COnCOrD GdR 2081
COuplage méCanique Oxydation Diffusion

# Journées Annuelles 2022



cnrs GDR Groupement de recherche
COnCOrD COuplage méCanique Oxydation Diffusion

GRENOBLE INP UGA Phelma

11 et 12 juillet 2022

Grenoble

| Lundi 11 juillet 2022 | |
|---|---|
| | |
| 14h00-14h30 | Accueil |
| 14h30-15h00 | **Aurélie VANDE PUT** (CIRIMAT, Univ. Toulouse)<br>*Influence du matériau et des conditions opératoires sur la résistance au metal dusting d'alliages austénitiques chromino-formeurs* |
| 15h00-15h20 | **Lisa GERMAIN** (MSMP, Arts-et-Métiers Aix-en-Provence)<br>*Effets des gradients de contrainte et de déformation sur la cinétique des traitements de surface thermochimiques (nitruration gazeuse) des aciers* |
| 15h20-15h40 | **Agathe CURNIS** (IRT Saint Exupéry, Toulouse)<br>*Évolution à haute température de matériaux à gradient de composition élaborés par Laser Metal Deposition – Powder* |
| 15h40-16h00 | **Victor SZCZEPAN** (DMAS-ONERA, Univ. Paris-Saclay)<br>*Simulation de la croissance de pores par effet Kirkendall dans des alliages métalliques* |
| 16h00-16h20 | **Wajih JBARA** (CMAT, Mines ParisTech)<br>*Modelling of stress-diffusion coupling* |
| 16h20-16h45 | Pause / Posters |
| 16h45-17h15 | **Jérôme FAVERGEON** (laboratoire ROVERVAL, Univ. Techno. Compiègne)<br>*Use of in situ SEM multiple cracking test to correlate crack propagation mode in thermal oxide scales with acoustic emission signals* |
| 17h15-17h35 | **Capucine BILLARD** (CMAT, Mines ParisTech)<br>*Impact du vieillissement thermique sur la microstructure d'un revêtement NiAl : couplage entre diffusion et déformation* |
| 17h35-17h55 | **Charles ROMAIN** (ICA, Univ. Toulouse)<br>*Amorçage de fissures en traction et fatigue d'un superalliage polycristallin à base de nickel pré-oxydé* |
| | |
| 19h30-23h00 | Diner – Restaurant O2 Bastille |

| Mardi 12 juillet 2022 | |
|---|---|
| 9h00-9h25 | **Benoit PANICAUD** (LASMIS, Univ. Techno. Troyes)<br>*Dynamique spatio-temporelles des contraintes dans les systèmes {métal+oxyde} : suivi par nano-jauges et éléments finis* |
| 9h25-9h45 | **Morgan RUSINOWICZ** (SIMaP, Univ. Grenoble-Alpes)<br>*Identification des propriétés mécaniques et électriques d'oxyde thermique de cuivre par nanoindentation-résistive* |
| 9h45-10h05 | **Sophie BOUAT** (SIMaP, Univ. Grenoble-Alpes)<br>*Mise en évidence de déplacements internes dans des couches piézo-électriques soumises à de fortes contraintes* |
| 10h05-10h30 | **Valérie PARRY** (SIMaP, Univ. Grenoble-Alpes)<br>*Tenue à l'oxydation haute température de l'acier 316L revêtu d'un dépôt fin de chrome - estimation indirecte des contraintes de croissances* |
| 10h30-11h00 | Pause / Posters |
| 11h00-11h30 | **Paul BARAL** (LGF, Univ. Lyon/Mines Saint-Etienne)<br>*Indentation haute température pour la caractérisation in situ de changements microstructuraux* |
| 11h30-12h00 | **Fernando PEDRAZA** (LaSIE, Univ. La Rochelle)<br>*Synthèse de revêtements d'aluminiure de fer (FeAl) et leur tenue sous différentes pressions de vapeur d'eau* |
| 12h00-12h30 | **Sophie COSTIL** (ICB, Univ. Bourgogne Franche-Comté)<br>*Potentiel de la projection thermique pour la protection anti-corrosion des matériaux métalliques* |
| 12h30-13h00 | **Francis REBILLAT** (LCTS, Univ. Bordeaux)<br>*Fonctionnement d'une barrière environnementale pour composites à matrice céramique : caractérisation, propriétés et comportement* |
| 13h10-14h30 | Déjeuner – Brasserie Le Carré |
| 14h40-15h10 | **Virgil OPTASANU** (ICB, Univ. Bourgogne Franche-Comté)<br>*Rôle de l'azote dans l'oxydation haute température du titane et ses alliages sous air* |
| 15h10-15h40 | **Omar SABOUNDJI** (Safran Tech)<br>*Revêtements de protection des alliages monocristallins contre l'oxydation et la corrosion haute température - Application aubages aéronautiques* |
| 15h40-16h00 | Clôture / Remise Prix JC 2022 |

# Influence du matériau et des conditions opératoires sur la résistance au metal dusting d'alliages austénitiques chromino-formeurs

Aurélie Vande Put[1], Aurélie Fabas[1], Annabelle Vernouillet[1], Sébastien Doublet[2], Claudie Josse[3], Alessandro Pugliara[3], Pascal Lamesle[4], Mehdi Salem[4], Didier Domergue[2], Daniel Monceau[1]

*[1] CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INP-ENSIACET, 4 Allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France*

*[2] Air Liquide R&D, Centre de Recherche Paris Innovation Campus, 1 chemin de la porte des loges, BP-126, 78354, Jouy-en-Josas Cedex, France*

*[3] Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing, Université de Toulouse, UPS – CNRS – INPT – INSA, 31400, Toulouse, France*

*[4] Institut Clément Ader (ICA), Université de Toulouse, CNRS, Mines-Albi, ISAE-SUPAERO, UPS, INSA, Campus Jarlard, 81013 Albi CT, CEDEX 09, France*

Lors de la fabrication du gaz de synthèse, les matériaux métalliques sont exposés à des environnements riches en CO, $H_2$, $H_2O$ et $CO_2$ et présentant une faible pression partielle en oxygène. Lors du refroidissement des gaz de synthèse produits, plus particulièrement entre 400 et 800 °C, les conditions opératoires sont telles que l'activité en carbone de l'environnement est très supérieure à 1. Une corrosion catastrophique par le carbone peut alors avoir lieu, appelée metal dusting [1]. Après une certaine période d'incubation, une désintégration rapide de l'alliage se produit et conduit à la formation d'un dépôt de carbone sous forme pulvérulente ou filamentaire, le « coke », contenant des carbures, des oxydes et des particules métalliques.

Au travers de résultats issus de différents projets de recherche, l'influence du matériau (composition, microstructure, état de surface), du procédé et des conditions opératoires sur la résistance au metal dusting d'alliages austénitiques chromino-formeurs sera illustrée.

*<u>Référence</u>*

*[1] D.J. Young, J. Zhang, C. Geers, M. Schütze, Recent advances in understanding metal dusting: A review, Materials and Corrosion. 62 (2011) 7-28*

# Effets des gradients de contrainte et de déformation sur la cinétique des traitements de surface thermochimiques (nitruration gazeuse) des aciers

Lisa GERMAIN*, Sébastien JEGOU et Laurent BARRALLIER

*Laboratoire MSMP, Arts-et-Métiers, Aix-en-Provence, France*

**Mots clés:** Couplage contrainte-diffusion ; nitruration gazeuse ; déformation plastique ; déformation élastique ; contrainte résiduelle.

L'identification du couplage entre un champ de contrainte mécanique (appliqué ou résiduel) et un champ chimique dans un processus de diffusion de matériau à l'intérieur d'un solide déformable réactif a été un sujet de recherche majeur pendant de nombreuses années jusqu'à aujourd'hui. La diffusion interstitielle se produit dans une variété d'applications telles que : la nitruration gazeuse (diffusion d'atomes d'azote), l'oxydation des métaux (diffusion d'atomes d'oxygène), la fragilisation structurelle par l'hydrogène (diffusion d'atomes d'hydrogène). La diffusion étant par nature un processus irréversible, le problème dans toute sa généralité est traité par la thermodynamique des processus irréversibles (T.P.I). Les interactions élastiques à longue portée résultant des inhomogénéités de composition donnent lieu à des contributions non locales. En d'autres termes, un phénomène de diffusion induit par des contraintes peut être initié par des champs de contraintes auto-induites. Ces effets conduisent à des déformations sans contrainte, également appelées "déformations libres de contraintes". Depuis plusieurs années, les chercheurs s'intéressent au couplage contrainte-diffusion afin de comprendre l'influence des contraintes résiduelles induites par le procédé et d'en tirer profit dans le mécanisme de diffusion [1]. L'influence des contraintes résiduelles a été largement étudiée d'un point de vue expérimental [2] et numérique/analytique [3, 4]. Il est connu que les procédés mécaniques (par exemple, le traitement mécanique par attrition de surface : SMAT [5]), réalisés avant un traitement thermochimique (par exemple, la nitruration), améliorent la cinétique de diffusion par rapport à un simple traitement de nitruration. Ces processus conduisent à un couplage du gradient de déformation plastique et de la contrainte résiduelle, ce qui montre qu'il est nécessaire de réaliser des études permettant leur découplage et ainsi de pouvoir donner des conclusions sur leur prépondérance.

La mise en œuvre expérimentale d'une approche visant à mettre en évidence le rôle moteur des contraintes dans la diffusion de la matière est réalisée. L'objectif de ce travail est d'apporter des éléments de compréhension sur le découplage des phénomènes de déformation plastique et élastique par des contraintes résiduelles et/ou appliquées avant ou pendant un traitement thermochimique. Différentes sources de contraintes mécaniques sont utilisées pour étudier leur impact sur le processus de diffusion de l'azote dans un alliage d'acier défini. Les études se concentrent sur un traitement thermochimique (nitruration gazeuse), qui est un traitement de surface des aciers, basé sur la dissociation, l'adsorption et la (co-)diffusion des atomes dans un solide conduisant à des phénomènes de précipitation [7]. Des simulations numériques montrant l'influence des contraintes sur les forces de transport (via un gradient de contraintes (fig. 1)) et sur la mobilité (via une contrainte constante et un gradient de contraintes (fig. 1)) sur les cinétiques de diffusion, seront présentées. Des expériences avec des montages spéciaux sont réalisées pour obtenir des gradients de contraintes résiduelles avant ou pendant le traitement thermochimique. Des essais de traction pour différents taux de déformation plastique sont réalisés. L'objectif de ces deux études est d'observer leur influence sur la cinétique de diffusion.

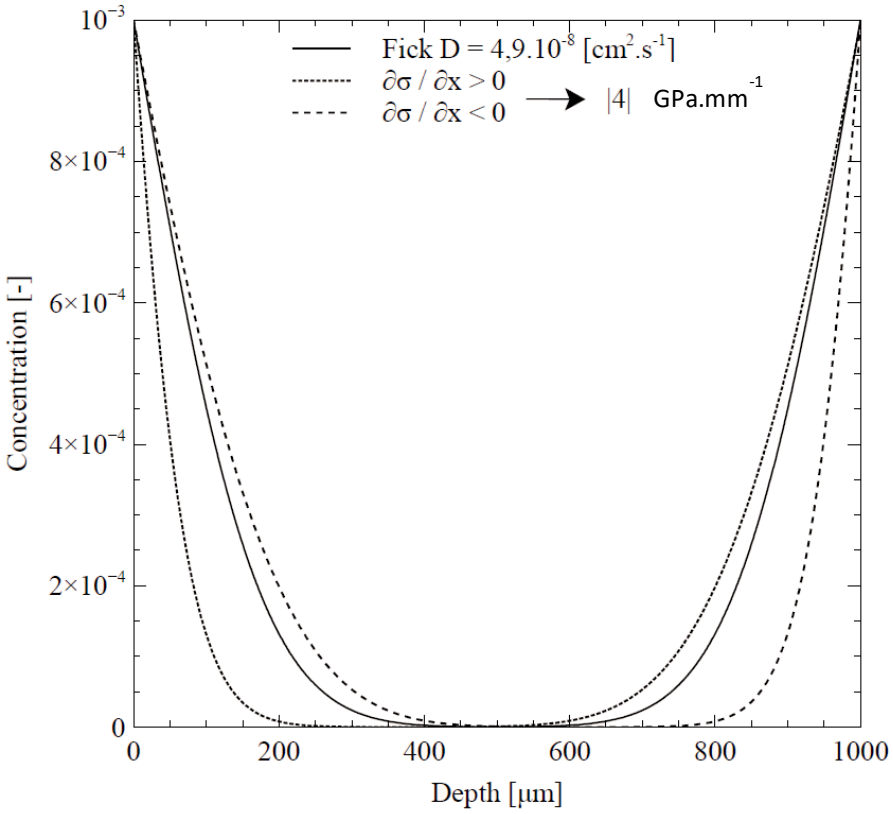



*Figure 1 : Influence d'un gradient de contrainte sur les cinétiques de diffusion*

*Références*

*[1] L. BARRALLIER and J. BARRALIS. On origin of residual stresses generated by nitriding treatment on alloys steels. In Society for Experimental Mechanics, editor, Proceedings of the fourth international conference on residual stresses, ICRS4, 1994.*

*[2] S.Jégou, L.Barrallier, G.Fallot, Gaseous nitriding behaviour of 33CrMoV12-9 steel: Evolution of the grain boundaries precipitation and influence on residual stress development, Surface & Coatings Technology 339, 78–90, 2018.*

*[3] A. villani - A fully coupled diffusional-mechanical formulation numerical implementation, analytical validation, and effects of plasticity on equilibrium, Arch Appl Mech, 2014.*

*[4] P.W. Voorhees and William C. Johnson, The Thermodynamics of Elastically Stressed Crystals, Solid State Physics, Vol. 59, 2004.*

*[5] W.P. Tong et al. , Low-temperature nitriding of 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment, Surface & Coating Technology, Vol. 202, pp. 4957-63, 2008.*

*[6] B.Guillot, S.Jégou, L.Barrallier, Degradation of gaseous nitriding of steel by lubricant contamination, Effect of in-situ pre-treatments, Surface & Coatings Technology 316, 59–70, 2017.*

*[7] H. Weil, L. Barrallier, S. Jégou, N. Caldeira-Meulnotte, G. Beck, Optimization of gaseous nitriding of carbon iron-based alloy based on fatigue resistance modelling, International Journal of Fatigue 110 238–245, 2018.*

# Évolution à haute température de matériaux à gradient de composition élaborés par Laser Metal Deposition – Powder

Agathe Curnis[1,2], Aurélien Prillieux[1], Lisa Nicolas[1], Ioana Popa[2], Sébastien Chevalier[2]

[1] *Institut de Recherche Technologique (IRT) Saint Exupéry, 3 rue Tarfaya, 31 400 Toulouse, France*
[2] *ICB, UMR 6303 CNRS, Univ. Bourgogne Franche-Comté, 21 078 Dijon Cedex, France*

La fabrication additive (FA) par Laser Metal Deposition – Powder (LMD-P) est une technologie dérivée des techniques de revêtement et de rechargement par laser (Laser Cladding) [1]. L'approche « projection de poudre » sur laquelle est basée cette technologie rend alors possible la fabrication de systèmes de matériaux à gradient de composition. Ainsi, les propriétés bénéfiques de deux matériaux sont combinées et les risques d'incompatibilités sont limités [2].

Le procédé LMD-P a permis de fabriquer avec succès des matériaux à gradient de composition à partir d'un substrat massif d'acier A387 vers un alliage Ni625. Le superalliage base nickel Ni625 est couramment utilisé dans l'aéronautique, la pétrochimie et l'énergie [3], nécessitant de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion dans des environnements sévères.

Le premier volet de cette étude est l'optimisation des paramètres de fabrication d'ordre 1 (la puissance laser, le débit de poudre injectée et la vitesse de déplacement de la buse). L'élaboration d'une cartographie procédé a permis la fabrication de matériau à gradient dense, adhérent et exempt de défauts majeurs (porosités, fissures). L'étude des microstructures brutes de fabrication a mis en évidence la présence de dendrites colonnaires avec une croissance en épitaxie par rapport au substrat. Les espaces interdendritiques sont enrichis en Mo et Nb.

L'évolution de ces matériaux à gradient pendant une exposition isotherme à 800°C sous air de laboratoire a également été étudiée. Les observations microscopiques ont montré des variations dans les structures des couches d'oxydes en fonction de la localisation dans le gradient de composition. Des mesures de micro-dureté sur les matériaux brut de fabrication et traité thermiquement ont montré des évolutions avec la composition. Les observations montrent notamment un durcissement de l'alliage Ni625 et un adoucissement de l'acier après le traitement thermique. Des observations MEB et des mesures DRX ont permis d'avancer des hypothèses quant à ces évolutions.

*Références*

*[1] L. Thivillon, Ph. Bertrand, B. Laget, I. Smurov, Journal of Nuclear Materials. 385 (2009).*
*[2] B.E. Carroll, R. Otis, J.P. Borgonia, J.-O. Suh, R.P. Dillon, Z.-K. Liu, Acta Materialia. 108 (2016) 46–54.*
*[3] G.P. Dinda, A.K. Dasgupta, J. Mazumder, Materials Science and Engineering: A. 509 (2009) 98–104.*

# Simulation de la croissance de pores par effet Kirkendall dans des alliages métalliques

Victor Szczepan[1], Thomas Gheno[1], Alphonse Finel[2], Antoine Ruffini[2], Yann Le Bouar[2]

[1] *DMAS, ONERA, Université Paris-Saclay, F-92322 Châtillon - France.*

[2] *Université Paris-Saclay, ONERA, CNRS, LEM, F-92322 Châtillon, France.*

Les milieux corrosifs et la haute température rencontrés dans les réacteurs d'avion nécessitent de protéger certains alliages qui les composent par des revêtements. Les alliages base nickel sont habituellement protégés par des revêtements de type Ni-Al or Ni-Co-Cr-Al-Y. La haute température subie par ces matériaux (jusqu'à 1200 °C) cause l'inter-diffusion des éléments de l'alliage et du revêtement. Il est courant d'observer la formation de pores proches de l'interface ce qui détériore l'adhésion du revêtement à l'alliage. Ce phénomène a été observé par Kirkendall en 1942 (dans des couples de diffusion) et formalisé par Darken [1] quelques années plus tard. La diffusion d'atomes en substitution dans les alliages se produit par échange atome/lacune. Dans le cas usuel d'éléments ayant des fréquences de saut différentes, un flux de lacune est généré entre l'alliage et le revêtement. Des zones de sursaturation et de sous-saturation sont ainsi formées. Des mécanismes contribuent à réduire l'écart à l'équilibre des lacunes dans le matériau : (i) Les lacunes peuvent coalescer et ainsi former des pores et (ii) des phénomènes de montée de dislocation peuvent former ou annihiler des lacunes (puits/sources de lacunes), générant des champs de déplacement dans le matériau.

Un nouveau modèle a été développé pour étudier ces phénomènes. Le formalisme du champ de phase S-PFM [2] a été étendu afin de modéliser un alliage multi-composants, un champ de lacunes et des porosités. La diffusion des atomes résulte d'un mécanisme d'échange atome/lacune et le modèle prend en compte le champ de déplacement à l'origine de l'effet Kirkendall. Les coefficients de diffusion des éléments ainsi que l'énergie libre de l'alliage sont issus de bases de données thermodynamiques de façon à pouvoir simuler des matériaux réels. Les premières simulations réalisées en 2D dans le système NiCr montrent que le modèle est capable de reproduire la croissance des pores par effet Kirkendall lors d'une expérience d'interdiffusion comme présenté en Figure 1. Ces résultats ont notamment mis en évidence les relations complexes entre la cinétique de croissance du pore et l'intensité des puits/sources de lacunes.

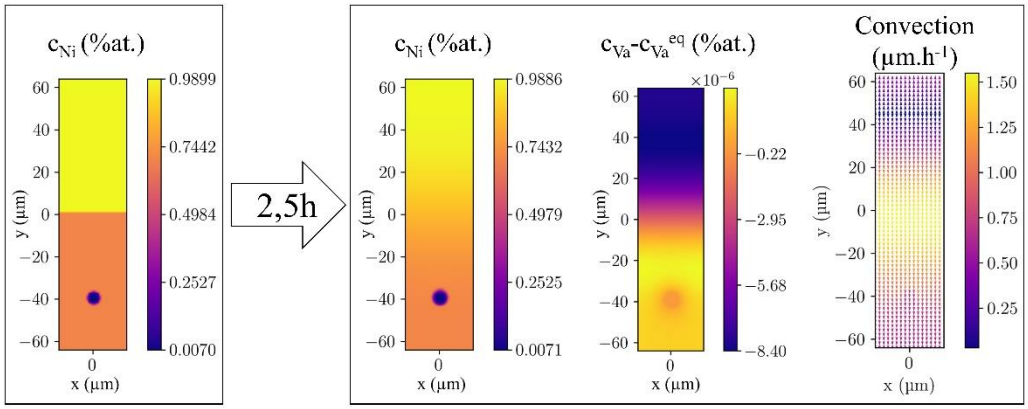



*Figure 1 : Résultats de simulation d'un couple de diffusion Ni-30Cr/Ni-1Cr contenant un pore. Carte de la concentration initiale en nickel (à gauche) et concentration en nickel, écart à la concentration d'équilibre en lacunes et champ de convection après 2,5h (à droite).*

Néanmoins, ce modèle présente l'inconvénient de nécessiter des durées de calcul trop importantes pour réaliser des simulations à plus grande échelle. Ce constat a motivé le développement

d’un second modèle permettant d’accéder à des échelles supérieures (de l’ordre du mm) en des durées de calcul raisonnables. Des simulations en 3D faisant interagir plusieurs dizaines de pores deviennent ainsi accessible. Les phénomènes mis en évidence par le modèle champ de phase sont également reproduits par ce nouveau modèle. Ce modèle devrait à terme inclure d’autres éléments susceptibles d’interagir avec les lacunes tels que les joints de grains et les contraintes mécaniques, et ainsi permettre de représenter de manière plus complète les phénomènes observés expérimentalement.

*Références*

*[1] L.S. Darken, Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems, Trans. AIME. 175, 184–194, (1948).*

*[2] Le Bouar Y., Finel A. Appolaire B. Cottura M., Chapitre 13 - Phase field models for modeling microstructure evolution in single-crystal Ni-base superalloys, editeurs: Cailletaud G. et al., dans « Nickel Base Single Crystals Across Length Scales », Elsevier, 379-399, (2022).*

# Modelling of stress-diffusion coupling

Wajih Jbara, Vincent Maurel, Kais Ammar, Samuel Forest

*MINES ParisTech, PSL University, Centre des Matériaux (CMAT), CNRS UMR 7633 BP 87,F-91003 Evry Cedex, France*
*wajih.jbara@minesparis.psl.eu, vincent.maurel@minesparis.psl.eu, kais.ammar@minesparis.psl.eu, samuel.forest@minesparis.psl.eu*

Problems involving diffusion in a material bearing mechanical loading can be found in numerous high temperatures applications, such as thin films in semiconductor devices, power plant or aero-engine components. Podstrigach and coworkers [1] were the first to develop a thermodynamic theory of stress diffusion coupling based on the choice of a free energy. Cahn and Larché [2] later developed a coupled stress-diffusion theory, where the coupling came from the mechanical constitutive laws. C. Schwarze and al [3] have studied the ripening and rearrangement of precipitates under chemomechanical coupling which is taken into account by considering the dependence of elastic constants of the matrix phase onto the local concentration of solute atoms. Villani et al. [4] and Salvadori et al. [5] have proposed coupled diffusion-stress computational frameworks to determine local vacancies and void growth in plastic domains.

The objective of the present work is to provide a modeling framework to study the response of a material due to the presence and transport of the diffusion element in the host material taking into account different sources of coupling. The coupling came from the choice of the free energy that contains different contribution (chemical, mechanical) and the mechanical constitutive laws that depends on the concentration of the diffusion element. The effect of each term of coupling on the kinetics of diffusion will be presented, and special attention will be paid to the effect of cumulated plasticity. This effect being known to be associated to dislocation/diffusion coupling.

Experimental tests provide some elements to validate these assumptions. For Ni-20Cr/Ni-30Cr diffusion couple, multiple steps test have been applied: first room temperature hardening test, and further high temperature diffusion. This yields to an increase in diffusion rate as compared to both isothermal diffusion, without stress, and to creep testing. The stress-diffusion coupling has also been observed in the case of thermo-mechanical cycling of NiAlPt diffusion coating where the phase transformation and the rumpling in the external coating have been increased and the morphology of the phases have been changed with respect to the case of thermal cycling [6].

Acknowledgements
Thomas Ghéno (ONERA) is acknowledged for discussion and for providing diffusion couples, Cédric Lopes, Catherine Rio and Étienne Rimpot (ONERA) are acknowledged for material preparation. René Cluzet and Matthieu Rambaudon (Mines Paris) are acknowledged for specimen machining and for mechanical testing respectively.

*Références*

*[1] Podstrigach, Y. S., & Pavlina, V. S. (1966). Differential equations of thermodynamic processes in n-component solid solutions. Soviet materials science: a transl. of fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/academy of sciences of the ukrainian ssr, 1(4), 259-264.*

*[2] Larché, F., & Cahn, J. W. (1973). A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress. Acta metallurgica, 21(8), 1051-1063.*

*[3] Schwarze, C., Gupta, A., Hickel, T., & Kamachali, R. D. (2017). Phase-field study of ripening and rearrangement of precipitates under chemomechanical coupling. Physical Review B, 95(17), 174101.*

*[4] Villani, A., Busso, E. P., Ammar, K., Forest, S., & Geers, M. G. D. (2014). A fully coupled diffusional-mechanical formulation: numerical implementation, analytical validation, and effects of plasticity on equilibrium. Archive of applied mechanics, 84(9), 1647-1664.*

*[5]* Salvadori, A., McMeeking, R., Grazioli, D., & Magri, M. (2018). A coupled model of transport-reaction-mechanics with trapping. Part I–Small strain analysis. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *114*, 1-30.

[6] Sallot, P. (2012). *Modélisation de la durée de vie d'un revêtement aluminoformeur en conditions de sollicitations thermo-mécaniques* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris).

# Use of in situ SEM multiple cracking test to correlate crack propagation mode in thermal oxide scales with acoustic emission signals

Solene Houde [(1)], Julie Marteau [(1)], Jerome Favergeon [(1)]

*[(1)] Université de technologie de Compiègne, Roberval (Mechanics energy and electricity), Centre de recherche Royallieu - CS 60319 - 60203 Compiègne Cedex, FRANCE*

## 1. INTRODUCTION

Durability of metal alloys subjected to oxidizing atmospheres at high temperatures is a major industrial challenge. If there are alloys capable of developing protective oxide scales, the presence of mechanical damage in the oxide scale (cracks, spallation) could annihilate this protective effect. One of the ways to follow the mechanical damages of the oxide scale is to carry out monitoring by acoustic emission. In general, acoustic emission monitoring is used to record acoustic activity over time and help identify when mechanical damage occurs. Some studies have also been conducted to try to identify the type of damage recorded. For this, different strategies were used. Huang et al.[1] used a frequency analysis to identify the mechanisms taking place during tensile testing of steam-side oxide scales formed on steel. They identified three frequency bands during the test respectively corresponding to the plastic deformation of the substrate, scale cracking and scale spalling. Another possibility is to find a correlation between damage type and AE parameters like energy [2], amplitude [1-3] and number of events [1-2, 4-5]. Sometimes, event positions [2] or a qualitative description of the waveform [6] were also used.

However, these few works do not allow identifying a real correlation between the damage modes of the oxide scale, and the acoustic emission signals. For this reason, in situ mechanical tests in Scanning Electron Microscopy (SEM) with monitoring by acoustic emission were carried out.

## 2. EXPERIMENTAL

Multiple cracking tests were conducted inside a scanning electron microscope (SEM Zeiss Σigma™) equipped with AE system (MISTRAS) to correlate crack propagation modes with acoustic signals. Tensile tests were performed with Proxima 100 testing stage (microMECHA, Germany). Tensile specimens having a gauge length of 15 mm and a width of 2 mm were waterjet cut from laminated sheets of commercially pure nickel (99,8% purity) having a thickness of 1 mm. After polishing up to 600 grade (SiC paper), different pre-oxidation conditions were used to obtain different oxide scale thicknesses and characteristics. With 30 hours at 550°C in laboratory air, NiO porous simplex scale having a thickness of 1.4±0.4 µm has been obtained. At 900°C for 2 hours, a compact simplex oxide scale has developed, having a thickness of 6.3±1.4 µm. The first oxide thickness is hereafter referred to as Ni/NiO-1 µm while the second is called Ni/NiO-6 µm.

For each configuration (no oxide and two different oxide thicknesses), continuous tests were performed with AE monitoring. Additional tests were performed to take SEM pictures of the oxide scales at different stages of deformation. After tests, cross-sections of the specimen were prepared for SEM post-mortem observations.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

During the tensile tests, multiple cracks are observed on the surface of the oxidized samples. The distance between two consecutive cracks can be followed as a function of the applied strain. Such distance tends to a limit value noted $D_{sat}$ for some strain value which depends on the scale thickness. $D_{sat}$ value equals to 6 µm for Ni/NiO-1µm, and to 35 µm for Ni/NiO-6µm. This means that the $D_{sat}$ value increases with scale thickness as ever reported by Bernard et al [7] for Ni/NiO, or by other authors for different multi-cracked systems : alumina on aluminum [8], synthetized zirconia on Zircaloy-4 [9], tungsten coating on steel [10], …

Regarding the acoustic activity recorded during the tensile tests, the results show that in the absence of an oxide scale (specimen without pre-oxidation), the activity is almost zero; on the other hand, when the specimens have been pre-oxidized, a lot of acoustic signals appear from the first stages of the damage, and

until the end of the tensile test. Whatever the thickness of the oxide scale, the onset of acoustic activity is correlated with the appearance of the first cracks at the surface of the NiO layer, observed with the SEM. This cracking begins at 2.1% strain for Ni/NiO-1μm and at 1.9% strain for Ni/NiO-6μm.

From research of correlations between the different parameters of the acoustic signals, it was possible to highlight the presence of two signal clusters for the two thicknesses of oxide used: cluster A with signals of high energy and moderate duration - cluster B with signals of low energy and high duration

Cluster A signals appear as soon as acoustic activity begins; they remain present until the $D_{sat}$ value is reached, regardless of the thickness of the oxide scale. This temporal correlation between the presence of the cluster A signals and the observation of the emergence of cracks on the surface of the oxides allows attributing the signals of cluster A to the propagation of cracks in the oxide scale perpendicularly to the metal/oxide interface (propagation in mode I). The signals of cluster B were detected from a strain of 7.4% until fracture for the Ni/NiO-1μm specimens while such cluster signals were detected from a strain of 9.6% until fracture for Ni/NiO-6μm.

For the Ni/NiO-1μm samples, this may suggest that cluster B corresponds to spall-off of the oxide scale. However, no spalling could be observed on the Ni/NiO-6μm samples. On the other hand, cross-sectional observations show some crack propagation along the metal-oxide interface for the Ni/NiO-6μm samples. This type of mode II propagation could explain the presence of cluster B signals for these samples. The fact that no spalling observation could be performed with the SEM comes simply from the fact that this propagation in mode II takes place over short distances, which are less than $D_{sat}$ for a thickness of 6 microns of oxide.

## 4. CONCLUSION

The acoustic emission monitoring of multicracking tests of pre-oxidized samples under SEM allows to highlighting two types of acoustic signals. By linking the information obtained from SEM surface observations and cross-sectional observations, it appears that the signals of moderate duration and high energy (cluster A) correspond to the propagation of cracks perpendicular to the metal-oxide interface ( propagation in mode I), while the signals of high duration and low energy (cluster B) correspond to propagation of cracks along the metal-oxide interface (propagation in mode II) which can possibly result in local spalling of the oxide scale.

## References


[1] Huang, J.L., Zhou, K.Y., Wang, X.M., Tu, Y.Y., Xu, J.Q., “Acoustic emission analysis on tensile failure of steam-side oxide scales formed on T22 alloy superheater tubes”, *J. Appl. Phys*., Vol. 116 (2014), 044907.

[2] Bruns, C., Schütze, M., “Investigation of the Mechanical Properties of Oxide Scales on Nickel and TiAl”, *Oxid. Met.,* Vol. 55 (2001), pp. 35–68.

[3] Picqué, B., Bouchard, P.-O., Montmitonnet, P., Picard, M., “Mechanical behaviour of iron oxide scale: Experimental and numerical study”, *Wear*, Vol. 260 (2006), pp. 231–242.

[4] Nagl, M.M., Evans, W.T., Hall, D.J., Saunders, S.R.J. “An in situ investigation of the tensile failure of oxide scales”, *Oxid. Met.,* Vol. 42 (1994), pp. 431–449.

[5] Schütze, M., “Deformation and cracking behavior of protective oxide scales on heat-resistant steels under tensile strain”, *Oxid. Met.,* Vol. 24 (1985), pp. 199–232.

[6] Hall, D.J., Booth, S., Evans, W.T., “Use of acoustic emission to identify oxide fracture modes”, *Mater. Sci. Technol.,* Vol. 6 (1990), pp. 53–55.

[7] Bernard, O., Amiri, G., Haut, C., Feltz, B., Huntz, A.M., Andrieux, M., “Mechanical and microstructural characterization of oxide films damage”, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 335 (2002), pp. 32–42.

[8] Chen, F.L., He, X., Prieto-Munoz, P.A., Yin, H.M., “Opening-mode fractures of a brittle coating bonded to an elasto-plastic substrate”, *Int. J. Plast.,* Vol. 67 (2015), pp. 171–191.

[9] Djuidje-Dzumgam, J., Berdin, C., Andrieux, M., Ribot, P., “Zirconia layers: Structure, residual stress and fracture strength”, *Eng. Fract. Mech.,* Vol. 214 (2019), pp. 378–389.

[10] Ganne, T., Crepin, J., Serror, S., Zaoui, A., “Cracking behaviour of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates”, *Acta Mater.,* Vol. 50 (2002), pp. 4149–4163.

# Impact du vieillissement thermique sur la microstructure d'un revêtement NiAl : couplage entre diffusion et déformation

Capucine Billard[1], Vincent Maurel[1], Jean-Christophe Tesseidre[1], Noureddine Bourhilla[2], Dimitri Marquié[3], Lionel Marcin[3], Damien Texier[4]

*[1] MINES Paris, PSL, Centre des Matériaux, CNRS UMR 7633, BP 87, 91003, Evry Cedex, France*
*[2] Safran Aircraft Engines, SAFRAN Group, Rue Henri Auguste Desbruères, 91000 Corbeil-Essonnes, France*
*[3]Safran Aircraft Engines, SAFRAN Group, Rond-point René Ravaud, 77550 Moissy-Cramayel, France*
*[4] Institut Clement Ader (ICA) - UMR CNRS 5312, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, Mines Albi, ISAE-SUPAERO, Campus Jarlard, 81013 Albi Cedex 09, France*

Cette étude porte sur l'évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques d'un revêtement NiAl sur un substrat base nickel polycristallin *René 125* [1, 2] lors de l'exposition à haute température. Le matériau étudié est employé pour les aubes de turbine basse pression des moteurs aéronautiques. Ces pièces sont soumises à de fortes contraintes thermomécaniques dues à la vitesse de rotation du moteur et à la température élevée de l'enceinte avoisinant 1100°C. L'utilisation de superalliages base nickel assure d'excellentes propriétés mécaniques en température, tandis que le revêtement est essentiel pour préserver l'aube de turbine des phénomènes de corrosion et d'oxydation au cours de son service.

Les revêtements NiAl ont un comportement mécanique propre qui peut affecter les propriétés mécaniques de la pièce dans certaines conditions de contraintes et températures. À basse température, le revêtement suit un comportement fragile : il se fissure et fragilise le substrat en l'exposant à l'environnement extérieur. À haute température, il présente un comportement ductile et n'impacte plus la tenue mécanique du superalliage. La **t**empérature de **t**ransition **d**uctile-**f**ragile (**TTDF**) est évaluée autour de 600 - 700 °C en fonction du revêtement [1]. Des travaux ont déjà fait l'objet d'une caractérisation mécanique couplée à une analyse microstructurale pour le système de revêtement Ni(Al,Pt) appliqué sur les aubes et distributeurs haute pression constituées d'un superalliage base nickel monocristallin [3, 4]. Ils montrent notamment que les phénomènes d'interdiffusion induits par un vieillissement thermique entrainent un gain de ductilité pour le système revêtu et donc un effet positif sur ses propriétés mécaniques [4].

L'objectif final de ces travaux est d'explorer au mieux la tenue mécanique du système substrat + revêtement NiAl, tout en tenant compte de l'histoire thermomécanique du matériau. Le revêtement caractérisé ici est constitué de deux couches : la couche externe majoritairement composée de la phase β-NiAl et une couche appelée zone d'interdiffusion, constituée d'une phase β-NiAl, d'une phase γ'-$Ni_3Al$ et de précipités **TCP** (phases **t**o**p**ologiquement **c**ompactes constituées de métaux lourds tels que le Cr, Ti, W, Ta, Co) [1, 2]. La démarche proposée s'articule autour de deux axes :

- Des essais de tractions multi-instrumentés en température ont permis de déterminer la TTDF spécifique au système étudié.
- Sur ces éprouvettes fissurées et déformées, des vieillissements isothermes et des cyclages thermiques ont été appliqués. Les effets de l'exposition à haute température seront présentés grâce à une caractérisation fine de la microstructure à partir de coupes matériaux observées au microscope électronique à balayage, d'une analyse de la composition chimique par EDS et d'analyses complémentaires de la microstructure par EBSD.

Quelles que soient les conditions de vieillissement thermique, la phase β-NiAl du revêtement se transforme progressivement en phase γ'-$Ni_3Al$ accompagnée d'une évolution de la morphologie des précipités TCP dans la zone d'interdiffusion [3]. Néanmoins, pour une durée cumulée à haute température équivalente, une différence notable est observée entre un vieillissement thermique cyclé ou un vieillissement isotherme sur la transformation de phases au sein du revêtement [4, 5].

Les conditions isothermes favorisent la transformation de la phase β-NiAl en γ'-$Ni_3Al$ aux joints de grains β-NiAl pour les temps courts. Cette transition s'uniformise pour les temps longs en périphérie de la couche externe. On observe également la formation de précipités d'éléments lourds aux niveaux des joints de grains de la couche externe et une cicatrisation de fissures par la diffusion de ces éléments. Le cyclage thermique appliqué engendre une croissance de la rugosité de surface et une transformation de la phase β-NiAl en γ'-$Ni_3Al$ par ilots dans la couche externe [4, 5]. Enfin, contrairement aux conditions isothermes, le cyclage thermique entraine une oxydation catastrophique des fissures initialement présentes.

Ces premiers résultats sont en accords avec plusieurs travaux réalisés sur des systèmes de revêtement proches de celui étudié [3, 4, 5]. Ils permettent une discussion sur les mécanismes d'oxydation, de diffusion, de changement de phase dans un revêtement NiAl. En particulier, à partir des résultats de la littérature nous proposerons une analogie du couplage entre plasticité et diffusion.

*Références :*


*[1] Mevrel, R., Pichoir, "Les revêtements par diffusion", Mater. Sci. Eng. A 1987, 1–9.*

*[2] Aldred, P., "Rene 125, Development and Application"; 1975, p 751049.*

*[3] Soulignac, R., "Prévision de la durée de vie à l'écaillage des barrières thermiques", 2014, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.*

*[4] Esin, V. A., Maurel, V., Breton, P., Köster, A., Selezneff, S., "Increase in Ductility of Pt-Modified Nickel Aluminide Coating with High Temperature Ageing" 2016, Acta Mater.105, 505–518.*

*[5] Sallot, P., Maurel, V., Rémy, L., N'Guyen, F., Longuet, A., "Microstructure Evolution of a Platinum-Modified Nickel-Aluminide Coating During Thermal and Thermo-Mechanical Fatigue", 2015 Metall. Mater. Trans. A, 46 (10), 4589–4600*

# Amorçage de fissures en traction et fatigue d'un superalliage polycristallin à base de nickel pré-oxydé

Charles Romain[1], Jonathan Cormier[2], Denis Delagnes[1], Clara Desgranges[3], Stéphane Knittel[4], Daniel Monceau[5], Damien Texier[1]

[1] *Institut Clement Ader (ICA) - UMR CNRS 5312, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, Mines Albi, ISAE-SUPAERO, Campus Jarlard, Albi Cedex 09, France*

[2] *Institut Pprime, UPR CNRS 3346, ISAE-ENSMA, Chasseneuil-du-Poitou, France*

[3] *SAFRAN-Tech, Materials and Processes Department, Rue des Jeunes Bois, Magny-les-Hameaux, France*

[4] *SAFRAN Aircraft Engines, Evry, France*

[5] *CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, ENSIACET Toulouse, France*

L'augmentation des températures d'entrée des turbines aéronautiques afin de réduire l'empreinte environnementale du transport aérien donne lieu à une augmentation de plusieurs dizaines de degrés des températures de fonctionnement de certains composants critiques, tels que les disques de turbine haute pression. Les superalliages γ/γ' polycristallin à base de nickel, du fait de leur stabilité microstructurale à ces températures élevées et de leurs excellentes propriétés mécaniques au-delà de 600°C, sont de très bons candidats pour assurer la relève de l'alliage In718 pour la fabrication des disques de turbine. Néanmoins, leur performance en oxydation haute température nécessite d'être étudiée ainsi que l'impact de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de l'alliage en question [1]. Dans le cadre de ces travaux, un superalliage γ/γ' polycristallin, de composition Ni-15%Co-13.5%Cr-2%Al-4%Ti-1%Fe (en % massique), présentant une précipitation γ' trimodale, i.e. $\gamma'_{I}$, $\gamma'_{II}$, et $\gamma'_{III}$, a été étudié à des températures de pré-oxydation de 700°C et 800°C. L'évolution de ces propriétés mécaniques du fait de la pré-oxydation a été étudiée en traction et en fatigue sur éprouvettes minces afin d'exacerber les effets liés à la réactivité de surface [2].

Pour ce faire, des éprouvettes de microtraction de 10×30 mm² ont été obtenues par usinage par électroérosion (cf. Ref. [3] détaillant la géométrie de l'éprouvette). Les échantillons ont ensuite été pré-polis pour retirer toute zone affectée par le procédé d'usinage au niveau de la zone utile puis amincis à différentes épaisseurs dans la gamme d'épaisseur 15-500 µm. L'amincissement des échantillons a été réalisé par polissage à l'aide d'un Jig de précision permettant d'obtenir des échantillons de microtraction homogènes en épaisseur (variation de ± 1 µm dans la zone utile) [4]. Des échantillons amincis et des échantillons épais ont été oxydés à 700°C et 800°C pour des durées pouvant atteindre 600h d'exposition afin d'étudier respectivement l'impact de la pré-oxydation et du vieillissement métallurgique sur la tenue mécanique du matériau. En ce qui concerne l'oxydation, le matériau développe une couche externe de chromine et des îlots d'oxyde de titane sus-jacents les précipités primaires $\gamma'_{I}$ (Figure 1, particulièrement apparent à 700°C). Cette oxydation externe est accompagnée d'une croissance d'alumine interne au sein des précipités primaires surfaciques et d'une oxydation intergranulaire accrue au voisinage des précipités primaires à 700°C et 800°C (Figure 1, 700°C de 160 h à 1000 h et 800°C de 100 h à 600 h). Il est important de noter que des inclusions non-métalliques s'oxydent également à ces températures (Figure 1, TiN oxydé à 800°C). Des échantillons vieillis, exempts de tout impact de l'oxydation, sont également investigués.

Des essais de traction ont tout d'abord été réalisés afin d'obtenir les propriétés macroscopiques des matériaux à l'état de réception, l'état vieilli et l'état pré-oxydé. Une diminution des propriétés en traction intervient pour des épaisseurs d'éprouvettes entre 100 et 250 µm pour l'état de réception du fait de la surface libre. Les propriétés mécaniques en traction (limite d'élasticité, contrainte et allongement à la rupture) pour l'état vieilli surpassent celles obtenues à l'état de réception pour la température de 700°C. Cette amélioration de comportement mécanique est proportionnelle à la durée du traitement thermique

(courbe contrainte/déformation supérieure à 600 h comparativement à 200 h). L'oxydation à 700°C entraine une augmentation de la limite d'élasticité, ne modifie la contrainte à rupture que de manière marginale, mais induit une baisse significative de l'allongement à la rupture comparativement à celui à l'état de réception. Les essais vieillis à 800°C sont similaires à ceux réalisés sur l'état de réception dans la gamme d'épaisseur 20 µm à 500 µm. Les propriétés en traction révèlent une détérioration du comportement mécanique après 200 h et 600 h d'oxydation à 800 °C. L'impact de l'oxydation sur les propriétés en traction à 800 °C est d'autant plus important que l'épaisseur des éprouvettes diminue, exacerbant les effets de surface liés à l'oxydation. Les propriétés macroscopiques collectées sur les essais de traction ont permis de déterminer l'amplitude de contrainte à utiliser pour les essais de fatigue. Une contrainte maximale de 95% de la limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique ($Rp_{0,2\%}$) a été utilisée et un ratio de contrainte $R_\sigma$ de 0,1. Des essais de fatigue interrompus ont été réalisés et une mosaïque de 100 images en microscopie électronique à balayage (champ de 780×670 µm²) a été effectuée à chacune de ces interruptions afin de comparer ces images à celles acquises avant les essais de fatigue. Des techniques de corrélation d'images numériques à haute résolution (CIN-HR) ont été employées et ont permis de capturer les prémices d'endommagements surfaciques à faible niveau de déformation. Des coupes transverses sériées réalisées par abrasion ionique sous microscope électronique à balayage (FIB) ont permis de suivre l'évolution de fissures surfaciques détectées par la CIN-HR, propageant en interaction avec la microstructure pré-oxydée. Une fissuration, majoritairement localisée à l'interface précipités primaires $\gamma'_I$ /matrice ou à l'interface inclusions non métalliques/matrice, a été observée dans des régions sujettes à de l'oxydation intergranulaire avec une formation d'alumine aux joints de grains.

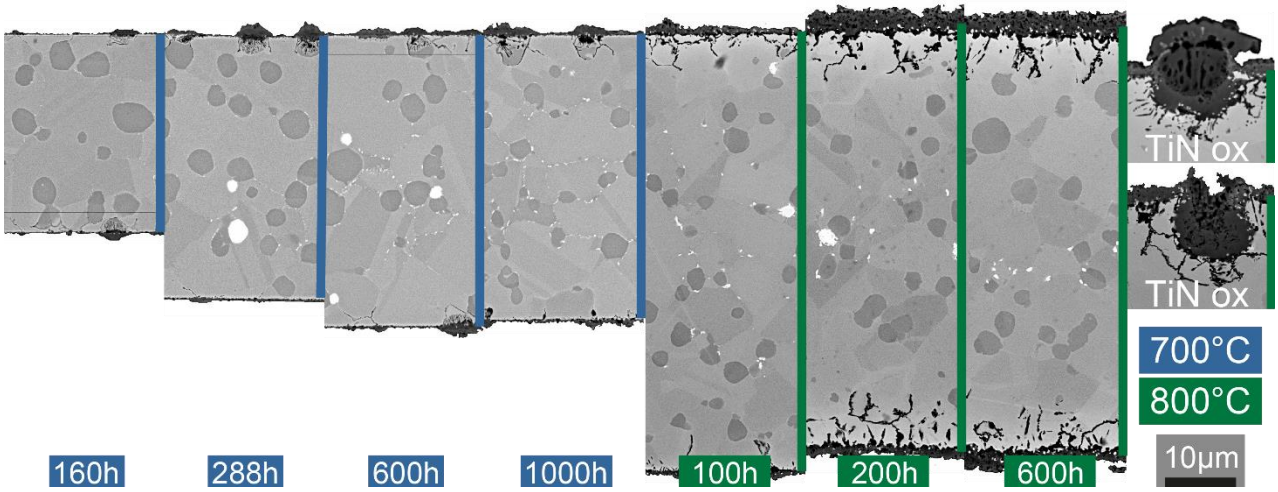



*Figure 1 : Coupes transverses MEB-BSE après oxydation à 700 °C et 800 °C pour différents temps d'exposition (focus sur l'oxydation interne au voisinage des précipités primaires $\gamma'_I$ ainsi que des inclusions non-métalliques.*

*Références:*

*[1] Cruchley. S., Taylor. MP., Evans. HE., et al., "Characterisation of subsurface oxidation damage in Ni based superalloy, RR1000", Materials Science and Technology, 30:1884–1889, (2014).*

*[2] Stinville. J-C., Echlin. MP., Texier. D., et al., "Sub-Grain Scale Digital Image Correlation by Electron Microscopy for Polycrystalline Materials during Elastic and Plastic Deformation", Experimental Mechanics, 56:197–216, (2016).*

*[3] Romain. C., Texier. D., Desgranges. C., et al., "Oxidation of Thin Nickel-Based Superalloy Specimens: Kinetics Study and Mechanical Integrity", Oxid Met, 96:169–182, (2021).*

*[4] Texier, D., Monceau, D., Salabura, et al., " Micromechanical testing of ultrathin layered material specimens at elevated temperature ", Materials at high temperatures, 33:* 325-337 (2016)

# Dynamique spatio-temporelles des contraintes dans les systèmes {métal+oxyde} : suivi par nano-jauges et éléments finis

Zhimao Wang [1], Claire Gong [2], Abdelhamid Hmima [2], Mohamed Fares Slim[3], Florimonde Lebel [3], Guillaume Geandier [3], Thomas Maurer [2], Benoît Panicaud [1], Jean-Luc Grosseau-Poussard [4]

*[1] Life Assessment of Structures, Materials, Mechanics and Integrated Systems (LASMIS), Université de Technologie de Troyes (UTT), 12, Rue Marie Curie, CS, 42060 - 10004, Troyes Cedex, France*

*[2] Light, Nanomaterials, Nanotechnologies (L2n) CNRS ERL 7004, Université de Technologie de Troyes (UTT), 12, Rue Marie Curie, CS, 42060 - 10004, Troyes Cedex, France*

*[3] Institut Jean Lamour CNRS - Université de Lorraine, Campus ARTEM, 54000 Nancy, France*

*[4] Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) CNRS UMR 7356, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042, La Rochelle Cedex 1, France*

La présence de contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde thermique a été observée depuis longtemps [1–3]. En particulier, les contraintes de croissance se produisant pendant le processus d'oxydation isotherme peuvent influencer les propriétés protectrices des couches d'oxyde, en réduisant la durée de vie des substrats métalliques. Indépendamment de l'alliage - oxydé ou du type d'oxyde formé, le film d'oxyde en croissance est généralement soumis à des contraintes significatives (autour de quelques GPa). Ainsi, il est important de - déterminer les champs de déformation et de contrainte associés à la croissance des films d'oxyde sur substrats métalliques pour étudier la durée de vie de tels systèmes. De plus, il est important d'étudier les systèmes in-situ dans des conditions isothermes et non isothermes afin d'étudier les mécanismes associés (croissance et relaxation). Actuellement, la détermination des contraintes résiduelles des matériaux oxydés est souvent réalisée expérimentalement après refroidissement, nécessitant ainsi la détermination ultérieure de la température et/ou de la croissance contraintes par des calculs [4,5] et l'expérimentation in-situ de détermination des contraintes dans l'oxyde est peu courante car difficile à mettre en œuvre.

Dans un oxyde à croissance thermique, les contraintes varient dans le temps sous conditions isothermes ou non isothermes. Ces contraintes sont liées sont de différentes origines (croissance, différence des coefficients de dilatation thermique, dissolution dans le métal, épitaxie…) qui sont pour la plupart liées à des incompatibilités géométriques [3]. Par conséquent, cela peut conduire à des effets de relaxation en fonction de différentes conditions dans l'oxyde (par exemple la taille des grains) qui peuvent endommager ou non la couche d'oxyde (fluage, fissuration, décollement, cloquage, ondulation…) [1]. Les mécanismes d'endommagement ont une influence sur la durée de vie du système, comme une possible accélération de l'oxydation en raison des phénomènes de rupture qui implique une remise à nu du métal [2]. En déterminant la cinétique d'évolution des contraintes, il est possible d'identifier des phénomènes spécifiques qui influence la durée de vie.

Un des objectifs est d'apporter des méthodes pour le suivi local in-situ de l'état mécanique de ces systèmes. Il est pertinent de déterminer localement les évolutions de contraintes et de déformations et surtout la relation mécanique entre la couche d'oxyde et le substrat métallique. Pour atteindre cet objectif, une approche innovante est proposée par l'utilisation de micro/nano-réseaux de plots, comme présenté sur la figure 1. En suivant expérimentalement le déplacement des jauges pendant l'oxydation à haute température et compte tenu d'un modèle thermomécanique spécifique, il est possible de déterminer des quantités thermomécaniques d'intérêt à la fois dans l'oxyde Cr2O3 et dans l'alliage métallique Ni38Cr, ainsi que leur évolution au cours du temps d'oxydation. Des valeurs de paramètres matériaux pour les calculs de l'évolution des contraintes en fonction du temps sont également identifiées.

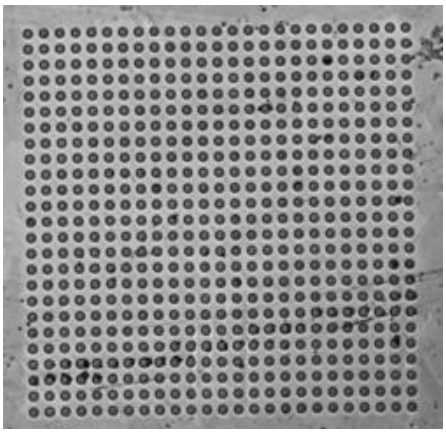


*Figure 1 : Réseau de plots pour le suivi des déformations*

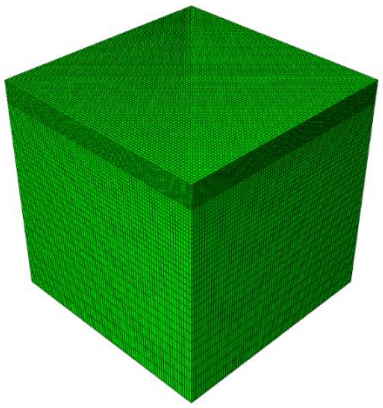


*Figure 2 : Géométrie de la simulation de taille 20*20*20 $\mu m^3$*

Un autre objectif est d'obtenir une prédiction fiable des observations par l'utilisation d'un modèle adéquat prenant en compte l'effet des gradients spatiaux de contraintes et de déformations dans l'oxyde et surtout dans le métal. La présente étude décrit donc l'utilisation de l'analyse par éléments finis pour suivre l'évolution mécanique lors de l'oxydation à haute température d'un alliage métallique. Les phénomènes concernés sont les évolutions des contraintes dans le temps et dans l'espace dans le système Ni30Cr + Cr2O3 au cours de l'oxydation dans la gamme 800–1000 °C. La formation d'une couche d'oxyde sur des alliages à base de chrome dans des environnements oxydants pour des applications à haute température offre une bonne protection contre une oxydation ultérieure. Au cours de cette oxydation, des contraintes se développent à la fois dans la couche d'oxyde et le substrat métallique, ce qui peut provoquer une fissuration ou une délamination supplémentaire de la couche et limiter la durée de vie des alliages dans un environnement aussi difficile. Les contraintes dans le métal peuvent alors présenter des gradients en raison de différents phénomènes, tels que la diffusion du chrome qui alimente l'oxydation. Afin d'étudier plus précisément les distributions de ces contraintes, un modèle thermomécanique complet est implémenté dans le logiciel commercial par éléments finis Abaqus/Standard via un sous-programme UMAT FORTRAN. Les contraintes dépendantes du temps sont calculées et comparées aux résultats expérimentaux issus de la bibliographie ou obtenus par diffraction des rayons X [6]. Différentes températures sont considérées pour estimer leur influence sur les différents phénomènes et grandeurs de l'état mécanique.

*Références*

*[1] M. Schütze, Protective Oxide Scales and Their Breakdown, Wiley, 1991.*

*[2] P. Kofstadt, High Temperature Corrosion, Elsevier, Applied Science Publishers, England, 1998.*

*[3] A.M. Huntz, B. Pieraggi, Oxydation des matériaux métalliques, Hermès Science, Paris, 2003.*

*[4] B. Panicaud, J.L. Grosseau-Poussard, P. Girault, J.F. Dinhut, D. Thiaudière, Comparison of growth stress measurements with modelling in thin iron oxide films, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 5700–5713.*

*[5] A.M. Huntz, G. Calvarin-Amiri, H.E. Evans, G. Cailletaud, Comparison of oxidation growth stresses in NiO film measured by deflection and calculated using creep analysis or Finite-Element modeling, Oxid. Metals 57 (2002) 499–521.*

*[6] Z. Wang, J.L. Grosseau-Poussard, G. Geandier, B. Panicaud, Stress distribution in depth of NiCr + Cr2O3 systems using high-energy synchrotron X-rays in transmission mode, Journal of Alloys and Compounds, 2021, 875, 159958*

# Identification des propriétés mécaniques et électriques d'oxyde thermique de cuivre par nanoindentation-résistive

Morgan Rusinowicz[1], Fabien Volpi[1], Chaymaa Boujrouf[1], Marc Verdier[1], Guillaume Parry[1] et Muriel Braccini[1]

[1] *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, 38000 Grenoble, France*

Dans différentes applications, la présence d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal est soit recherchée sous forme d'une couche passive protectrice, soit subie et il s'agit alors de limiter son interaction avec l'application visée. Dans les deux cas, une notion clé va être la résistance mécanique de cette couche, mais d'autres propriétés peuvent également rentrer en ligne de compte telle que la conductivité électrique. Dans ce contexte, la nanoindentation-résistive est une technique permettant de mesurer simultanément la réponse mécanique et électrique d'un système, et leur interaction. Le cuivre a été choisi comme matériau d'étude. En effet, de forte conductivité électrique, il est largement utilisé comme matériau dans le transport électrique. Par ailleurs, ses oxydes ($Cu_2O$ et CuO) sont particulièrement étudiés pour leurs propriétés fonctionnelles dans des domaines tels que le photovoltaïque [1] ou la réduction électrocatalytique de $CO_2$ [2]. A travers une approche couplant expérience et simulation numérique, nous avons analysé le comportement de couches obtenues par oxydation à basse température sur des substrats de cuivre. Cette approche a permis d'une part d'identifier des lois de conduction et leurs paramètres, et d'autre part de mettre en évidence des couplages mécanique-électrique.

Des essais de nanoindentation-résistive ont été menés sur une couche d'oxyde cuivreux $Cu_2O$ d'épaisseur 225 nm obtenue par oxydation sous air ambiant à 200 °C d'un cuivre OFHC. Ces essais consistaient à indenter le système *film d'oxyde sur substrat métallique* avec une pointe Berkovich conductrice d'électricité en fixant une différence de potentiel entre l'indenteur et le substrat. Ainsi, en parallèle de la réponse mécanique du système, le courant traversant la pointe a pu être mesuré au cours de l'essai. Par l'extraction de caractéristiques courant-tension à différentes profondeurs d'indentation, la loi de comportement électrique de l'oxyde a été identifiée comme étant une loi de type Poole-Frenkel [3] :

$$I \propto V.\exp\left(\sqrt{V}\right) \quad (1)$$

Afin de déterminer plus précisément les propriétés du système, un modèle numérique par la méthode des éléments finis a été développé intégrant à la fois les comportements mécanique et électrique des matériaux. Un tel modèle numérique est nécessaire afin de considérer la complexité de la sollicitation, celle du système film mince sur substrat, et des effets de couplage mécanique-électrique. En effet, au cours de l'indentation, la surface de contact entre la pointe conductrice et la surface du système évolue, dépendant de la réponse mécanique des matériaux. A cela s'ajoute d'autres mécanismes tels que la densification du film au cours du chargement modifiant ainsi le champ électrique local, paramètre clé vis-à-vis de la conduction. Finalement, par une méthode inverse, les propriétés mécaniques de l'oxyde ont été déterminées ainsi que ses propriétés électriques.

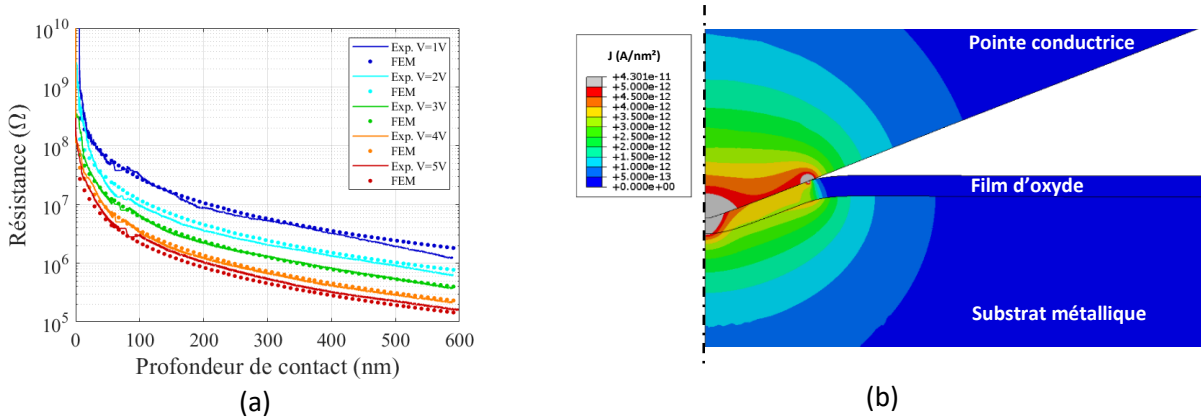



*Figure 1 : (a) Evolution de la résistance électrique de contact en fonction de la profondeur de contact. Confrontation des résultats expérimentaux et numériques. (b) Densité de courant issue du modèle numérique pour une profondeur de contact de 400 nm.*

*Références*

*[1] Zoolfakar Ahmad Sabirin, Rani Rozina Abdul, Morfa Anthony J., O'Mullaned Anthony P., Kalantar-zadeh Kourosh, "Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications". Journal of Materials Chemistry C, 2, p. 5247-5270, (2014).*

*[2] Zeng Jugin, Castellino Micaela, Bejtka Katarzyna et al. "Facile synthesis of cubic cuprous oxide for electrochemical reduction of carbon dioxide". Journal of Materials Science, 56, p. 1255–1271, (2021).*

*[3] Chiu Fu-Chien. "A review on conduction mechanisms in dielectric film. Advances in Materials Science and Engineering", Article ID 578168, 18 pages, (2014).*

# Mise en évidence de déplacements internes dans des couches piézo-électriques soumises à de fortes contraintes

Sophie BOUAT[1], Eric MOSSANG[2], Elodie BOLLER[3], Paul TAFFOREAU[3]

[1] *SIMaP-GPM2, Bâtiment ECO-MARCH, 1130 rue de la Piscine, 38402 SAINT MARTIN D'HERES*
[2] *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble*
[3] *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 71 Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble*

Les matériaux PZT ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$) sont souvent utilisés dans les dispositifs à récupération d'énergie (appelés ici harvesters, abrégé en Hv), étant donné qu'ils présentent le meilleur compromis entre effet piézoélectrique (l'un des plus forts) et coût [1], [2], [3]. Dans cette étude, l'effet piézoélectrique direct [4] de disques PZT commerciaux est exploité dans des Hv piézo-magnétiques, dans un mode d'opération le long de l'axe c de la maille hexagonale compacte du PZT [5], [6]. Indépendamment de la vitesse et de la force du mouvement, la contrainte générée dans les Hv peut être contrôlée entre des valeurs de faible à forte, suivant la quantité d'énergie récupérée. Pour améliorer la production et la durée de vie des dispositifs, le comportement du matériau PZT dans les Hv est étudié après récupération d'énergie sous des valeurs de contrainte variables. Les résultats d'investigations en micro-tomographie 3D à l'ESRF, combinées avec l'analyse fine de diagrammes de diffraction de rayons X (XRD) réalisées sur une machine de laboratoire, sont présentés.

A l'aide d'une analyse précise d'expériences de XRD, il a été observé que les opérations de récupération d'énergie sous forte contrainte produisent une augmentation de la contrainte dans les cristallites des couches PZT. Simultanément, une augmentation de la taille des cristallites est détectée, qui peut être expliquée par le glissement des dislocations dans des conditions de fort stress, phénomène connu depuis longtemps [7] (voir Figure 1-a). Les espaces inter-grains devraient aussi s'agrandir du fait de ces déplacements de dislocations. L'augmentation des espaces inter-grains entre les cristallites et par extension entre les grains de la poudre d'origine, aussi appelés microfissures, peut être détectée par des expériences de micro-tomographie 3D en contraste de phase de propagation, réalisées sur la ligne ID 19 de l'ESRF. Les microfissures sont observées dans le volume des couches PZT et leur nombre moyen est évalué. Si le nombre moyen de microfissures décroît avec l'augmentation de la contrainte de travail, la taille des microfissures augmente clairement tout au long de la vie du produit (voir Figure 1-b) : elles sont 12% plus grandes après les opérations sous forte contrainte et 24% plus grandes après cyclage.

Si un certain niveau de contrainte interne dans les cristallites est nécessaire pour que les couches PZT soient efficaces, il ne doit pas être trop élevé au risque de voir les couches PZT se rompre. En fait, quand les Hv travaillent sous forte contrainte, une réduction de l'épaisseur de la couche PZT est détectée par des expériences de micro-tomographie 3D, ce qui est confirmé par une analyse fine des diagrammes XRD (voir Figure 2-a). La contrainte dans les cristallites peut être suivie par XRD tout au long de la vie du produit (voir Figure 2-b) : si la contrainte interne dépasse une certaine valeur limite, le fonctionnement des couches PZT n'est plus efficace. Au-delà de cette limite, la couche PZT se rompt, ce qui conduit à la relaxation totale des contraintes internes.

En combinant des observations en micro-tomographie 3D à l'ESRF avec des mesures de XRD, une réduction de l'épaisseur de couches PZT est mise en évidence après production d'électricité sous forte contrainte. De plus, un niveau de contrainte dans les cristallites est mis en évidence, au-delà duquel le matériau PZT devient inefficace pour la production électrique. Enfin, une contrainte trop élevée dans les cristallites entraîne la rupture de la couche PZT, donc la relaxation totale des contraintes internes. Ainsi, une recommandation pour une efficacité optimale des couches PZT dans les dispositifs est de faire fonctionner les Hv sous faible contrainte pour préserver les couches PZT de trop fortes contraintes internes et ainsi augmenter la durée de vie des Hv.

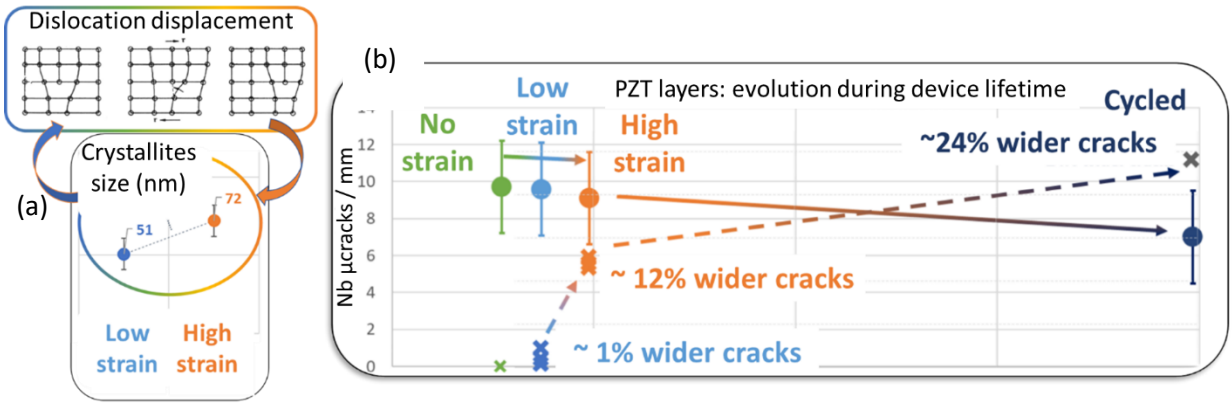



*Figure 1: (a) La taille des cristallites augmente sous forte contrainte du fait des déplacements de dislocation; (b) Le nombre de microfissures diminue et elles s'élargissent du fait des déplacements de dislocation.*

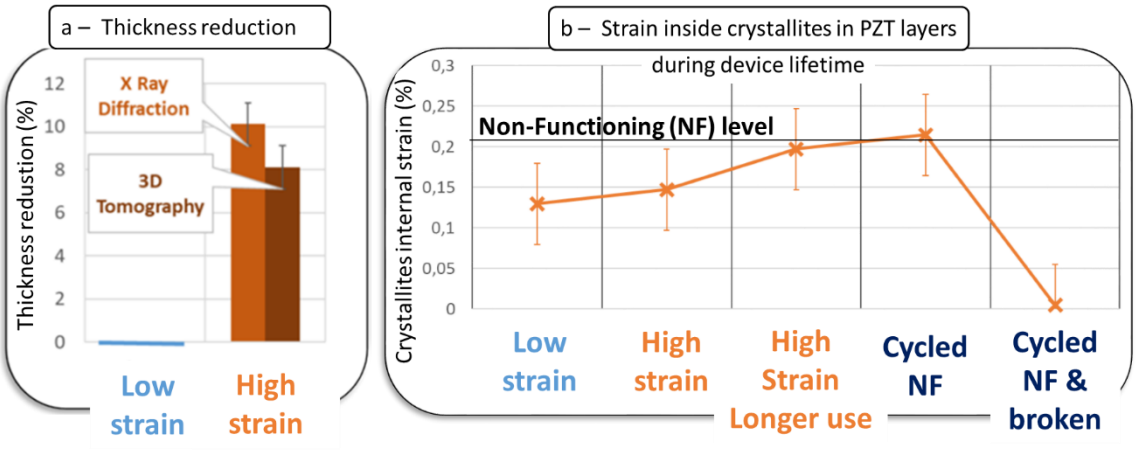



*Figure 2: (a) Réduction d'épaisseur des couches PZT dans les Hv qui travaillent sous forte contrainte ; (b) Evolution de la contrainte interne dans les cristallites des couches PZT au cours de la vie des Hv.*

*Références*


*[1] H Li, C. Tian and Z. D. Deng, "Energy harvesting from low frequency applications using piezoelectric materials", Applied Physics Reviews 1, 041301 (2014).*

*[2] Z. Yang and J. Zu, "Comparison of PZN-PT, PMN-PT single crystals and PZT ceramic for vibration energy harvesting", Energy Conversion and Management, 122 (2016), p. 321-329.*

*[3] M.-G. Kang, W.-S. Jung, C.-Y. Kang and S.-J. Yoon, "Recent Progress on PZT Based Piezoelectric Energy Harvesting Technologies", Actuators 2016, 5, 5.*

*[4] T. Dikshit, D. Shrivastava, A. Gorey, A. Gupta, P. Parandkar and S. Katiyal, "Energy Harvesting via Piezoelectricity", Proceedings of the 4th National Conference, INDIACom-2010.*

*[5] R. Caliò, U. B. Rongala, D. Camboni, M. Milazzo, C. Stefanini, G. de Petris and C. M. Oddo, "Piezoelectric Energy Harvesting Solutions", Sensors 2014, 14, 4755-4790.*

*[6] S.-G. Kim, S. Priya and I. Kanno, "Piezoelectric MEMS for energy harvesting", MIT Open Access Article, MRS Bulletin, vol. 37, Nov. 2012, 1039-1050 (Materials Research Society 2012).*

*[7] B. G. Koepke, K. A. Esaklul and W. W. Gerberich, "Stress Relaxation in PZT" (1978), Honeywell Corporate Material Sciences Center, University of Minnesota, http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a062090.pdf, DTIC = Defense Technical Information Center; K. A. Esaklul, W. W. Gerberich and B. G. Koepke, "Stress Relaxation in PZT", Journal of the American Ceramic Society (1980), Vol. 63, Issue 1-2, p. 25-30.*

# Tenue à l'oxydation haute température de l'acier 316L revêtu d'un dépôt fin de chrome – estimation indirecte des contraintes de croissances

Mohammed Allam[1], Guillaume Parry[2], Muriel Braccini[2], Céline Pascal[2], Bruno Gilles[2], Valérie Parry[2*]

[1] *Centre de Recherche Aperam Isbergues, F – 62330 Isbergues, France*
[2] *Laboratoire SiMaP, Univ Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, F-38000 Grenoble, France*

L'acier inoxydable austénitique 316L (Fe-16,5Cr-10Ni-2Mo) est une nuance industrielle couramment utilisée en raison de sa bonne résistance à la corrosion aqueuse grâce à la présence de molybdène. A haute température, sa résistance à l'oxydation est limitée par le phénomène d'oxydation catastrophique. Pour des températures de l'ordre de 800° C et pour des durées d'oxydation supérieure à 100 h, sa teneur en chrome n'est pas suffisante pour former et maintenir une couche d'oxyde protectrice riche en $Cr_2O_3$.

Les oxydes de chrome sont plus stables thermodynamiquement que les oxydes de fer, mais la cinétique de formation des oxydes de fer est plus rapide. Dans les aciers austénitiques, l'approvisionnement en chrome provient surtout des joints de grains. Ainsi, lors des premiers instants d'oxydation, les oxydes de fer sont les principaux présents au centre des grains situés à la surface du substrat (Figure 1 gauche [1]) tandis que l'oxyde $Cr_2O_3$ se forme plutôt à l'aplomb des joints de grains. C'est ensuite la croissance latérale de la chromine à partir des joints de grains qui va mener à la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du substrat métallique. Cependant la vitesse de diffusion du chrome dans l'austénite ne permet pas de maintenir ce stade protecteur. L'oxyde au centre des grains, plus riche en fer continue de s'enrichir en fer et des spinelles Fe-Cr, ou de l'hématite $Fe_2O_3$ non protecteurs se forment [2].

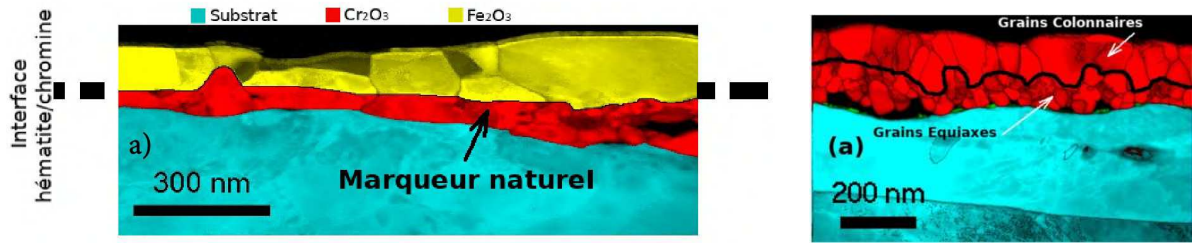


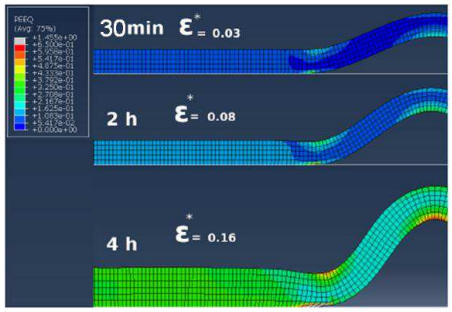

*Figure 1 : Cartographie de phase combinée aux cartographies d'indexation et de fiabilité de phase obtenues par ACOM-TEM des couches d'oxyde thermiques formées sur l'acier 316L (à gauche) et l'acier 316L revêtu avant oxydation d'un dépôt de 100 nm de Cr (à droite) après 30 min à 850°C sous $O_2$.*

Pour limiter l'oxydation du fer lors des premiers instants d'oxydation une solution peut être d'enrichir préalablement la surface en chrome par un dépôt PVD de 100 nm.

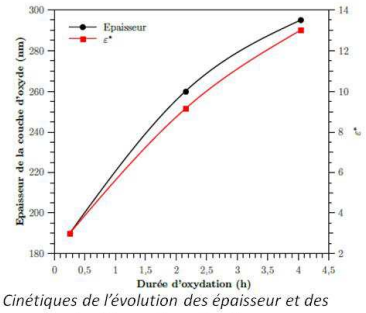
L'étude cinétique entre 15 min et 1000 h à 850 °C sous $O_2$ des substrats ainsi revêtus montre une diminution d'un ordre de grandeur de la constante parabolique par rapport à l'acier 316L non revêtu. La constante parabolique mesurée, caractéristique de la vitesse de croissance de l'oxyde, est du même ordre que celle mesurée lors de l'oxydation du chrome pur dans les mêmes conditions [2].

Ainsi l'apport du dépôt de Cr se caractérise par la croissance d'une couche d'oxyde exempte de fer (Figure 1 droite) mais qui reste sensible au refroidissement. En effet lors du refroidissement, la couche d'oxyde flambe sous forme de rides à l'aplomb des joints de grains du substrat sous-jacent (pour des durées d'oxydation entre 15 min et 12 h) puis écaille (après des durées d'oxydation entre 24 h et 72 h).

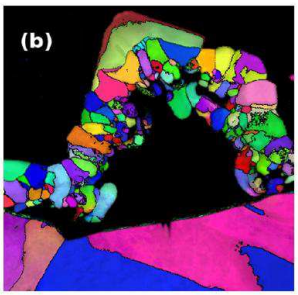
Pour décrire ce phénomène, on suppose que la formation des couches d'oxyde génère des contraintes de croissance que l'oxyde relaxe lentement par fluage du substrat en température et/ou déformation plastique de l'oxyde lors du refroidissement. En cas de refroidissement rapide avant la relaxation des contraintes générées, l'oxyde adopte un comportement élasto-plastique qui se traduit par la formation de rides via un glissement aux joints de grains. Un modèle mécanique supposant une déformation propre ε* liée à la déformation de croissance de la couche d'oxyde et intégrant des données déduites des essais expérimentaux a permis d'obtenir des résultats numériques en très bon accord avec les données expérimentales. Les principaux résultats sont reportés dans la Figure 2. D'une part les contraintes relevées hors des zones flambées sont du même ordre de grandeur que les contraintes résiduelles estimées par DRX après oxydation (±0.15 GPa). D'autre part les résultats des simulations montrent que la déformation plastique équivalente dans la couche d'oxyde augmente avec la durée d'oxydation en lien l'épaisseur de la couche d'oxyde montrant que le temps caractéristique de la croissance de l'oxyde est plus court que celui lié au processus de relaxation.




Cartographies de déformation plastique équivalente des 3 cloques




Cinétiques de l'évolution des épaisseur et des la déformations simulées




Cartographie d'orientation ACOM-TEM

*Figure 2 : Simulation numérique (à gauche) du flambage de la couche d'oxyde (droite) intégrant l'augmentation de la valeur de la déformation propre ε* de la chromine avec la durée d'oxydation (centre).*

*Références*

*[1] Allam, M., Thèse de l'Université Grenoble Alpes réalisée au SIMaP (2021).*

*[2] Col, A., Thèse de l'Université Grenoble Alpes réalisée au SIMaP (2016).*

# Indentation haute température pour la caractérisation *in situ* de changements microstructuraux

Paul Baral[1], Gabrielle Tiphene[1,2], Solène Comby-Dassonneville[3], Gaylord Guillonneau[2], Jean-Michel Bergheau[4], Jean-Luc Loubet[2], Guillaume Kermouche[1]

[1] *Univ. Lyon, Mines Saint Etienne, CNRS UMR 5307 LGF, Centre SMS, 42100 Saint Etienne, France*
[2] *Univ. Lyon, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, ENTPE, LTDS, UMR5513, 69130 Ecully, France*
[3] *Aix Marseille Univ., Université de Toulon, CNRS, IM2NP, Marseille, France*
[4] *Univ. Lyon, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, ENTPE, LTDS, UMR5513, ENISE, 42023 Saint Etienne, France*

Les récents développements expérimentaux concernant les essais d'indentation à haute température ont permis de repousser les limites de manière significative avec notamment la commercialisation d'appareils permettant d'atteindre les 1100 °C [1,2]. En parallèle de ces développements, l'attrait croissant pour l'obtention d'une statistique de mesures importante d'une part, et la cartographie des propriétés mécaniques d'autre part, ont conduit les constructeurs de nanoindenteur à réduire les temps d'indentation, passant ainsi d'un essai en 10 minutes à un essai par seconde [3]. Ces évolutions techniques ont entrainé un changement de paradigme : l'idéal n'est plus de stabiliser le système pour obtenir une dérive thermique raisonnable mais plutôt d'aller le plus vite possible pour négliger les sources d'erreurs (thermiques).

C'est dans ce cadre que nous proposons de présenter la technique de High Temperature Scanning Indentation (HTSI) [4,5]. Cette dernière permet l'obtention de la dureté, du module d'élasticité et des propriétés de fluage du matériau indenté (sensibilité à la vitesse et énergie d'activation par exemple) et cela de manière quasi-continue en fonction de la température.

La méthode HTSI permet de déterminer le comportement d'un matériau en fonction de la température mais elle peut également être utilisée pour caractériser les changements microstructuraux au sein d'un matériau via leur impact sur les propriétés mécaniques. Nous nous intéressons ici à l'étude des phénomènes de restauration et de recristallisation dans un aluminium écroui [5] (voir figure 1) et à la caractérisation de la température de transition vitreuse d'un verre métallique [6]. La recristallisation d'un matériau cristallin résulte en un phénomène d'adoucissement alors que la cristallisation d'un verre métallique se traduit par une augmentation de la dureté. Nous montrons que l'évolution de la dureté ainsi que du comportement viscoplastique du matériau en fonction de la température permettent de quantifier les phénomènes physiques à l'œuvre.

L'indentation rapide en température représente donc une avancée majeure dans la caractérisation des propriétés mécaniques et physiques d'un matériau à petite échelle et en conditions extrêmes. Cela ouvre de nombreuses perspectives pour l'étude de matériaux en couches minces ou encore pour l'étude de minéraux composants le manteau terrestre et qui sont soumis à des températures élevées.

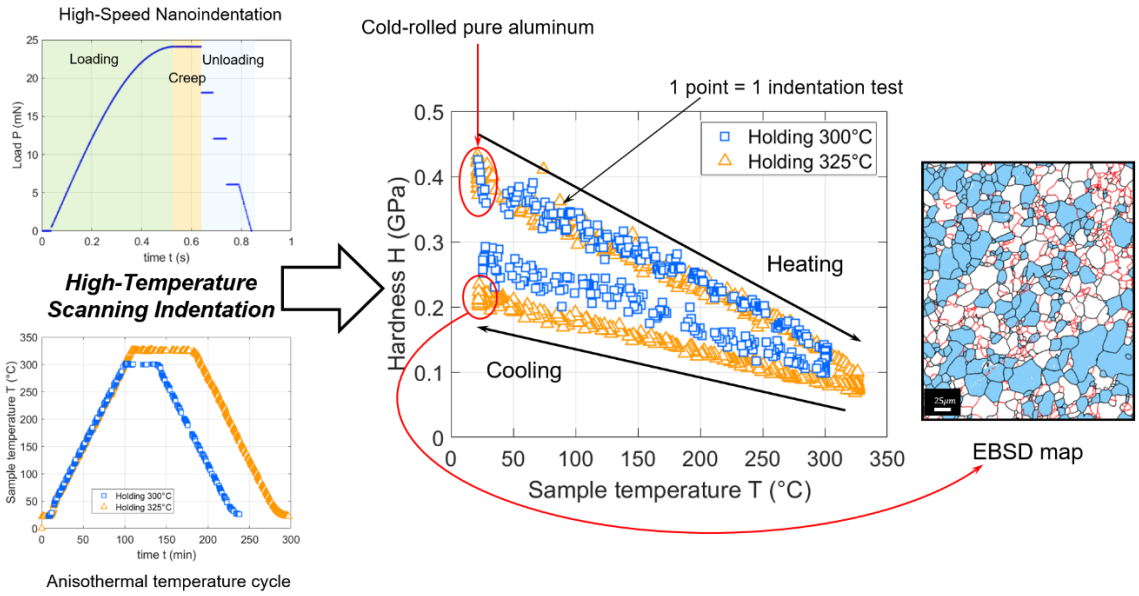



*Figure 1 : Description de la méthode High Temperature Scanning Indentation (HTSI). De gauche à droite, fonctions de chargement mécanique et thermique lors de l'essai ; obtention de la dureté en fonction de la température lors d'un cycle de chauffe sur un échantillon d'aluminium et microstructure obtenue par EBSD après le cycle thermique (d'après [5]).*

*Références*

*[1] Beake, B. D., Harris, A. J., "Nanomechanics to 1000 °C for high temperature mechanical properties of bulk materials and hard coatings", Vacuum, 159, 17-28 (2019).*

*[2] Minnert, C., Oliver, W. C., Durst, K., "New ultra-high temperature nanoindentation system for operating at up to 1100 °C", Materials and Design, 192, 108727 (2020).*

*[3] Wheeler, J. M., "Mechanical phase mapping of the Taza meteorite using correlated high-speed nanoindentation and EDX", Journal of materials research, 1-11 (2020).*

*[4] Baral, P., Laurent-Brocq, M., Guillonneau, G., Bergheau, J.-M., Loubet, J.-L. , Kermouche, G., "In situ characterization of AA1050 recrystallization kinetics using high temperature nanoindentation testing", Materials and Design, 152, 22-29 (2018).*

*[5] Tiphene, G., et al., "High-Temperature Scanning Indentation: A new method to investigate in situ metallurgical evolution along temperature ramps", Journal of materials research, 36, 2383-2396 (2021).*

*[6] Comby-Dassonneville, S., et al., "Real-time high-temperature scanning indentation: Probing physical changes in thin-film metallic glasses", Applied Materials Today, 24, 101126 (2021).*

# SYNTHESE DE REVETEMENTS D'ALUMINURE DE FER (FeAl) ET LEUR TENUE SOUS DIFFERENTES PRESSIONS DE VAPEUR D'EAU

Fernando Pedraza[1], Claire Boulesteix[1]

[1] *Université de La Rochelle. LaSIE, UMR-7356-CNRS. Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle cedex 01, France.*

Dans ce travail, nous nous intéresserons dans un premier temps aux mécanismes de formation de revêtements de diffusion d'Al sur substrats en acier par voie barbotine. Dans un deuxième temps, les revêtements de type B2-FeAl seront exposés à différentes pressions (1, 30 et 300 bar) et vitesses de flux de vapeur d'eau (steam 100%) comme celles rencontrées dans les échangeurs thermiques des turbines à vapeur.

Nous montrerons les mécanismes simultanés d'évidement en Al et oxydation de la périphérie des microparticules d'Al contenues dans la barbotine, ainsi que la dissolution du métal sous-jacent provoquant des réactions d'autopropagation et exothermiques qui induisent la formation des intermétalliques $Al_xFe_y$ riches en Al. Lors de l'interdiffusion entre l'Al et le Fe des substrats, la formation de l'intermétallique B2-FeAl peut être obtenue. Les éventuelles différences de coefficient d'expansion thermique entre le revêtement et les substrats peuvent générer de fissures normales à la surface revêtement/air.

Lors des expositions sous 1 atm de vapeur d'eau 100%, ces fissures s'autoréparent par interdiffusion et/ou par oxydation et ce, à de températures de 650 ou 700°C. Ainsi, les gains de masse spécifiques des matériaux revêtus sont divisés par deux et les cinétiques d'oxydation s'apparentent à de régimes sous-paraboliques grâce à une couche d'$Al_2O_3$ de type alpha très stable développée lors de la formation du revêtement. Ainsi, après 2000h d'exposition, l'évolution métallurgique du revêtement est négligeable. Lors que la pression de la vapeur augmente à 30 bar, les cinétiques d'oxydation s'accélèrent quelque peu dans les matériaux aluminisés et significativement dans les matériaux nus en lien avec une plus forte dégradation. Cette dégradation est davantage marquée à de pressions de 300 bar à 650 et 700°C. Si les conditions statiques (autoclave) montrent une diffusion accrue de Fe au travers le revêtement pour former des oxydes de Fe ($Fe_2O_3$), un flux de seulement 3 $cm.s^{-1}$ conduit à un épaississement brutal des couches d'oxyde, plus riches en Fe mais aussi en Cr et en Ni. La pression empêchera également la cicatrisation des fissures du revêtement. Les effets combinés de dégradation par diffusion et de fissuration pourraient ainsi induire de la fissuration assistée par oxydation en tête de fissure.

Remerciements

Ce travail fût la collaboration de plusieurs collègues de Universidad Complutense de Madrid (F.J. Pérez), INTA (A. Agüero), Fraunhofer Institute (V. Kolarik) et BAM (A. Kranzmann) lors du projet Européen FP7 « POEMA ».

*Références*

*[1] Pedraza, F. et al. "Behavior of Slurry Aluminized Austenitic Stainless Steels under Steam at 650 and 700°C" Oxidation of Metals 87, 442-454 (2017).*

*[2] Boulesteix, C. et al. "Steam oxidation of aluminide coatings under high pressure and for long exposures" Corrosion Science 144, 328-338 (2018)*

# Potentiel de la projection thermique pour la protection anti-corrosion des matériaux métalliques

Sophie Costil, Wenbo Li, Geoffrey Darut

ICB UMR 6303, CNRS, Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, F-90010 Belfort, France

La projection thermique est une famille de procédés de traitements de surface par voie sèche. Elle permet de réaliser des revêtements avec une grande gamme de matériaux qu'ils soient réfractaires (céramiques), conducteurs (métaux et alliages métalliques) ou encore isolants (polymères).

Le principe de la projection thermique consiste à utiliser une source d'énergie thermique et cinétique pour fondre un matériau (sous forme initiale de fil ou poudre) et l'accélérer vers un substrat. A l'impact, les particules fondues, ou non selon le procédé, vont se déformer, s'étaler et se refroidir pour former des lamelles. La construction du revêtement résulte alors de l'empilement de ces lamelles ainsi formées (Figure 1).

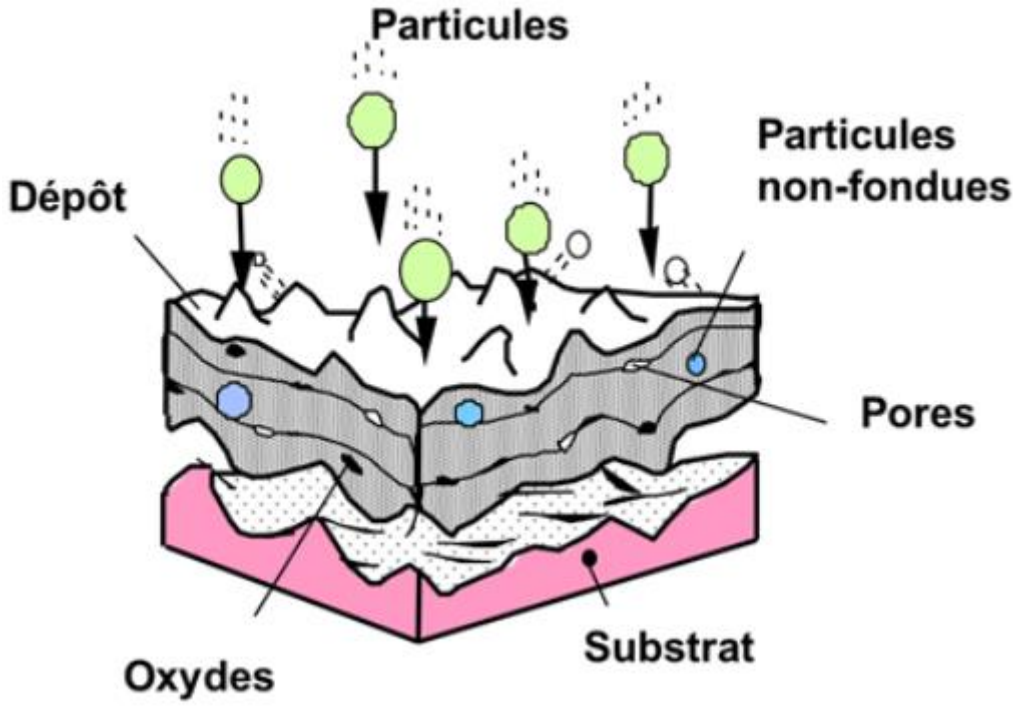



*Figure 1 : Principe de construction d'un revêtement*

Suivant les différents procédés en projection thermique, définis principalement par la source d'énergie mise en œuvre (combustion, décharge électrique, densité de quantité de mouvement), divers transferts thermiques et/ou cinétiques entre le matériau projeté et la source enthalpique peuvent apparaitre (Figure 2). L'énergie cinétique est communiquée à la particule par la vitesse et la viscosité du mélange gazeux de projection. L'équilibre entre l'énergie cinétique et thermique des particules est donc prépondérant pour la qualité du revêtement.

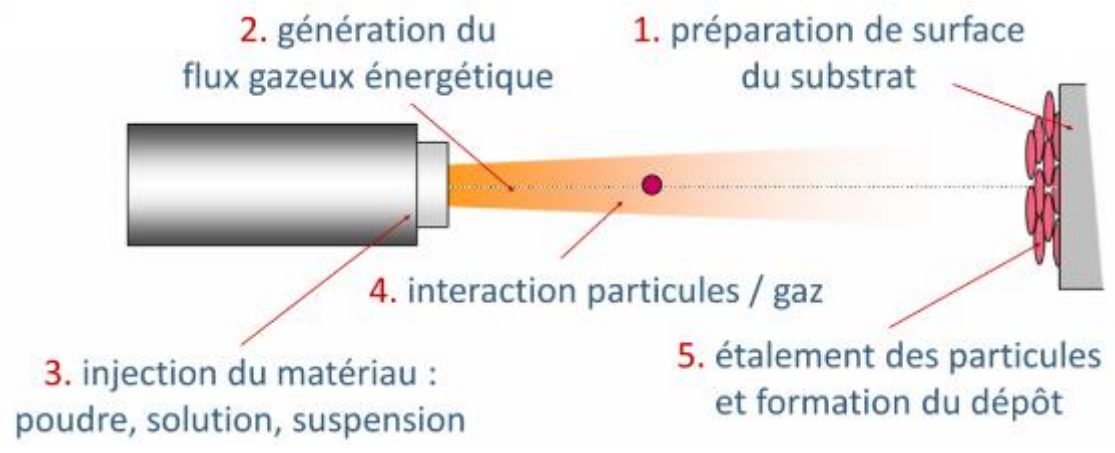



*Figure 2 : Principe de la projection de particules et des mécanismes de transferts énergétiques*

Les procédés étant caractérisés par des sources d'énergie, des environnements et des choix de paramètres conséquents, un revêtement issu d'un matériau ciblé peut ainsi avoir des propriétés différentes ce qui va jouer sur ses performances en fonctionnement. C'est pourquoi, outre les divers intérêts technologiques reconnus pour la projection thermique (rendements élevés, pièces de grandes dimensions, etc.), des revêtements protecteurs contre la corrosion, la température, l'usure, etc. peuvent être élaborés. Un accent plus ciblé sur les développements de matériaux susceptibles de lutter contre la corrosion un justement proposé lors de cette présentation.

# Fonctionnement d'une barrière environnementale pour composites à matrice céramique: caractérisation, propriétés et comportement

Francis Rebillat[1], Guillaume Couégnat[2], Manon Fernandez[1,3], Simon Arnal[1,3], Emilie Mendez[1,3]

[1] *Université de Bordeaux, Laboratoire des composites thermostructuraux*

[2] *CNRS, , Laboratoire des composites thermostructuraux*

[3] *SAFRAN Ceramics*

Les composites à matrice céramique (CMC) de type SiC/SiC sont utilisés dans les moteurs aéronautiques en raison de leur stabilité à haute température et de leurs propriétés mécaniques. Cependant, quand ils sont soumis à des environnements sévères (haute température, haute pression, environnement oxydant et humide), les CMC s'oxydent, formant une couche de silice en surface du composite, et peuvent se dégrader si la silice, initialement protectrice, se volatilise en présence de vapeur d'eau. Afin d'augmenter la durée de vie des composites SiC/SiC, des revêtements protecteurs, les barrières environnementales (EBC), sont utilisés. Ces revêtements ont pour but de limiter la dégradation par oxydation/corrosion de la surface des composites.

Pour qu'un matériau puisse servir de revêtement formant une barrière contre la diffusion des espèces oxydantes et/ou corrosives, il doit répondre à certaines exigences : une stabilité structurale, une faible réactivité avec le substrat, une bonne résistance à l'environnement agressif et une compatibilité thermomécanique avec le substrat [1]. En service, ce revêtement est soumis, comme le composite, à des conditions thermomécaniques et physico-chimiques très sévères pouvant mener à la dégradation de ce dernier. Des développements successifs ont amené à choisir les silicates de terre rare comme matériau d'EBC pour les CMC de type SiC/SiC [2]. Une sous-couche d'accroche en silicium est généralement interposée entre l'EBC et le CMC pour améliorer la longévité de cette interface.

L'objectif de ces travaux est de classifier, comprendre et prévoir les mécanismes prépondérants de dégradation d'une EBC sous environnement sévère.

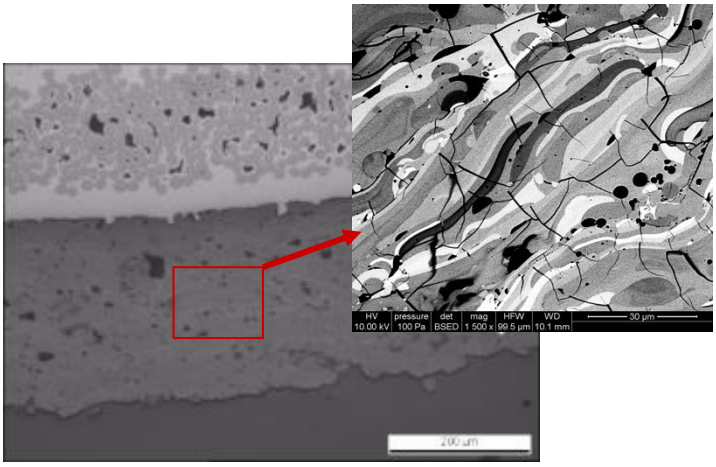



*Figure 1 : EBC en silicate d'yttrium déposé par projection plasma sur un composite SiC/SiC [3]*

Dans un premier temps, une étude thermodynamique des interactions gaz/solide a permis de prévoir la stabilité des phases en équilibre dans les conditions de corrosion et de sélectionner les compositions les plus intéressantes à déposer sur composites [4]. En particulier, la stabilité de la silice est renforcée dès qu'elle est liée au sein des silicates. Des dépôts de disilicate d'yttrium ont été réalisés par projection

thermique sur des composites SiC/SiC. Ces dépôts ont été caractérisés en termes de microstructure, fissuration, degré de cristallisation et aptitude à cristalliser lors de traitement thermique post élaboration.

Par la suite, pour caractériser le tenue de ces revêtements, des environnements sévères similaires à ceux rencontrés dans les moteurs d'avion ont été reproduits (hautes températures, pression d'eau et vitesses de gaz) et les dégradations engendrées sur les systèmes CMC/EBC ont été suivies. Ces dégradations sont principalement localisées en surface externe de l'EBC, avec la récession de cette dernière, mais également au niveau de l'interface entre l'EBC et le CMC.

Ces composites revêtus ont été soumis à des traitements de vieillissements au-dessus de 1000°C sous environnement oxydant et/ou corrosif. L'adhérence de l'EBC est dégradée avec l'oxydation de la sous couche d'accroche en silicium et le développement d'une couche de silice fissurée (TGO – thermally grown oxide) et rugueuse. Pour quantifier cette croissance au cours du temps, une évaluation des coefficients de diffusion effective des espèces oxydantes a été extraite du suivi des cinétiques de croissance de cette couche et de mesures de conductivité ionique par impédance complexe à haute température sur ces silicates [5-6]. Cette diffusion, majoritairement moléculaire, s'avère fortement liée à la microstructure de l'EBC, et est supérieure pour l'eau par rapport à l'oxygène.

Pour quantifier l'évolution de l'adhérence avec le développement de la TGO. en cours d'application, l'essai de flexion 4 points sur éprouvette entaillée, a été mis en œuvre sur les composites revêtus vieillis sous atmosphère oxydante [7-8]. Les forces de cohésions de l'interface apparaissent fortement affaiblies à partir d'une certaine épaisseur de TGO.

Au bilan, afin de mieux comprendre le rôle de chaque paramètre dans la dégradation de l'adhérence, une modélisation des contraintes thermomécaniques développées dans le système a été mise en place [8]. Une augmentation du niveau des contraintes résiduelles au niveau de la zone EBC/CMC se développe avec la croissance de la couche d'oxyde. Le développement de ces contraintes se produit essentiellement pendant les phases de refroidissement de la pièce.

*Références*

*[1] Lee K. N., "Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics", Surface and Coatings Technology, 133-134, 1-7 (2000).*

*[2] Xu Y., Hu, X., Xu F., Li K., "Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective", Ceramics International, 43 (8), 5847-5855 (2017).*

*[3] Courcot E., Rebillat F., Quet A., Louchet-Pouillerie C., Gravelle D., Gitzhofer F., "Yttrium silicates used as environmental barrier coatings", in Proceedings of Eurocorr 2009, Nice, 6-11 Septembre 2009, CDrom, paper N° 8008, The Europeen Corrosion Congress, EFC event No. 310 (2009).*

*[4] Courcot E., Rebillat F., Teyssandier F., Louchet-Pouillerie C., "Thermochemical stability of the $Y_2O_3$–$SiO_2$ system", J. Europ. Ceram. Soc, 30 (9), 905-910 (2010).*

*[5] Arnal S., Fourcade S., Mauvy F., Rebillat F., "Design of a new yttrium silicate Environmental Barrier Coating (EBC) based on the relationship between microstructure, transport properties and protection efficiency", J. Europ. Ceram. Soc, 42(3), 1061-1076 (2022).*

*[6] Arnal S., "Influence de la microstructure sur la tenue à la corrosion des barrières environnementales (EBC) et évaluation de nouvelles EBCs", thèse de l'université de Bordeaux (2017)*

*[7] Fernandez M., Couégnat G., Rebillat F., "Relation entre oxydation et évolution de l'adhérence d'une barrière environnementale", Proceedings of Journées Nationales des Composites (JNC 21), Bordeaux, 1-3 juillet 2019, archive ouverte HAL (2019).*

*[8] Fernandez M., "Mécanismes d'endommagement pilotant la durée de vie d'une barrière environnementale (EBC)", thèse de l'université de Bordeaux (2019).*

# Rôle de l'azote dans l'oxydation haute température du titane et ses alliages sous air

Virgil Optasanu[1], Luc Lavisse[1], Pascal Berger[2] Carmen Marco de Lucas[1], Armand Kanjer[1], Victor Pacorel[1], Tony Montesin[1]

*[1] ICB, UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne Franche Comté, 9 av. Alain Savary 21078 Dijon Cedex, France*
*[2] Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

Le titane et ses alliages présentent un intérêt croissant pour l'industrie, notamment aéronautique en raison de sa forte résistance spécifique et sa bonne résistance à la corrosion. Son utilisation à haute température est limitée par l'oxydation qui consomme le métal et par des phénomènes de diffusion anionique qui génèrent des épaisses couches de solution solide d'oxygène dans la matrice métallique qui se distingue par une forte dureté et un comportement fragile.

De nombreux travaux ont porte sur l'oxydation haute température du titane et de ses alliages dans l'air [1], [2]. Certains auteurs ont pointé le rôle de l'azote dans le mécanisme d'oxydation [2], [3], [4], [5].

L'étude des effets de traitements de surface comme le grenaillage et le choc laser nos ont permis de mettre en évidence leur effet bénéfique sur l'oxydation haute température [3]. Les investigations ont montré que la relative amélioration de la résistance à l'oxydation s'accompagne d'une insertion d'azote en plus grande quantité à l'interface oxyde/métal, ce qui participe probablement à la réduction de la vitesse d'oxydation et joue un rôle de couche d'adaptation mécanique entre l'oxyde et le métal.

Des quantifications d'azote utilisant l'analyse par faisceaux d'ions ont été entreprises pour révéler la cinétique de l'insertion d'azote ainsi que la distribution spatiale de cet élément. En utilisant un faisceau de deutérons accéléré à 1,9 MeV et l'analyse des réactions nucléaires qui ont lieu dans les échantillons nous avons pu localiser et quantifier l'azote sous la couche d'oxyde. Nous avons ainsi montré que la prise de masse en terme d'azote lors de l'oxydation est parabolique, ce qui suggère que des phénomènes de diffusion à travers la couche d'oxyde sont l'étape limitante de l'insertion d'azote. Nous avons montré que l'azote représente environ 3% de la prise de masse totale lors de l'oxydation à 650°C et environ 15% à 700°C.

Des études de marquage isotopique à deux étapes lors d'oxydations à 700°C sous air contenant les isotopes $^{14}N$ et/ou $^{15}N$ nous ont permis de révéler le mécanisme d'insertion d'azote.

Des comparaisons entre l'oxydation sous air et l'oxydation sous atmosphère 80% Ar – 20% $O_2$ sur du Ti pur et alliages de Ti montrent que l'azote a une influence complexe sur l'oxydation.

*Références*

*[1] P. Kofstad, "High-temperature oxidation of titanium," J. Common Met., vol. 12, no. 6, pp. 449–464 (1967)*

*[2] A. M. Chaze and C. Coddet, "The role of nitrogen in the oxidation behaviour of titanium and some binary alloys," J. Common Met., vol. 124, no. 1, pp. 73–84 (1986)*

*[3] L. Lavisse et al., "Tracking the role of nitrogen in the improvement of the high temperature oxidation resistance of titanium by mechanical treatments," Corros. Sci., vol. 197, p. 110080 (2022)*

*[4] C. Dupressoire et al., "The role of nitrogen in the oxidation behaviour of a Ti6242S alloy: a nanoscale investigation by atom probe tomography," Acta Mater., p. 117134 (2021)*

*[5] I. Abdallah, C. Dupressoire, L. Laffont, D. Monceau, and A. Vande Put, "STEM-EELS identification of TiOxNy, TiN, $Ti_2N$ and O, N dissolution in the Ti2642S alloy oxidized in synthetic air at 650 °C," Corros. Sci., vol. 153, pp. 191–199 (2019)*

# Revêtements de protection des alliages monocristallins contre l'oxydation et la corrosion haute température - Application aubages aéronautiques

Amar Saboundji[1]

[1] *Plateforme d'aubes de turbine avancée, Safran Tech, rue des Jeunes Bois, 78 772 Magny Les Hameaux, France*

Les aubages (distributeur et aube mobile) de la turbine haute pression à base de superalliage monocristallin sont fonctionnalisés par des revêtements β-NiAlPt et MCrAlY (où M = Ni et/ou Co), constituant des couches de liaison les plus répandues dans les systèmes matériaux actuellement en service. Ces dernières présentent l'avantage de développer, en fonctionnement, une couche d'alumine stable, adhérente et à croissance lente (Thermally Grown Oxide - TGO), qui lui permet d'assurer une excellente protection contre l'oxydation et la corrosion du système.

Ces revêtements assurent donc de multiples fonctions :

● utilisés seuls, ils assurent par la formation d'un oxyde protecteur (TGO) à haute température, la protection contre l'oxydation et la corrosion des superalliages sur lesquels ils sont appliqués ;

● utilisés avec un revêtement barrière thermique (ZrO2-4,5%molY2O3) EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition), ils assurent en plus de la protection, l'adaptation des coefficients de dilation thermique entre le superalliage et la barrière thermique. Un phénomène de corrosion par des dépôts d'oxydes de type CMAS (CaO-MgO-Al2O3-SiO2) est observé sur le système barrière thermique.

# POSTERS

# Évolution d'un système CMSX4 Plus/revêtement γ-γ' de diffusion en condition de cyclage thermique

Niama Radi[1,2], Sylvain Dépinoy[1], Isadora Rocha Ferreira[1], Fabrice Gaslain[1], Loïc Nazé[1], Amar Saboundji[2], Virginie Jaquet[2], Vincent Maurel[1]

[1] *Mines Paris, Université PSL, MAT - Centre des Matériaux, CNRS UMR7633, 91003 Evry, France*
[2] *Safran Tech, PFX, 171 Boulevard de Valmy, 92700 Colombes, France*

Résumé

L'augmentation de la température des gaz en entrée de turbine est aujourd'hui l'un des objectifs majeurs du secteur aéronautique, afin de réduire l'impact carbone des avions. Les aubes de turbine haute pression sont constituées d'un substrat superalliage base Ni monocristallin, revêtu d'une couche métallique aluminoformeuse et éventuellement d'une couche céramique permettant de limiter la température vue par le métal.

Cependant, ces systèmes connaissent une limitation en durée de vie, associée dans le cas des revêtements de diffusion de type (Ni,Pt)Al à une évolution drastique des microstructures pour des substrats riches en éléments réfractaires (alliages de 3ème génération ou plus), pour lesquels on observe la formation des zones de réaction secondaire SRZ sous la zone d'interdiffusion primaire (Figure 1). En effet, outre des processus de diffusion associés à des états hors d'équilibre, on observe, en l'absence de protection céramique, une ondulation de surface (« rumpling ») induite par les déformations de croissance dans la couche d'oxyde ainsi qu'à l'écrouissage cyclique de la sous-couche pour des conditions de cyclage thermique ou thermo-mécanique [1,2]. Ces mêmes forces motrices induisent l'écaillage de la barrière thermique en présence de la couche céramique pour les systèmes analogues revêtus par EB-PVD [3,4].

Afin de limiter ces instabilités et d'améliorer la compatibilité entre le superalliage et la sous-couche métallique, des revêtements constitués de phases γ et γ' ont été développés. Ces phases présentes dans le superalliage assurent une meilleure homogénéité chimique et un coefficient de dilatation plus proche du substrat. Bien que ces revêtements dits γ-γ' fassent l'objet de travaux de recherche depuis presque vingt ans, ceux-ci portent principalement sur le comportement en oxydation à haute température de ces revêtements, leur composition ainsi qu'à leur élaboration. Cependant, peu d'études s'intéressent à l'évolution microstructurale de ces revêtements [5]. Nous nous intéresserons ici à un système CMSX4+/revêtement γ-γ' de diffusion déposé par co-pulvérisation magnétron [6,7]. On cherche à déterminer l'évolution de sa microstructure dans des conditions proches de celles en fonctionnement.

Ce système a été exposé d'une part à des cycles thermiques « courts » de 5 min à 1100 °C, pour différents nombres de cycles, et d'autre part à des maintiens isothermes à des fins de comparaison. Dans un premier temps, afin de caractériser le système en surface, des analyses de Diffraction par Rayons X ont été effectuées. Les profils de composition chimique, depuis la surface du revêtement jusqu'au substrat, ont été déterminés par EDS. Une observation en coupe du système au MEB en électrons rétrodiffusés, suivie par une analyse EBSD, a également permis de caractériser la microstructure globale du système (morphologie des grains, épaisseur du revêtement, phases en présence, taille de grains, taux de pores).

Une évolution de la microstructure du système, notamment pendant les 1000 premiers cycles, a été constatée. Cette évolution apparait comme étant directement corrélée au profil de composition chimique du revêtement, et notamment par la diffusion en volume du platine qui se traduit par une

évolution considérable du paramètre de maille des phases γ et γ'. Cette évolution de la composition chimique induit également un changement de la microstructure du revêtement. En effet à l'état initial, le revêtement est constitué de 3 zones : une zone en surface avec des gros grains γ- γ' (environ 10µm de diamètre), une zone intermédiaire de petits grains γ-γ' et une zone d'interdiffusion avec des grains « allongés » de γ' (figure 2.a). La zone du revêtement est également délimitée par une zone dite « d'inversion de contraste » indiquant le front de diffusion du platine couplé à un appauvrissement local en aluminium. Après cyclage thermique, la microstructure du revêtement est déstabilisée : deux zones seulement sont observables, différentes de celles du revêtement initial. La première, située à l'interface avec l'oxyde, est constituée de grains γ, et la seconde consiste en de gros grains γ-γ' allongés dans la direction du monocristal (figure 2.b). Cette seconde zone apparait directement corrélée à la diffusion du platine, de plus en plus profonde dans le superalliage, alors que la teneur en aluminium évolue cependant très peu dans l'ensemble du revêtement. De nouveaux grains γ' faiblement désorientés par rapport au substrat sont également observés.

Afin de mettre en évidence la contribution des sollicitations thermo-mécaniques induites par le cyclage thermique, les échantillons sont comparés à un état vieilli isotherme de référence. Les résultats de cette comparaison ainsi que des comparaisons avec des éléments de la littérature seront discutés.

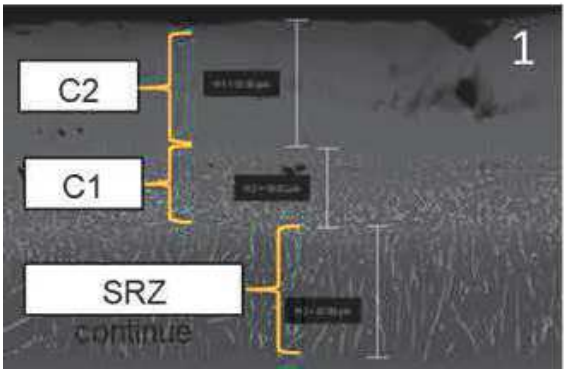



*Figure 1 : Microstructure de revêtement β-(Ni, Pt)Al sur CMSX-4 PLUS (Images MEB en coupe transverse, mode électrons rétrodiffusés) : État brut de dépôt*

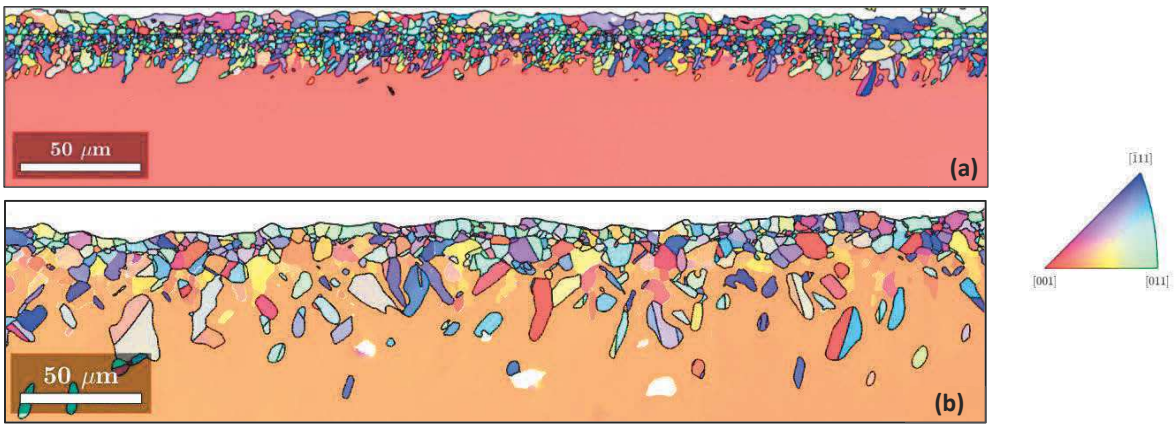



*Figure 2 : cartographie EBSD montrant la microstructure du revêtement a) à l'état initial b) après 2000 cycles*

*Références*

*[1] Tolpygo, V. K, et D. R Clarke. « Surface Rumpling of a (Ni, Pt)Al Bond Coat Induced by Cyclic Oxidation ». Acta Materialia 48, n° 13 (1 août 2000) : 328393.*
*[2] Sallot, Pierre. « Modélisation de la durée de vie d'un revêtement aluminoformeur en conditions de sollicitations thermo-mécaniques ». Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.*
*[3] Mahfouz, Lara « Modélisation de la durée de vie des barrières thermique en présence de gradients thermiques ». en préparation Thèse de doctorat, Université Paris sciences et lettres, 2022.*
*[4] Maurel, Vincent, Lara Mahfouz, Vincent Guipont, Basile Marchand, Fabrice Gaslain, Alain Koster, Anne Dennstedt, Marion Bartsch, et Florent Coudon. « Recent Progress in Local Characterization of Damage Evolution in Thermal Barrier Coating Under Thermal Cycling ». In Superalloys 2020, 813-23. The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer International Publishing, 2020.*
*[5] Haynes, J. A., B. A. Pint, Y. Zhang, et I. G. Wright. « The Effect of Pt Content on γ– γ ' NiPtAl Coatings ». Surface and Coatings Technology, 203, n° 5 (25 décembre 2008): 41316.*
*[6] Rocha Ferreira, Isadora « Évaluation compréhension et robustesse d'un nouveau système monocristallin : alliage troisième génération revêtu γ- γ' ». Rapport de Mastère spécialisé « Design des Matériaux et des Structures ». MINES ParisTech, 2020.*
*[7] Saboundji, A., V. Jaquet, L. Mataveli Suave, et J. Rame. « Development of a New Coating Compatible with Third-Generation Nickel-Based Superalloys and Thermal Barrier Coatings ». In Superalloys 2020, 804-12. The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer International Publishing, 2020.*

# Effet du fluage et de la compression hydrostatique sur l'interdiffusion dans les systèmes NiCr et NiSi

Camille Salsi[1,2], Daniel Monceau[2], Clara Desgranges[3], Thomas Gheno[1]

[1] *DMAS, ONERA, Université Paris Saclay, F-92322, Châtillon, France*

[2] *CIRIMAT, INPT-ENSIACET, 4 allée Émile Monso, F-31030, Toulouse, France*

[3] *Safran Tech, Rue des Jeunes Bois, Châteaufort, F-78772 Magny-Les-Hameaux, France*

Les matériaux utilisés à haute température sont optimisés pour leurs propriétés mécaniques, chimiques et physiques par l'intermédiaire de leur composition et de leur microstructure. Cependant, leur composition peut évoluer localement par diffusion, en raison de gradients de composition présents initialement ou apparaissant en service, suite à l'oxydation sélective notamment. De plus, ces matériaux sont typiquement soumis à des sollicitations thermomécaniques, susceptibles d'affecter leurs propriétés thermodynamiques et de diffusion. Il est donc souhaitable d'évaluer l'effet des contraintes sur la diffusion afin de prévoir le comportement en service des matériaux à haute température.

Dans ce travail, nous avons examiné l'effet de la déformation viscoplastique sur l'interdiffusion dans la phase fcc riche en nickel du binaire Ni-Cr. Des essais de fluage en compression uniaxiale ont été effectués sur des couples de diffusion entre 885 et 1000 °C, à des niveaux de contrainte entre 0 et 25 MPa. Une méthode d'identification inverse a été élaborée pour déterminer les coefficients d'interdiffusion à partir des profils de concentration en prenant en compte la déformation viscoplastique. Le système Ni-Cr a été choisi parce qu'il forme la base la plus élémentaire de nombreux alliages à base de nickel. En l'absence de durcissement par précipitation, la limite d'élasticité de ces alliages est relativement faible aux températures d'intérêt. Les niveaux de contrainte appliqués dans les essais de fluage sont relativement faibles, pour éviter des déformations excessives. Dans le but de distinguer les contributions de la viscoplasticité et de l'élasticité, des expériences de compression isostatique à chaud (CIC) ont été réalisées sur des couples Ni-Cr de même composition. L'absence de déformation plastique a permis d'utiliser des niveaux de contrainte plus élevés, jusqu'à 326 MPa. Du point de vue des propriétés de diffusion, le système Ni-Cr est particulier dans la mesure où les coefficients de diffusion intrinsèques de Cr et Ni ont une très faible dépendance à la composition [1]. Des essais de CIC ont également été réalisés sur des couples de diffusion dans le système Ni-Si, dans lequel les diffusivités ont une forte dépendance à la composition [1]. Cela permet d'examiner les éventuels effets de la contrainte hydrostatique sur la mobilité de chacun des deux éléments, qui affecteraient la dépendance en composition des coefficients d'interdiffusion mesurés.

Les résultats montrent une absence d'effet significatif du fluage, et une légère baisse des coefficients d'interdiffusion lorsque la contrainte de compression augmente dans les essais de CIC. La variation est inférieure à un facteur 2. Dans les conditions examinées, l'effet de la contrainte est donc plus faible que la dispersion usuelle entre valeurs de coefficients de diffusion mesurées dans différents laboratoires.

*Références*

*[1] Gheno, T., Szczepan, V., Salsi, C., Desgranges, C., and Monceau, D., "Simulation of diffusion with non-equilibrium vacancies, Kirkendall shift and porosity in multicomponent alloys", soumis à Computational Materials Science*

# Growth analysis of thermal CVD alumina films deposited on bonding layers

Maoxiang Zhu[1,2,3], Sofiane achache[1,2], Jean-François Pierson[3], Frédéric Sanchette[1,2]

*[1] LASMIS, Université de Technologie de Troyes, Antenne de Nogent, Pôle Technologique de Sud Champagne, 52800 Nogent, France*

*[2] Nogent International Centre for CVD Innovation (NICCI), LRC CEA-LASMIS, UTT, Antenne de Nogent, Pôle Technologique de Sud Champagne, 52800 Nogent, France*

*[3] Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, 54000 Nancy, France*

Thermal CVD $Al_2O_3$ coatings are widely used for machining applications, and have continuously been optimized with respect to the phase control, since the metastable κ-$Al_2O_3$ may transfer irreversibly to the stable α-$Al_2O_3$ during the deposition process as well as the metal cutting, provoking the volume contraction of approximately 8% [1,2]. Therefore, the present work aims at understanding the nucleation and growth of alumina films deposited on Ti(C,N)-based layers.

Firstly, the α-$Al_2O_3$ single-phased top layer is obtained with the deposition of an intermediate bonding layer consisting of $TiO_2$ rutile. The epitaxial growth of α-$Al_2O_3$ on rutile is observed, while the orientation relationships are found as: $(\bar{1}20)_{\alpha-Al_2O_3}//(10\bar{1})_{\mathrm{rutile}}$, $(003)_{\alpha-Al_2O_3}//(010)_{\mathrm{rutile}}$ and $[210]_{\alpha-Al_2O_3}//[101]_{\mathrm{rutile}}$. Furthermore, pure κ-$Al_2O_3$ is obtained, while the bonding layer composed of Ti(C,N) needle-shaped grains is deposited. The epitaxial growth of κ-$Al_2O_3$ on Ti(C,N) is evidenced, the orientation relationships can be expressed as: $(0\bar{1}3)_{\kappa-Al_2O_3}//(\bar{2}20)_{\mathrm{Ti(C,N)}}$, $(100)_{\kappa-Al_2O_3}//(\bar{1}\bar{1}1)_{\mathrm{Ti(C,N)}}$ and $[031]_{\kappa-Al_2O_3}//[112]_{\mathrm{Ti(C,N)}}$. Since the processing parameters of alumina depositions are always the same, it is clearly demonstrated that it is possible to control accurately the nucleation of certain polymorphs with the deposition of specific intermediate bonding layers [3].

*Références*

*[1] S. Vuorinen, L. Karlsson., Phase transformation in chemically vapour-deposited κ-alumina, Thin Solid Films, 214, 132-143 (1992).*

*[2] M. Halvarsson, H. Nordén, S. Vuorinen., Microstructural investigation of CVD α-$Al_2O_3$/κ-$Al_2O_3$ multilayers coatings., Surf. Coat. Technol., 61, 177-181 (1993).*

*[3] M. Zhu, S. Achache, M. Emo, A.B. Ramírez, J.F.Pierson and F. Sanchette., Influence of the nucleation surface on the growth of epitaxial $Al_2O_3$ thermal CVD films deposited on cemented carbides., Mater. Des. 216, 110601 (2022).*