (INP-Lorraine) p. 220
- [311] Grosdidier, T., Hazotte, A., et al., On the Dissolution Mechanisms of  $\gamma'$ -Precipitates in Nickel-Based Superalloys. *Scr. Metall. Mater.* **1994** (30) p. 1257-62
- [312] Grosdidier, T., Hazotte, A., et al., Precipitation and dissolution processes in  $\gamma/\gamma'$  single crystal nickel-based superalloys. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1998** (256) p. 183-96
- [313] Troyon, M., Hazotte, A., et al., Modeling the AFM Tip Effect for Quantitative-Analysis of Precipitate Volume Fraction in Nickel-Based Superalloys. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1994** (5) p. 489-99
- [314] Bourhettar, A., Hazotte, A., et al., Atomic force microscopy imaging to measure precipitate volume fraction in nickel-based superalloys. *Mater. Charac.* **1995** (34) p. 265-70
- [315] Buchon, A., Chambrelan, S., et al., Etude à la sonde atomique de la composition des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$  et de la chimie locale des superalliages monocristallins CMSX-2 et AM1. in *Colloque National Superaliage Monocristallin*, **1990** (Nancy (France)) p. 129-40
- [316] Roebuck, B., Cox, D., et al., The temperature dependence of  $\gamma'$  prime volume fraction in a nickel-based single crystal superalloy from resistivity measurements. *Scripta Mater.* **2001** (44) p. 917-21
- [317] Link, T., Epishin, A., et al., Topography of semicoherent  $\gamma/\gamma'$ -interfaces in superalloys: Investigation of the formation mechanism. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2011** (528) p. 6225–34
- [318] Siret, C., Fluage anisotherme d'alliages pour turbines d'hélicoptères : Développement technique et exploitation scientifique d'un nouveau moyen d'essai. *Thèse de Doctorat*, **2010** (INP-Toulouse) p. 217
- [319] Clement, N., Coujou, A., et al., Local order and associated deformation mechanisms in the  $\gamma$  phase of nickel base superalloys. *Microsc. Microanal. M.* **1996** (7) p. 65-84
- [320] Pettinari, F., Prem, M., et al., Local order in industrial and model  $\gamma$  phases of superalloys. *Acta Mater.* **2001** (49) p. 2549–56
- [321] Pettinari-Sturm, F., Coupeau, C., et al., Activation of dislocation sources in  $\gamma$ -phases of nickel-base superalloys studied by use of atomic-force microscopy and transmission electron microscopy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2004** (387-389) p. 103–08
- [322] Royer, A., Bastie, P., et al., Temperature dependence of the structural order in the  $\gamma'$  phase of nickel base superalloy. *Scripta Mater.* **1999** (40) p. 955-61
- [323] Sims, C.T., Stoloff, N.S., et al., Superalloys II. **1987** (Wiley-Interscience) p. 640
- [324] Zhang, J., Hu, Z., et al., Design and development of hot corrosion-resistant. *Metall. Mater. Trans. A* **1993** (24) p. 2451-64
- [325] Pessah-Simonetti, M. and Caron, P., Role and behaviour of the  $\mu$  phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1998** (254) p. 1-12
- [326] Ohe, J. and Wakita, S., Practical method of thermal history analysis by  $\gamma'$  morphology changes in nickel-base superalloy. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 93-102
- [327] Leverant, G., Kear, B., et al., Creep of precipitation-hardened nickel-base alloy single crystals at high temperatures. *Metall. Mater. Trans. B* **1973** (4) p. 355-62
- [328] Tien, J. and Copley, S., The effect of orientation and sense of applied uniaxial stress on the morphology of coherent  $\gamma'$  precipitates in stress annealed nickel-base superalloy crystals. *Metall. Mater. Trans. B* **1971** (2) p. 543-53
- [329] Pearson, D.D., Lemkey, F.F., et al., Stress coarsening of  $\gamma'$  prime and its influence on creep properties of a single crystal superalloy. in *Superalloys 1980*, **1980** (Champion (USA)) p. 513-20
- [330] Veron, M., Bréchet, Y., et al., Directional coarsening of Ni-based superalloys : computer simulation at the mesoscopic level. *Acta Mater.* **1996** (44) p. 3633-41

- [331] Cheng, K.Y., Jo, C.Y., et al., Influence of applied stress on the  $\gamma/\gamma'$  directional coarsening in a single crystal superalloy. *Mater. Design* **2010** (31) p. 968-71
- [332] Ning Zhou, M.S., Simulation study of directional coarsening (rafting) of  $\gamma'$  in single crystal. *Thèse de Doctorat*, **2008** (The Ohio State University) p. 222
- [333] Racine, A. and Hazotte, A., Chemical composition around  $\gamma/\gamma'$  interface in single crystal nickel-based superalloys in the early stage of creep. *J. Phys. IV* **1993** (3) p. 355-58
- [334] Blavette, D., Letellier, L., et al., Concentration gradients near heterophase boundaries in crept single crystal nickel base superalloys. *Microsc. Microanal. M.* **1996** (7) p. 185-93
- [335] Hemmersmeier, U. and Feller-Kniepmeier, M., Element distribution in the macro- and microstructure of nickel base superalloy CMSX-4. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **1998** (248) p. 87-97
- [336] Feller-kniepmeier, M. and Link, T., Correlation of Microstructure and Creep Stages in the (100) Oriented Superalloy Srr-99 at 1253K. *Metall. Trans. A* **1989** (20) p. 1233-38
- [337] Pollock, T.M. and Argon, A.S., Creep Resistance of Cmsx-3 Nickel-Base Superalloy Single-Crystals. *Acta Metall. Mater.* **1992** (40) p. 1-30
- [338] Probst-Hein, M., Dlouhy, A., et al., Interface dislocations in superalloy single crystals. *Acta Mater.* **1999** (47) p. 2497-510
- [339] Eggeler, G. and Dlouhy, A., On the formation of  $\langle 010 \rangle$ -dislocations in the  $\gamma$ -phase of superalloy single crystals during high temperature low stress creep. *Acta Mater.* **1997** (45) p. 4251-62
- [340] Kolbe, M., Dlouhy, A., et al., Dislocation reactions at  $\gamma/\gamma'$ -interfaces during shear creep deformation in the macroscopic crystallographic shear system (001)[110] of CMSX6 superalloy single crystals at 1025°C. *Mater. Sci. Eng. A-Struct* **1998** (246) p. 133-42
- [341] Tian, S.G., Zhou, H.H., et al., Formation and role of dislocation networks during high temperature creep of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2000** (279) p. 160-65
- [342] Nategh, S. and Sajjadi, S.A., Dislocation network formation during creep in Ni-base superalloy GTD-111. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2003** (339) p. 103-08
- [343] Mughrabi, H., Microstructural aspects of high temperature deformation of monocrystalline nickel base superalloys: some open problems. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **2009** (25) p. 191-204
- [344] Srinivasan, R., Eggeler, G.F., et al.,  $\gamma'$ -cutting as rate-controlling recovery process during high-temperature and low-stress creep of superalloy single crystals. *Acta Mater.* **2000** (48) p. 4867-78
- [345] Epishin, A. and Link, T., Mechanisms of high-temperature creep of nickel-based superalloys under low applied stresses. in *Superalloys 2004*, **2004** (Champion (USA)) p. 137-43
- [346] Biermann, H., Grossmann, B.V., et al., Microbeam synchrotron radiation diffraction study of a monocrystalline Nickel-base turbine blade after service. *Scripta Mater.* **1997** (37) p. 1309-14
- [347] Biermann, H., Von Grossmann, B., et al., Determination of local strains in a monocrystalline turbine blade by microbeam X-ray diffraction with synchrotron radiation. *Acta Mater.* **2000** (48) p. 2221-30
- [348] Pieraggi, B. and Dabosi, F., High-temperature oxidation of a single crystal Ni-base superalloy. *Mater. Corros.* **1987** (38) p. 584-90
- [349] Gobel, M., Rahmel, A., et al., The isothermal-oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys without and with coatings. *Oxid. Met.* **1993** (39) p. 231-61
- [350] Bouhanek, K., Oquab, D., et al., Oxydation à haute température de superalliages réfractaires monocristallins. in *Colloque Superalliages monocristallins*, **1995** (Toulouse (France)) p. XXX
- [351] Bouhanek, K. and Pieraggi, B., High temperature oxidation of single crystals superalloys. *Oxid. Met.* **1998** p.

- [352] Rapp, R.A., Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals. *Mater. Sci. Eng.* **1987** (87) p. 319-27
- [353] Meier, G.H., A review of advances in high-temperature corrosion. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1989** (120-121) p. 1-11
- [354] Rapp, R.A. and Zhang, Y.S., Hot Corrosion of materials: Fundamental Studies. *JOM* **1994** (46) p. 47-55
- [355] Bornstein, N., Reviewing sulfidation corrosion—Yesterday and today. *JOM* **1996** (48) p. 37-39
- [356] Monceau, D., Crabos, F., et al., Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems. in *Colloque international sur la corrosion et la protection des matériaux à haute température No. 5*, **2001** (Les Embiez (France)) p. 607-14
- [357] Bouhanek, K., Oxydation à haute température de superalliages monocristallins. *Thèse de Doctorat*, **1997** (INP-Toulouse) p. 197
- [358] Huntz, A.M., Boumaza, A., et al., Improvement of the Oxidation Resistance of Superalloys by Low-Pressure, Plasma-Sprayed MCrAlYTa Coatings. I. *Oxid. Met.* **1988** (30) p. 141-83
- [359] Huntz, A.M., The role of active elements in the oxidation behavior of high temperature metals and alloys. **1989** (Elsevier Applied Science) p. 81-109
- [360] Caron, P., Naveos, S., et al., Improvement of the cyclic-oxidation behaviour of uncoated nickel based single crystal superalloys. in *Materials for Advanced Power Engineering*, **1994** (Liège (Belgium)) p. 1185-94
- [361] Bensch, M., Sato, A., et al., Modeling of the Influence of Oxidation on Thin-Walled specimens of Single Crystal Superalloys. in *Superalloys 2012*, **2012** (Champion (USA)) p. 331-40
- [362] Choquet, P., Etude de l'oxydation à haute température de dépôts d'alliages Ni(Co)CrAl réalisés par pulvérisation cathodique. Influence des éléments d'addition Y, Hf et Zr. *Thèse de Doctorat*, **1987** (Université de Paris-Sud) p. 176
- [363] Saeidi, S., Microstructure, Oxidation & Mechanical Properties of As-sprayed and Annealed HVOF & VPS CoNiCrAlY Coatings. *Thèse de Doctorat*, **2010** (University of Nottingham) p. 259
- [364] Kasai, K., Murakami, H., et al., Effect of Surface Treatment and Crystal Orientation on Microstructural Changes in Aluminized Ni-Based Single-Crystal Superalloy *Mater. Trans.* **2011** (52) p. 1768-72
- [365] Das, D.K., Murphy, K.S., et al., Formation of Secondary Reaction Zones in Diffusion Aluminide-Coated Ni-Base Single-Crystal Superalloys Containing Ruthenium. *Metall. Mater. Trans. A* **2008** (39) p. 1647-57
- [366] Cavaletti, E., Etude et développement de nouveaux revêtements avec barrière de diffusion pour application sur aubes de turbines à gaz en superalliage à base de nickel. **2009** (INP) p. 265
- [367] Lavigne, O., Ramusat, C., et al., Relationships between microstructural instabilities and mechanical behaviour in new generation nickel-based single crystal superalloys. in *Superalloys 2004*, **2004** (Champion (USA)) p. 667-75
- [368] Schlichting, J., Mechanische Verträglichkeit von Schichtverbundstoffen im Hochtemperatur-Korrosionsfall. *Materwiss. Werkst.* **1976** (7) p. 338-40
- [369] Hebsur, M.G. and Miner, R.V., High temperature tensile and creep behaviour of low pressure plasma-sprayed Ni-Co-Cr-Al-Y coating alloy. *Mater. Sci. Eng.* **1986** (83) p. 239-45
- [370] Taylor, T. and Foster, J., Thermal expansion of Tribomet MCrAlY coatings. *Surf. Coat. Tech.* **2006** (201) p. 3819-23
- [371] Hemker, K.J., Mendis, B.G., et al., Characterizing the microstructure and mechanical behavior of a two-phase NiCoCrAlY bond coat for thermal barrier systems. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2008** (483-484) p. 727-30

- [372] Pearcey, B.J., Kear, B.H., et al., Correlation of Structure with Properties in a Directionally Solidified Nickel-Base Superalloy. *ASM Trans Q* **1967** (60) p. 634-45
- [373] Pessah-Simonetti, M., Caron, P., et al., Effect of a long-term prior aging on the tensile behaviour of a high-performance single crystal superalloy. *J. Phys. IV* **1993** (03) p. 347-50
- [374] Raj, S.V., Noebe, R.D., et al., Observations on the brittle to ductile transition temperature of B2 nickel aluminides with and without zirconium. *Scripta Metall. Mater.* **1989** (23) p. 2049-54
- [375] Davis, J.R., Protective Coatings for Superalloys. **1997** p. 335-44
- [376] Czech, N., Schmitz, F., et al., Thermal Mechanical Fatigue Behavior of Advanced Overlay Coatings. *Mater. Manuf. Process.* **1995** (10) p. 1021-35
- [377] Brindley, W.J. and Whittenberger, J.D., Stress relaxation of low pressure plasma-sprayed NiCrAlY alloys. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1993** (163) p. 33-41
- [378] Seetharaman, V. and Cetel, A.D., Thickness Debit in Creep Properties of PWA 1484. in *Superalloys 2004*, **2004** (Champion (USA)) p. 207-14
- [379] Wereszczak, A.A., Hemrick, J.G., et al., Stress relaxation of MCrAlY bond coat alloys as a function of temperature and strain in *The 1998 International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*, **1998** (Stockholm (Sweden)) p. XXX
- [380] Taylor, M.P., Evans, H.E., et al., Creep properties of a Pt-aluminide coating. **2006** (54) p. 3241-52
- [381] Hwang, S.K., Hull, F.C., et al., Effects of the alloying elements on the thermal expansion coefficients of nonmagnetic Ni base alloy and austenitic steels. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 785-94
- [382] Vogel, F., Propriétés physiques des Monocristaux, note technique n°5966. **1999** (Turbomeca-SAFRAN) p. XXX
- [383] Taylor, T.A. and Walsh, P.N., Thermal expansion of MCrAlY alloys. *Surf. Coat. Tech.* **2004** (177-178) p. 24-31
- [384] Wills, V.A. and McCartney, D.G., A comparative study of solidification features in nickel-base superalloys: microstructural evolution and microsegregation. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1991** (145) p. 223-32
- [385] Hazotte, A. and Lacaze, J., Chemically oriented  $\gamma'$  plate development in a nickel base superalloy. *Scripta Metall.* **1989** (23) p. 1877-82
- [386] Peng, Z.F., Ren, Y.Y., et al., Directional coarsening of  $\gamma'$  precipitates in typical regions of original dendritic structure of CMSX-2. *Scripta Mater.* **2000** (42) p. 1059-64
- [387] Liu, J.L., Jin, T., et al., Effect of thermal exposure on stress rupture properties of a Re bearing Ni base single crystal superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2010** (527) p. 890-97
- [388] Epishin, A., Link, T., et al., Kinetics of the topological inversion of the  $\gamma/\gamma'$ -microstructure during creep of a nickel-based superalloy. *Acta Mater.* **2001** (49) p. 4017-23
- [389] Milhet, X., Arnoux, M., et al., On the influence of the dendritic structure on the creep behavior of a Re-containing superalloy at high temperature/low stress. *Mater. Sci. Eng. A* **2012** (546) p. 139-45
- [390] Murakumo, T., Kobayashi, T., et al., Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various  $\gamma'$  volume fraction. *Acta Mater.* **2004** (52) p. 3737-44
- [391] MacKay, R.A. and Ebert, L.J., Factors which influence directional coarsening of  $\gamma'$  during creep in nickel-base superalloy single crystals. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 135-44
- [392] Shah, D.M. and Duhal, D.N., The effect of orientation, temperature and  $\gamma'$  size on the yield strength of single crystal nickel base superalloy. in *Superalloys 1984*, **1984** (Champion (USA)) p. 105-14

- [393] Quested, P.N. and McLean, M., Solidification morphologies in directionally solidified superalloys. *Mater. Sci. Eng.* **1984** (65) p. 171-80
- [394] Link, T., Zabler, S., et al., Synchrotron tomography of porosity in single-crystal nickel-base superalloys. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2006** (425) p. 47-54
- [395] Bachelet, E. and Lesoult, G., Quality of Castings of Superalloys. in *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, **1978** (Liège (Belgium)) p. 665-99
- [396] Epishin, A., Link, T., et al., Investigation of porosity in single-crystal Nickel-base superalloys. in *Materials for Advanced Power Engineering 2002*, **2002** (Liège (Belgium)) p. 217-26
- [397] Bokstein, B.S., Epishin, A., et al., Model for the porosity growth in single-crystal nickel-base superalloys during homogenization. *Scripta Mater.* **2007** (57) p. 801-04
- [398] Whitesell, H.S. and Overfelt, R.A., Influence of solidification variables on the microstructure, macrosegregation, and porosity of directionally solidified Mar-M247. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2001** (318) p. 264-76
- [399] Roskosz, S. and Adamiec, J., Methodology of quantitative evaluation of porosity, dendrite arm spacing and grain size in directionally solidified blades made of CMSX-6 nickel alloy. *Mater. Charac.* **2009** (60) p. 1120-26
- [400] Srivastava, A. and Needleman, A., Porosity evolution in a creeping single crystal. *Model. Simul. Mater. Sc.* **2012** (20) p. XXX
- [401] Zhang, J., Li, J., et al., Effect of Solidification Parameters on the Microstructure and Creep Property of a Single Crystal Ni-base Superalloy. *J. Mater. Sci. Technol.* **2010** (26) p. 889-94
- [402] Link, T., Epishin, A., et al., Investigation of microporosity in single-crystal nickel base superalloys by different experimental techniques. **2002**
- [403] Shui, L., Tian, S., et al., Influence of pre-compression on microstructure and creep characteristic of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2006** (418) p. 229-35
- [404] Shui, L., Jin, T., et al., Influence of precipitate morphology on tensile creep of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2007** (454-455) p. 461-66
- [405] Ott, M. and Mughrabi, H., Dependence of the high-temperature low-cycle fatigue behaviour of the monocrystalline nickel-base superalloys CMSX-4 and CMSX-6 on the  $\gamma/\gamma'$ -morphology. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **1999** (272) p. 24-30
- [406] Tetzlaff, U. and Mughrabi, H., Enhancement of the High Temperature Tensile Creep Strength of Monocrystalline Nickel-Base Superalloys by Pre-rafting in Compression. in *Superalloys 2000*, **2000** (Champion (USA)) p. 273-82
- [407] Lombard, J.P., MAIA - Projet fédérateur de recherches en mécanique du groupe SAFRAN : avancées et perspectives. **2010** (Source électronique)
- [408] Dupre, J.-P. and Vernault, C., Cahier des Charges Techniques LA718 : Réception de l'alliage NwC8TA6AKD (MC2) - Matière pour refusion pour pales monocristallines. **2001** (Turbomeca-SAFRAN) p. 6
- [409] Touratier, F., Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement du superalliage à base de nickel MC2 en fluage aux hautes températures. *Thèse de Doctorat*, **2008** (INP-Toulouse) p. 209
- [410] Brucelle, O., Etude de l'effet de la microstructure sur la résistance à la corrosion sous contrainte en milieu primaire R.E.P. de l'alliage 718. *Thèse de doctorat*, **2001** (Institut National Polytechnique de Toulouse) p.
- [411] Gourgues, A., Interactions mécanique-oxydation à haute température dans l'alliage 600 : application à la fissuration dans le milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression. *Thèse de Doctorat*, **1997** (Ecole Nationale des Mines de Paris) p.



- [412] Debuigne, J., Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal. *Métaux Corrosion-Industrie* **1967** (499) p. 90-258
- [413] Abriata, J.P., Garces, J., et al., The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1986** (7) p. 116-24
- [414] Dong, H. and Li, X.Y., Oxygen boost diffusion for the deep case hardening of titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2000** (280) p. 303-10
- [415] Aremco, Fiche technique colle haute température aremco **2010** (Aremco) p.
- [416] Caron, P., Données internes ONERA. **XXXX** (ONERA) p.
- [417] Raffaitin, A., Crabos, F., et al., Advanced burner-rig test for oxidation-corrosion resistance evaluation of MCrAlY/superalloys systems. *Surf. Coat. Tech.* **2006** (201) p. 3829-35
- [418] Cormier, J., Milhet, X., et al., Effect of very high temperature short exposures on the dissolution of the  $\gamma'$  phase in single crystal MC2 superalloy. *J. Mater. Sci.* **2007** (42) p. 7
- [419] Cormier, J. and Cailletaud, G., Constitutive modeling of the creep behavior of single crystal superalloys under non-isothermal conditions inducing phase transformations. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* **2010** (527) p. 6300-12
- [420] Fedorova, E., Monceau, D., et al., Quantification of growth kinetics and adherence of oxide scales formed on Ni-based superalloys at high temperature. **2010** (52) p. 3932-42
- [421] Sun, E., Heffernan, T., et al., Stress Rupture and Fatigue in Thin Wall Single Crystal Superalloys with Cooling Holes. in *Superalloys2012*, **2012** (Champion (USA)) p. 353-62
- [422] Taylor, A. and Floyd, R.W., The constitution of nickel-rich alloys of the Ni-Al-Cr system. *J. Inst. Metal.* **1952** (81) p. 451-64
- [423] Goti, R., Comportement et endommagement en fluage à haute température de parois minces en superalliages monocristallins : influence du cyclage thermique et du revêtement MCrAlY *Thèse de doctorat*, **2013** (INPT)
- [424] Raffaitin, A., Monceau, D., et al., Cyclic oxidation of coated and uncoated single-crystal nickel-based superalloy MC2 analysed by continuous thermogravimetry analysis. *Acta Mater.* **2006** (54) p. 4473-87
- [425] Tolpygo, V.K. and Clarke, D.R., Microstructural evidence for counter-diffusion of aluminum and oxygen during the growth of alumina scales. *Mater. High Temp.* **2003** (20) p. 261-71
- [426] Hindam, H.M. and Smeltzer, W.W., Growth and microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on  $\beta$ -NiAl. *J. Electrochem. Soc.* **1980** (127) p. 1630-35
- [427] Royer, A. and Bastie, P., A non-destructive technique for the microstructural investigation of nickel base single crystal superalloys: high resolution diffraction of high energy synchrotron radiation. *Scripta Mater.* **1997** (36) p. 1151-59
- [428] Goti, R., Viguier, B., et al., Thermal cycling creep behaviour of single crystal nickel-based superalloy. in *CREEP2012*, **2012** (Kyoto (Japan)).



**Titre :**

Mesure et Evolution des gradients de propriétés mécaniques dans le système superalliage à base de nickel MC2 revêtus MCrAlY

**Mots clés :**

Superalliages, Interdiffusion, Fluage, Eprouvettes ultra-minces

**Résumé :**

Les superalliages monocristallins à base de nickel sont couramment utilisés dans la fabrication des aubes de turbines à gaz aéronautiques. En service, ces pièces mécaniques sont soumises à des sollicitations mécaniques et thermiques sévères. La composition chimique et la microstructure de ces superalliages monocristallins ont été optimisées à travers différentes générations d'alliages dans le but de résister au fluage à des températures supérieures à 1100°C. Pour protéger ces matériaux des agressions environnementales (oxydation isotherme et cyclique à très haute température, corrosion à moyenne et haute température), les aubes de turbine sont généralement revêtues d'une couche de NiAlPt ou de MCrAlY (M=Ni, Co). Le procédé de dépôt et les traitements thermomécaniques entraînent la formation d'une zone d'interdiffusion entre le revêtement et le substrat. De plus, la microstructure des différentes zones (le superalliage, le revêtement et la zone d'interdiffusion) évolue en service du fait de l'effet combiné des sollicitations mécaniques et thermiques. De telles évolutions sont susceptibles d'affecter localement les propriétés mécaniques des aubes de turbine.

Les revêtements MCrAlY ont fait l'objet de nombreuses études portant sur l'oxydation et la corrosion à haute température. L'abatement des propriétés mécaniques du superalliage du fait de la présence du revêtement a été largement étudié sur le système complet, c'est à dire le superalliage revêtu. Ces études ont eu pour but d'estimer une épaisseur de superalliage qui soit considérée comme non porteuse de la charge, et ce indépendamment de la taille de la zone d'interdiffusion. L'affinement des modèles prédictifs de comportement mécanique et de durée de vie des matériaux requiert une base de données relative aux propriétés locales et à leur évolution au cours du vieillissement. Ces données n'étaient pas disponibles jusqu'à ce jour.

Ce travail a donc porté sur la caractérisation microstructurale et mécanique de la zone d'interdiffusion du système MC2 revêtu de NiCoCrAlYTaNi par co-déposition électrolytique. Des éprouvettes de traction ont été extraites des différentes zones de ce système à gradient de propriétés à l'état de réception et aussi dans des états vieillis avec ou sans contrainte appliquée. Elles ont été ensuite testées mécaniquement à haute température dans des conditions environnementales optimisées de façon à limiter les effets induits par l'oxydation sur le comportement mécanique d'éprouvettes aussi minces. Ces échantillons de 20 à 400 µm d'épaisseur ont été obtenus en utilisant une machine de rodage afin de limiter l'impact de la méthode d'usinage sur l'état de contrainte résiduel. Deux bancs d'essais mécaniques ont spécialement été développés dans le cadre de cette étude pour réaliser des essais de fluage et de traction sur ces échantillons ultra-minces sous atmosphère contrôlée jusqu'à 1200°C. Les résultats obtenus sur ces échantillons minces ont été comparés aux résultats d'essais conduits sur des éprouvettes massives. L'effet « paroi mince » a été exploré parallèlement afin de statuer sur la possibilité d'utiliser ces données pour décrire le gradient de comportement du système.

**Title :**

Measurement and Evolution of the gradient of mechanical properties in  
MCrAlY coated MC2 nickel based superalloy system

**Keywords :**

Superalloys, Interdiffusion, Creep, ultra-thin specimens

**Abstract :**

Monocrystalline nickel based superalloys are the most suitable materials for the design of high performance turbine blades. In service, these mechanical parts undergo both harsh mechanical and thermal solicitations. The chemical composition and also microstructure of these superalloys have been optimized through different generations to resist creep deformation at temperature higher than 1373K. To protect these materials from environment stresses (isothermal and cyclic oxidation at high temperature, intermediate temperature corrosion) blades are generally coated with a NiAlPt or MCrAlY layer (M=Ni, Co). Both deposition process and thermomechanical treatment generate an interdiffusion zone (IDZ) between the coating and the substrate. Moreover, the microstructure of the different strata (superalloy, coating and interdiffusion zone) evolve in service due to the combine effect of high temperature and stress. Such evolutions may locally affect the mechanical properties of turbine blades.

MCrAlY coatings have been studied extensively from an oxidation and hot corrosion point of view. The drop of mechanical properties of superalloys because of the presence of coating has been investigated on full system, so that to say the coated superalloy. These study aims to estimate a none bearing thickness of the superalloy independently from the size of the interdiffusion zone. Refinement of predictive models on mechanical behaviour and lifetime of materials require data relative to local properties and their evolution when ageing. These data were not available until now.

Hence, this work deals with microstructural and mechanical characterisation of the interdiffusion zone of the system MC2 coated with NiCoCrAlYT<sub>a</sub> by electrochemical codeposition. Tensile specimens were extracted from the different zones of this functionally graded material on “as received” state and after ageing with and without applied stress. Then, these specimens were mechanically tested at high temperature in optimised controlled atmosphere in order to prevent ultrathin specimens from oxidation effects on the mechanical behaviour. These specimens in a range of 20 to 400µm thick were obtained by use of a lapping machine in order to limit the impact of gritting on residual stress. Two mechanical test rigs were especially designed for this study to perform creep and tensile testing on these ultrathin specimens under controlled atmosphere at temperature up to 1473K. Results obtained from these ultrathin specimens were compared with testing conducted on bulk materials. The “size effect” was explored in parallel so that to conclude on the feasibility of using these data to quantify the behaviour gradient of this system.