

MATERIAUX POUR L'INGENIEUR : EXAMEN 2012-2013 (ENONCE) :

QUELQUES PROPRIETES DES POLYMERES ; REVETEMENT INTERMETALLIQUE D'AUBES DE TURBOMACHINES

N. BILLON, A.-F. GOURGUES-LORENZON

Durée : 2h45.

Tous documents en format papier, la calculatrice et le double décimètre sont autorisés.

Il est demandé de justifier chaque réponse, selon les cas, par un argument qualitatif ou par un calcul simple. Les valeurs numériques seront considérées avec grande attention, en particulier les ordres de grandeur. Les exercices sont indépendants.

Ce sujet comporte 9 pages. Les questions sont en *italiques*.

EXERCICE 1 : REGLAGE DE LA DENSITE D'UN POLYMERE

On imagine que nous devons contrôler la masse volumique d'une matière plastique par exemple parce que nous envisageons un tri par flottaison lors du recyclage. Le polymère de base est semi-cristallin et la matière plastique arrive en décharge avec des densités initiales variables. Ces dernières ne sont pas forcément optimales compte tenu des procédés de tri et on envisage un traitement pour ajuster la densité du matériau.

1.1 Pourquoi la densité du matériau peut-elle être variable ?

De fait ce matériau n'est jamais formulé ou très peu, c'est-à-dire qu'il n'est pas vendu mélangé à d'autres substances ou renforcé par des charges minérales. Sa densité est donc celle du polymère qui est un PET. Une maille cristalline du polymère est décrite sur la Figure 1.

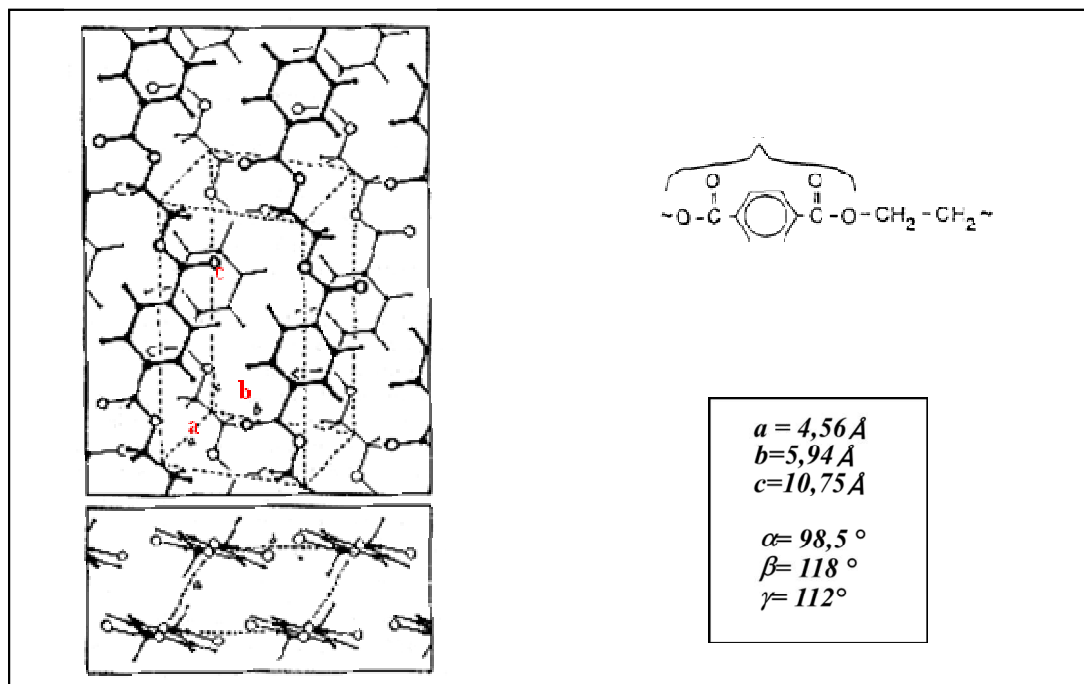


Figure 1 : Maille cristalline proposée pour le PET avec ses paramètres (vue en perspective en haut, vue de dessus en bas) ; motif monomère du polymère.

1.2 Le système est-il orthorhombique ? Argumentez votre réponse le plus précisément possible.

La Figure 2 donne schématiquement l'évolution du volume spécifique de ce matériau avec la température dans le cas où sa microstructure est stable entre T_0 et T_2 , c'est-à-dire qu'entre T_0 et T_2 le matériau n'est le siège d'aucune transformation de phase.

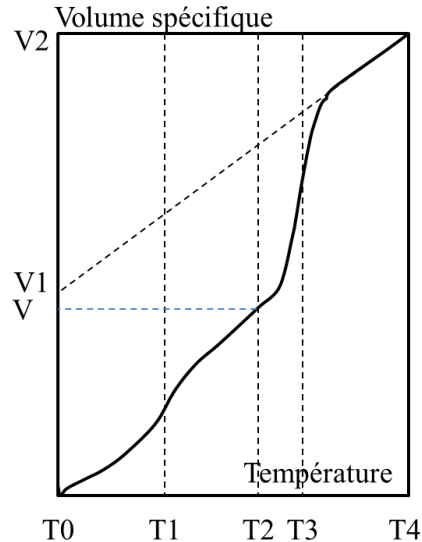


Figure 2 : Evolution schématique du volume spécifique en fonction de la température.

1.3 Que sont les températures T_1 et T_3 ?

Une analyse calorimétrique permet d'estimer le taux de cristallinité en masse du matériau à la température T_2 . On appellera ce taux de cristallinité X_c .

1.4 Ecrire l'expression de X_c à la température T_2 en fonction de V_1 , V_2 , (T_0 à T_4) et des données cristallographiques de la Figure 1. On donne la formule du volume de la maille :

$$V_{\text{maille}} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

On supposera que les paramètres de maille donnés sur la Figure 1 sont valables pour la température T_2 .

1.5 Donner le taux de cristallinité en masse du polymère à la température T_0 .

Admettons que le procédé de tri prend place à la température T_0 et que dans ces conditions la masse volumique n'est pas optimale. Il faut donc envisager un traitement pour ramener cette grandeur à une valeur acceptable, afin de rendre le matériau recyclable par cette méthode de tri.

1.6 - Quel traitement peut-on imaginer si la masse volumique à T_0 n'est pas suffisante ?

- Que peut-on faire si la masse volumique à T_0 est trop élevée ?

Il arrive que le matériau soit initialement totalement amorphe. Un traitement thermique permet alors de faire apparaître une cristallisation sphérolitique.

1.7 Exprimer le temps nécessaire pour atteindre X_c si les sphérolites, tous identiques et de morphologie constante, apparaissent tous instantanément et croissent à une vitesse radiale G constante.

1.8 Le calcul de la question précédente est-il valable tout le temps ?

EXERCICE 2 : RHEOLOGIE D'UN POLYMERE AMORPHE LINEAIRE

On s'intéresse au comportement mécanique d'un autre polymère amorphe linéaire. On discutera d'abord les résultats expérimentaux de la Figure 3. Ils sont la combinaison d'essais DMA et de rhéologie oscillatoire en cisaillement pour des pulsations de 0.1, 10 et 100 rad/s.

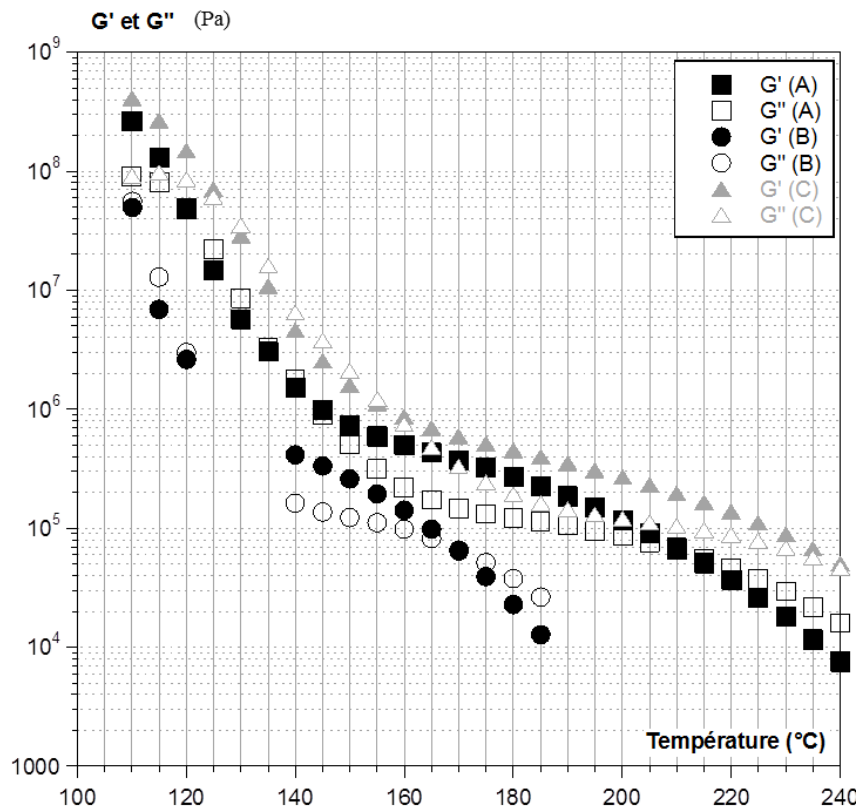


Figure 3 : Module élastique et module de perte en fonction de la température, mesurés en cisaillement pour différentes pulsations.

2.1 A quelles pulsations correspondent respectivement les essais référencés A, B et C ?

2.2 Pour chacune des trois pulsations, dans quel « état » (vitreux, fluide, caoutchoutique...) se trouve ce matériau à 110°C, 130°C, 180°C et 230°C ?

2.3 Que peut-on craindre pour une structure faite avec ce matériau et soumise à une charge mécanique constante à 99,6°C ?

EXERCICE 3 : CARACTERISATION D'UN POLYMERE EN TRACTION

Lors d'essais de traction sur un polymère on utilise deux formes d'éprouvettes plates d'épaisseur 3 mm (Figure 4a). On mesure les contraintes et déformations axiales moyennes dans les sections les plus étroites.

Dans un premier temps on utilise deux éprouvettes de type 1 injectées de manières différentes et on obtient (à 23°C et pour $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) les résultats donnés sur la Figure 4b.

3.1 En vous appuyant sur les variations de modules de traction présentées sur la Figure 5a, imaginez deux différences microstructurales possibles entre les deux conditions de mise en œuvre.

3.2 Une des deux différences est plus vraisemblable. Laquelle et pourquoi ?

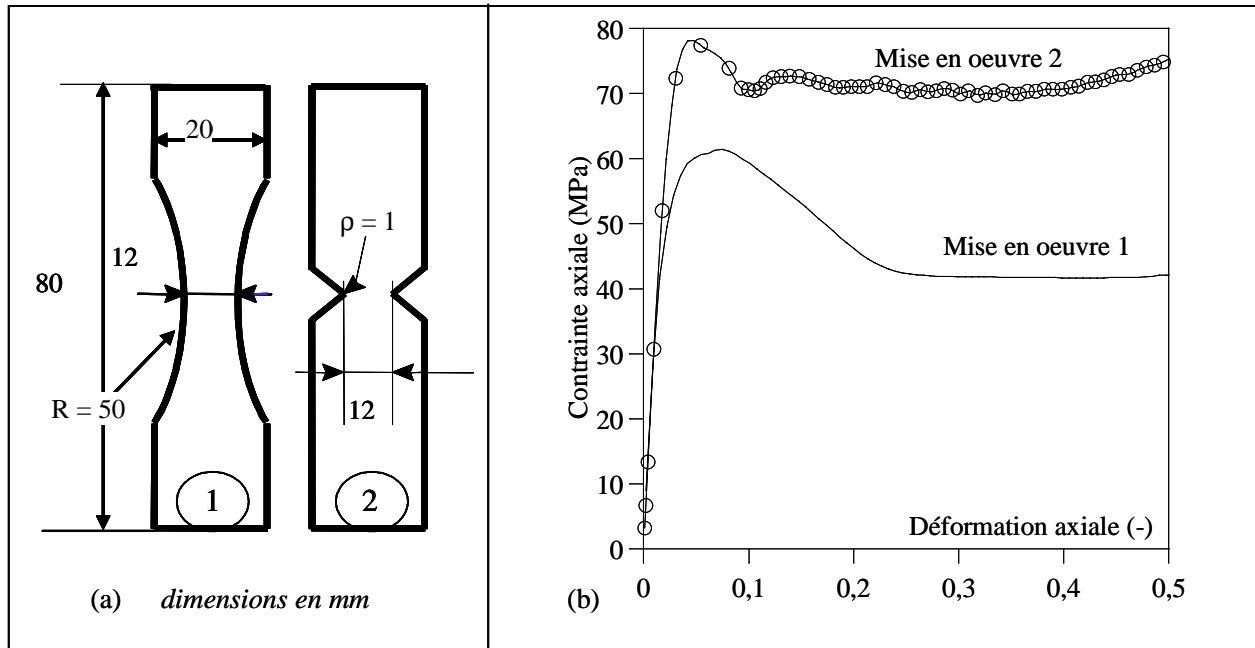


Figure 4 : (a) Géométrie des éprouvettes de traction ; (b) Courbes de traction obtenues avec l'éprouvette 1 de la figure (a), pour deux conditions de mise en œuvre.

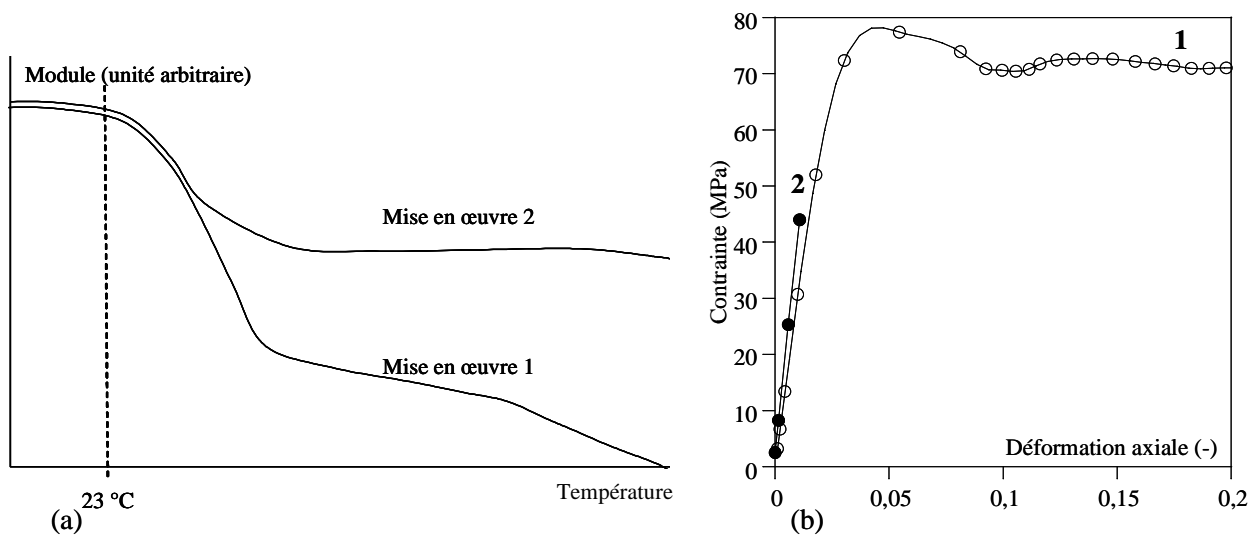


Figure 5 : (a) Modules d'élasticité en fonction de la température. (b) Courbes de traction : (1) avec la géométrie 1 de la figure 4a ; (2) avec la géométrie 2 de la figure 4a.

3.3 Expliquez (en justifiant la réponse) les résultats de la figure 5b dans le cas où les éprouvettes sont, l'une de géométrie 1 et l'autre de géométrie 2, mais prélevées sur une même plaque (mise en œuvre 2) et testées à la même température (23°C) avec une vitesse de déformation contrôlée à $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

3.4 Si les deux courbes avaient été obtenues avec une éprouvette de géométrie 1 et pour la même condition de mise en œuvre, mais si les conditions d'essais étaient inconnues, citez deux raisons qui auraient pu être invoquées pour expliquer les différences entre la courbe 1 et la courbe 2.

EXERCICE 4 : MICROSTRUCTURE ET TENUE EN SERVICE DE LA SOUS-COUCHE DES BARRIERES THERMIQUES D'AUBES DE TURBINES AERONAUTIQUES

Cet exercice s'appuie sur la thèse de doctorat de Pierre Sallot, soutenue à l'Ecole des Mines de Paris en 2012, avec le soutien de Safran (Snecma Moteurs).

Les turboréacteurs aéronautiques sont conçus pour délivrer une poussée maximale pour une masse minimale. Pour ce faire, on optimise le rendement thermodynamique en maximisant la température de la source chaude, donc des gaz de combustion en entrée de turbine. Celle-ci s'élève actuellement à plus de 1500°C. Elle est supérieure à la température de fusion des matériaux constitutifs des aubes de turbine (autour de 1400°C). Les aubes sont donc protégées de la chaleur par un système complexe de circulation de gaz « froids » (environ 600°C) ainsi que par une couche céramique, la barrière thermique, essentiellement composée de zircon. Cette barrière ne protège cependant pas les aubes métalliques de l'oxydation car elle ne constitue pas une barrière de diffusion vis-à-vis des gaz.

Dans cet exercice on considérera une température maximale de 1100°C, typique de celle rencontrée sous la couche de zircon. L'aube elle-même est un superalliage à base de nickel, monocristallin : l'aube de la Figure 6 est composée d'un unique cristal. Elle est conçue pour résister particulièrement au fluage.



Figure 6: Aube de turbine monocristalline, avant application du revêtement protecteur (sous-couche et couche de zircon) (d'après un document Snecma Moteurs).

4.1 Fonctions et propriétés attendues de la sous-couche

4.1.a En raisonnant sur les conditions de fonctionnement du moteur, quelles difficultés rencontrerait-on en service si la couche de zircon était directement accrochée sur l'aube ?

4.1.b Quelles sont alors les fonctions demandées à la sous-couche ?

4.1.c Quelles sont les principales sollicitations subies par la sous-couche au cours de la vie du moteur ?

4.2 Phases en présence

Une des sous-couches développées pour cette application est un alliage de nickel, aluminium et platine, dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 1. Le platine est en solution solide et on ne considérera pour cette question que les éléments nickel et aluminium. L'alliage NiAl présente deux structures cristallines possibles : à haute température, une structure B2 (Figure 7a) et à plus basse température une structure L1₀ (Figure 7b).

- 4.2.a Dans quel système chacune de ces deux phases cristallise-t-elle ?
- 4.2.b Combien chacune des mailles contient-elle d'atomes en propre ?
- 4.2.c Indiquer une cause possible du fait que la température d'équilibre cristal/liquide de NiAl (1638°C) est plus élevée que celles du nickel pur (1455°C) et de l'aluminium pur (660°C).

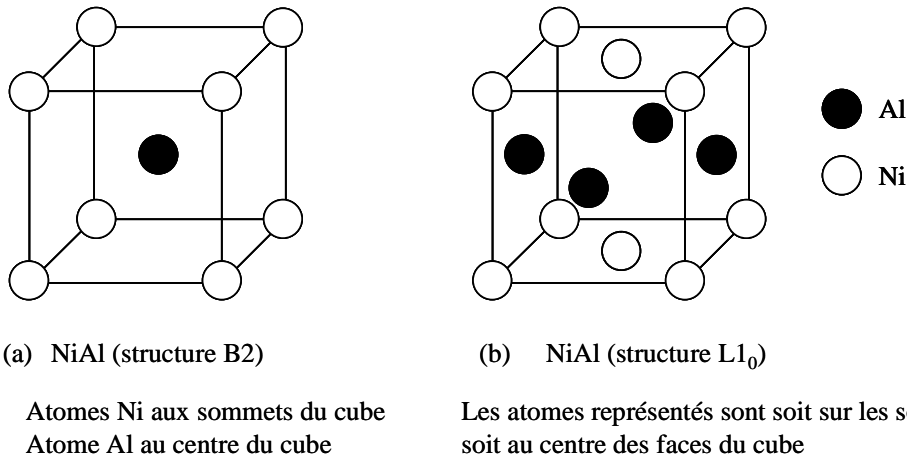


Figure 7 : Structures cristallines possibles de NiAl. (a) Structure rencontrée à haute température et (b) structure rencontrée à basse température.

4.3. Transformations métallurgiques au cours d'un cycle thermique

La Figure 8 représente la déformation, en fonction de la température, de l'alliage en question au cours d'un cycle thermique (chauffage puis refroidissement). Aucune contrainte n'est appliquée ici.

- 4.3.a A quel phénomène physique correspondent les parties A et B de cette courbe ? Par quel coefficient caractérise-t-on ce phénomène ? En calculer les valeurs correspondant à chacune des parties A et B.
- 4.3.b Quelle est l'origine physique des ruptures de pente (parties C et D ?) Comment peut-on les caractériser quantitativement ?
- 4.3.c Quelles sont les conséquences possibles de ces différents phénomènes sur l'ensemble « aube + sous-couche + couche de zircon ? »

TABLEAU 1 : COMPOSITION CHIMIQUE TYPIQUE DE L'ALLIAGE DE L'AUBE ET DE LA SOUS-COUCHE NICKEL-ALUMINIUM-PLATINE (PRINCIPAUX ELEMENTS CHIMIQUES)

Elément chimique	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti
AM1 (aube)	(base)	5,1 à 5,5	(0)	7 à 8	6 à 7	1,8 à 2,2	5 à 6	7,5 à 8,5	1,0 à 1,4
Sous-couche	39,9	35,8	12,6	4,5	3,4	(0)	(0)	0,3	0,7

AM1 : pourcentages en masse ; sous-couche : pourcentages atomiques

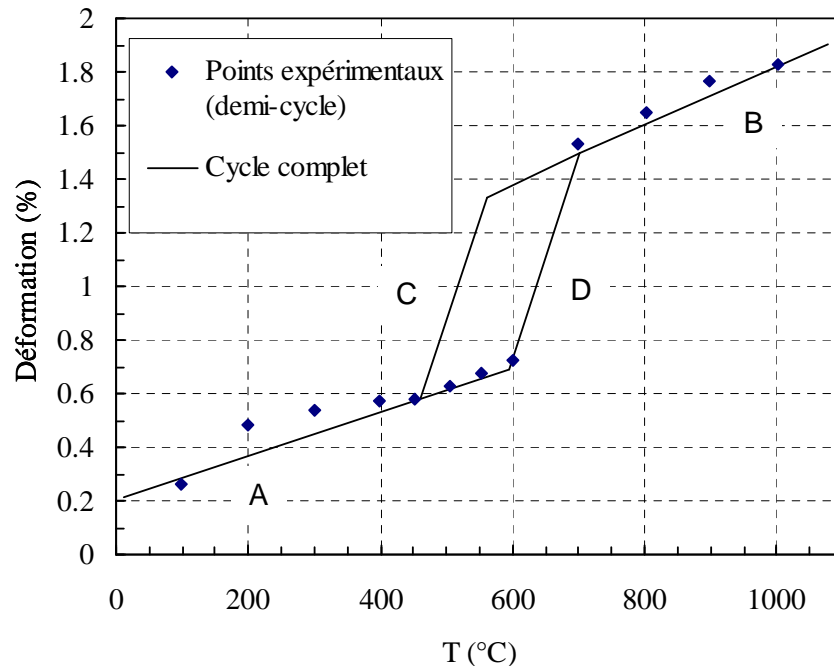


Figure 8 : Déformation d'un alliage NiAl (composition typique d'une sous-couche NiAlPt) au cours d'un cycle thermique, sans chargement mécanique appliqué. D'après Chen et coll. (voir Références bibliographiques).

4.4 Microstructure initiale de la sous-couche

La sous-couche est déposée par une succession de procédés faisant intervenir *in fine* un nettoyage de la surface par sablage (projection de fins grains de corindon) puis un dépôt riche en aluminium et un traitement thermique final à 1100°C. Quelques particules de corindon marquent la surface initiale de l'aube avant le dépôt riche en aluminium. Cet état sera considéré par la suite comme « brut de fabrication ». La microstructure de la sous-couche (vue en coupe) est illustrée sur la Figure 9.

4.4.a Par quelle technique ce type d'image peut-il être obtenu d'une manière simple ?

4.4.b On appelle (à proprement parler) « sous-couche » la partie située à l'extérieur de la ligne dessinée par les grains de corindon résiduels. Décrire sa microstructure.

4.4.c Entre cette sous-couche et l'alliage de l'aube s'est formée une zone supplémentaire, dite « IDZ ». Quelle peut être l'origine de cette IDZ ?

4.4.d En raisonnant uniquement sur les éléments Ni et Al, formuler une hypothèse expliquant pourquoi l'IDZ est essentiellement située entre les particules de corindon et l'aube métallique.

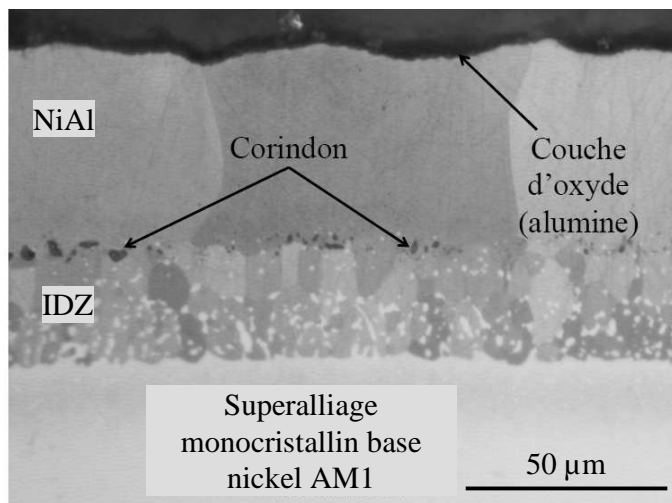


Figure 9 : Microstructure de la sous-couche juste après fabrication. Il s'agit d'une vue en coupe, avec l'aube en bas de l'image et la surface extérieure en haut de l'image.

4.5 Vieillessement métallurgique en service

La Figure 10 illustre la microstructure d'une sous-couche après 100 cycles entre 100 et 1150°C, avec 1h de maintien à 1150°C pendant chaque cycle. Avec la technique d'observation utilisée, une zone est d'autant plus claire que son numéro atomique moyen est localement élevé.

L'alliage AM1 est biphasé : il contient une solution solide de structure cubique à faces centrées (notée γ), qu'on assimilera ici à du nickel pur et une phase γ' (assimilée ici à Ni_3Al) de structure cubique. Au contact des gaz chauds, ces deux phases forment un oxyde riche en nickel, qui n'est pas protecteur, alors que l'alumine formée par NiAl est protectrice. On ne considérera pas d'autre phase que celles de composition Ni, NiAl et Ni_3Al .

- 4.5.a A quelle condition peut-on dire (bien que ce soit un abus de langage) que l'aube est monocristalline alors qu'elle contient deux phases ?
- 4.5.b Quelle est l'identité de la phase blanche (repérée par « P » sur la Figure 10) présente dans la sous-couche après vieillissement ?
- 4.5.c Où cette phase blanche est-elle située par rapport à la microstructure de la sous-couche ? Pourquoi ?

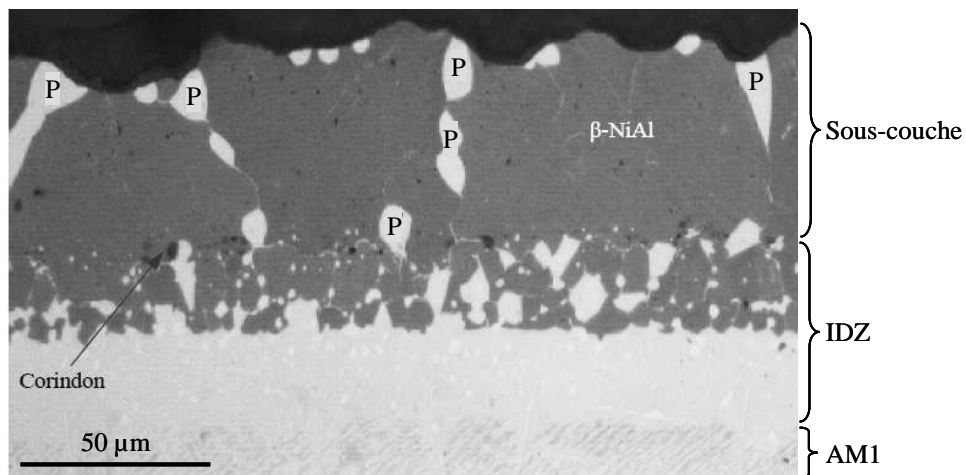


Figure 10 : Microstructure du substrat et de la sous-couche après 100 cycles (pour chaque cycle : chauffage jusqu'à 1150°C, maintien pendant 1h à 1150°C, refroidissement jusqu'à 100°C.) Les grains de corindon sont les petites particules noires dont l'une est repérée par une flèche.

4.6 Microstructure et évolution de l'IDZ

La Figure 11 présente les résultats d'une analyse chimique des principaux éléments, le long d'un profil représenté par les flèches.

- 4.6.a Pour chacun des deux profils, citer, en suivant la flèche, les différentes phases rencontrées.
- 4.6.b Quelle est la modification de composition chimique (de la sous-couche) qui a pu induire la précipitation de la phase blanche (« P ») dans cette sous-couche ? Citer deux origines possibles de ce changement de composition chimique.
- 4.6.c Quelles sont les conséquences possibles de la formation de cette phase blanche dans la sous-couche ? Sont-elles néfastes pour la tenue en service ?

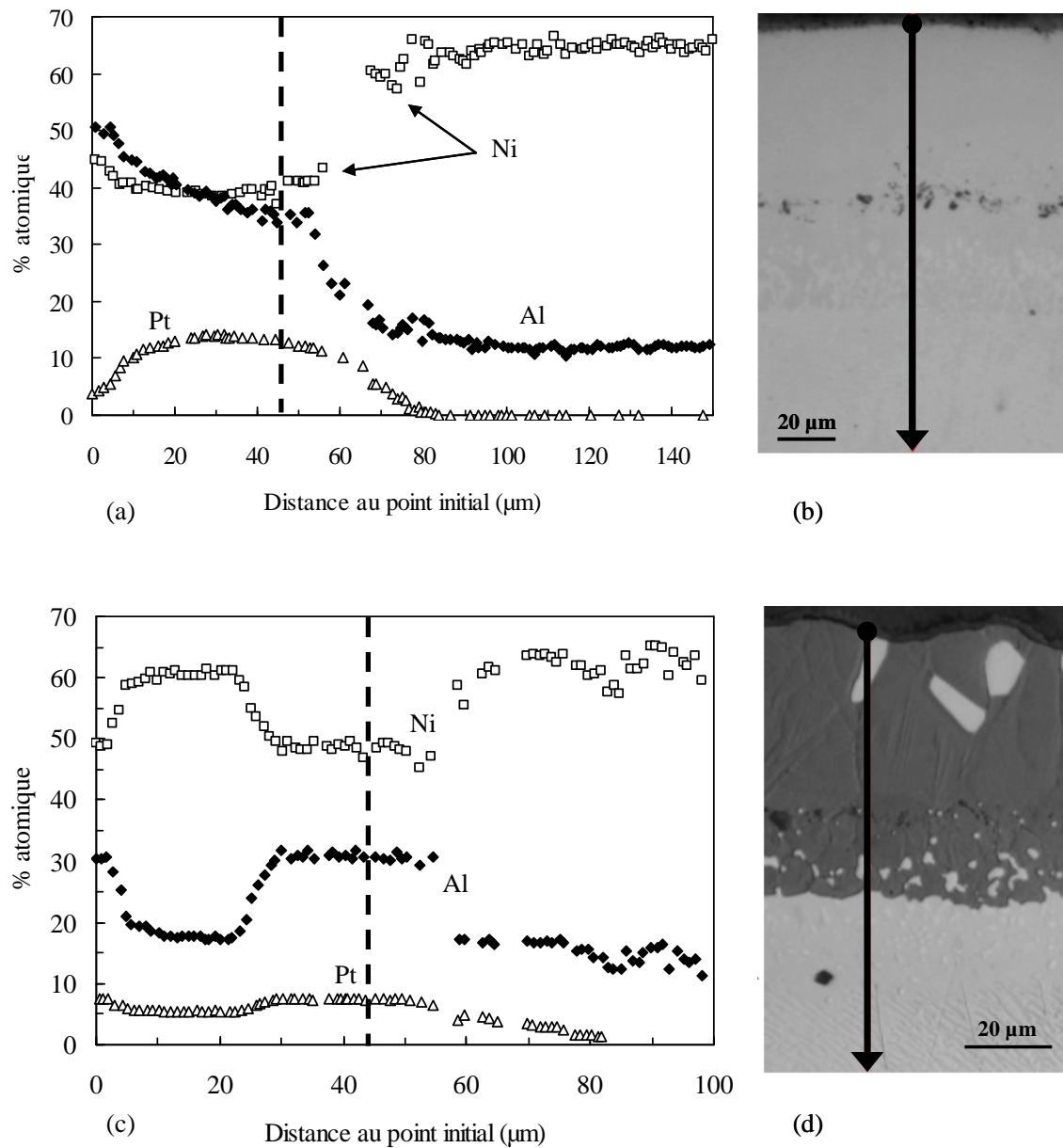


Figure 11 : Profils de concentration chimique, mesurés sur coupes (a) d'une sous-couche brute de fabrication et (b) d'une sous-couche ayant subi 100 cycles entre 100 et 1150°C (avec maintien d'une heure à 1150°C). La ligne verticale (tirets) marque l'emplacement des particules de corindon.

MATERIAUX POUR L'INGENIEUR : EXAMEN 2012-2013 (CORRIGE) :
QUELQUES PROPRIETES DES POLYMERES ; REVETEMENT
INTERMETALLIQUE D'AUBES DE TURBOMACHINES

N. BILLON, A.-F. GOURGUES-LORENZON

Les notes en *italiques* correspondent à des informations complémentaires pour le lecteur, qui n'étaient pas demandées par l'énoncé.

EXERCICE 1 : REGLAGE DE LA DENSITE D'UN POLYMERE

1.1 Le polymère a pu être utilisé soit formulé avec des additifs soit chargé avec des renforts (charges minérales ou fibres). De plus, même si le matériau est peu formulé, sa densité variera avec son taux de cristallinité, lui-même fonction des conditions de mise en œuvre et d'utilisation thermomécanique. *La densité n'est pas uniquement conditionnée par la masse molaire. En particulier, la densité de la phase cristalline n'est pas la même que celle de la phase amorphe.*

1.2 Qu'une structure appartienne au système orthorhombique implique qu'il soit possible de définir une maille du réseau de cette structure qui possède la géométrie d'un parallélépipède rectangle (a, b et c éventuellement différents, α , β et γ tous égaux à 90° .)

Attention, la réciproque n'est pas vraie : ce n'est parce que l'on peut définir une maille du réseau d'une structure qui possède la géométrie d'un parallélépipède rectangle que la structure appartient au système orthorhombique

Par contre, la contraposée est obligatoirement vraie : on ne peut pas définir une maille du réseau de cette structure qui possède la géométrie d'un parallélépipède rectangle, donc la structure n'appartient pas au système orthorhombique.

En effet d'après les schémas de la Figure 1 et les valeurs des paramètres angulaires de la maille simple qui a été dessinée sur ces schémas et qui met en évidence la périodicité de la structure dans trois directions de l'espace, il ne semble pas possible de trouver une autre maille (même multiple - double ou quadruple -) basée sur trois directions orthogonales. *(Trouver de telles directions revient d'ailleurs à trouver des directions d'axes de symétrie d'ordre 2 ou de normales à des miroirs, mais c'est plus facile de chercher une maille trirectangle que de chercher des éléments de symétrie.)* La structure du PET ne peut pas être orthorhombique.

Une réponse acceptable mais non totalement évidente à affirmer d'emblée est que la structure ne présente pas trois éléments de symétrie d'ordre 2 d'axes ou de normales (pour les miroirs) orthogonaux.

1.3 T_1 peut être la transition vitreuse et T_3 la température de fusion du matériau.

1.4 De la courbe de variation du volume spécifique (Figure 2 de l'énoncé), on tire le volume spécifique de l'échantillon à T_2 , noté V . Le volume spécifique, V_a , de la phase amorphe à T_2 est obtenu par extrapolation de la courbe de variation du volume spécifique à l'état fondu, dont les coefficients sont déduits de V_1 et V_2 :

$$V_a = \frac{T_2 - T_0}{T_4 - T_0} (V_2 - V_1) + V_1 \quad [1]$$

Le volume spécifique du cristal, V_c , est déduit de la maille et du motif. On remarque que la maille de la Figure 1 contient 4 unités monomères, chacune contenant 10 atomes de carbone, 8 atomes d'hydrogène (dont 4 sur le noyau aromatique) et 4 atomes d'oxygène. La masse d'une maille, M_{maille} est donc de :

$$M_{\text{maille}} = \frac{10 \times 12 + 8 \times 1 + 4 \times 16 = 120 + 8 + 64}{6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{192}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,19 \cdot 10^{-22} \text{ g.} \quad [2]$$

Le volume d'une maille peut être calculé en tenant compte des angles α , β et γ :

$$V_{\text{maille}} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} = 2,19 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3. \quad [3]$$

En prenant l'hypothèse $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ on aurait trouvé : $V_{maille} = abc = 2,91 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ soit une erreur d'environ 40% sur le volume de la maille donc sur la densité du cristal.

La densité et le volume spécifiques du cristal s'obtiennent à partir de M_{maille} et V_{maille} :

$$\rho = \frac{M_{maille}}{V_{maille}} = 1,46 \text{ g/cm}^3 \text{ et } V_c = \frac{V_{maille}}{M_{maille}} = 0,69 \text{ cm}^3/\text{g}. \quad [4]$$

On se souvient alors que

$$X_c = \frac{V - V_a}{V_c - V_a}, \text{ ce qui donne le résultat cherché.} \quad [5]$$

1.5 S'il n'y a pas de transformation de phase le taux de cristallinité en masse ne varie pas. Il vaut donc toujours X_c .

1.6 Un traitement thermique au dessus de T_g (soit $T1$) mais en dessous de la fusion (soit $T3$) devrait permettre d'augmenter le taux de cristallinité et donc d'augmenter la masse volumique.

Pour faire baisser la masse volumique il faut fondre le matériau (au-dessus de $T3$) puis le faire cristalliser dans des conditions telles que le taux de cristallinité soit plus faible. On peut imaginer une cristallisation sous trempe (refroidissement rapide.)

1.7 Si les sphérolites sont tous identiques on peut définir X_{sp} le taux de cristallinité du sphérolite. On peut calculer la fraction volumique de sphérolites, α , avec le modèle d'Avrami. Dans le cas de la germination instantanée (comme mentionné dans l'énoncé), si on se souvient que les sphérolites en cours de croissance sont des sphères :

$$\alpha = 1 - \exp\left(-N \frac{4}{3} \pi G^3 t^3\right) \quad [6]$$

où t est le temps et N la densité de germes. Le temps recherché obéit à :

$$X_c = \left(1 - \exp\left(-N \frac{4}{3} \pi G^3 t^3\right)\right) X_{sp} \quad [7]$$

En inversant la relation on obtient :

$$t = \left(\frac{3 \ln\left(1 - \frac{X_c}{X_{sp}}\right)}{4\pi N G^3} \right)^{1/3} \quad [8]$$

1.8 Lorsque α est égal à 1, l'ensemble du volume est occupé par les sphérolites. Dès lors le taux de cristallinité ne peut plus augmenter que via une augmentation de X_{sp} et la loi d'Avrami ne s'applique plus.

EXERCICE 2 : RHEOLOGIE D'UN POLYMERE AMORPHE LINEAIRE

2.1 C : 100rad/s ; A : 10 rad/s ; B : 0.1 rad/s. L'essai plus rapide conduit au comportement le plus rigide.

2.2 A 110 °C le matériau est très proche de son état vitreux à 100 rad/s. Il est plutôt viscoélastique pour les deux autres fréquences.

A 130 °C le matériau est presque caoutchoutique pour la pulsation la plus basse. Il est viscoélastique pour les deux autres.

A 180 °C le matériau est fluide à 0.1 rad/s ($G'' > G'$) ; il est caoutchoutique pour les deux autres fréquences.

A 230 °C le polymère est encore caoutchoutique à 100 rad/s ; il est fluide dans les deux autres cas.

2.3 Aussi près de la transition vitreuse le risque de fluage est grand. *On ne peut en revanche pas dire que le matériau est vitreux : il est viscoélastique à 0,1 rad/s.*

EXERCICE 3 : CARACTERISATION D'UN POLYMER EN TRACTION

3.1 La différence de module au plateau caoutchoutique laisse imaginer que la mise en œuvre 2 a conduit soit à une réticulation soit à une cristallisation. En effet le plateau est « plus long » et « plus haut ».

3.2 La décroissance du module à haute température laisse imaginer que le matériau entre peut être dans sa zone de fusion. Un polymère réticulé ne verrait pas son module décroître. On ne peut toutefois pas complètement éliminer la possibilité d'une dégradation thermique.

3.3 L'entaille provoque une concentration de contrainte qui augmente le risque de rupture. De plus, cette entaille transforme le chargement uniaxial en un chargement triaxial généralement plus dangereux pour les polymères. L'éprouvette entaillée apparaît donc plus fragile. La petite différence apparente de module est à relier à une probable hétérogénéité des contraintes dans la section.

3.4 De telles différences de comportement peuvent apparaître lors d'essais à des températures différentes (courbe 2 obtenue à une température plus basse que la courbe 1) ou sous des vitesses de sollicitation différentes (courbe 2 obtenue sous une vitesse plus élevée que la courbe 1.)

EXERCICE 4 : MICROSTRUCTURE ET TENUE EN SERVICE DE LA SOUS-COUCHE DES BARRIERES THERMIQUES D'AUBES DE TURBINES AERONAUTIQUES

4.1 Fonctions et propriétés attendues de la sous-couche

4.1.a L'énoncé précise que la couche de zircone ne protège pas l'aube de l'oxydation. Il n'est pas certain que cette aube résiste à l'oxydation par les gaz chauds.

L'utilisation d'un moteur étant intermittente, l'aube subit des cycles thermiques importants. Les coefficients de dilatation thermique de l'aube et de la zircone peuvent être différents, entraînant des différences de déformation thermique (et donc des contraintes associées) lors des cycles marche-arrêt. Ces contraintes peuvent s'ajouter voire se coupler aux phénomènes de corrosion déjà évoqués.

Enfin, l'énoncé ne précise pas si la zircone est facile ou non à accrocher au métal. Une fonction supplémentaire de la sous-couche peut être de faciliter l'adhésion entre la zircone et le superalliage.

4.1.b Une des fonctions de la sous-couche pourrait être de protéger le substrat de la corrosion. La sous-couche pourrait permettre de réduire les contraintes induites par le cycle thermique, soit par un coefficient de dilatation thermique intermédiaire entre celui de l'aube et celui de la zircone, soit en accommodant les incompatibilités de déformation thermique par une déformation (visco)plastique. Enfin elle pourrait faciliter l'accrochage entre zircone et substrat métallique (aube). *Une autre fonction est de limiter les réactions chimiques (en limitant l'interdiffusion) entre le revêtement céramique et le substrat métallique.*

4.1.c D'après les questions précédentes, la sous-couche subit un environnement chimique sévère (oxydation et corrosion à hautes températures) ainsi que de la fatigue d'origine thermique. La force centrifuge génère des chargements parallèles à l'axe de l'aube qui peuvent être très importants.

De fait, au-dessus de 900°C l'aube subit des gaz chauds oxydants, en-dessous de cette température elle subit un environnement corrosif. Les cycles thermiques n'entraînent pas seulement des contraintes entre zircone, sous-couche et aube métallique. Comme on le verra dans la suite de l'énoncé, des contraintes internes, à plus faible échelle mais très intenses, sont également développées au cours des transformations de phase.

4.2 Phases en présence

4.2.a La légende de la figure précisait que les édifices présentés étaient de géométrie cubique. B2 appartient au système cubique, avec un mode de réseau cubique primitif (et non cubique centré : tous les sites ne

sont pas équivalents puisqu'on a précisé quel atome occupait quel site). $L1_0$ possède un axe 4 (vertical) mais pas de symétrie cubique (elle ne possède pas d'axe ternaire et *a fortiori* pas les quatre axes ternaires du système cubique). Cette structure appartient donc au système quadratique (tétraogonal).

- 4.2.b La maille de la structure B2 contient en propre un atome Ni et un atome Al. Celle de la structure $L1_0$ contient en propre deux atomes Ni et deux atomes Al. *On retrouve bien la stœchiométrie de NiAl.*
- 4.2.c Si la température de fusion de NiAl est particulièrement élevée, cela indique une grande stabilité du cristal, *comme dans nombre d'intermétalliques pouvant présenter une structure ordonnée.* La raison en est sans doute une enthalpie de liaison très négative entre Ni et Al (liaison forte).

4.3. Transformations métallurgiques au cours d'un cycle thermique

4.3.a Les parties A et B correspondent chacune à une dilatation thermique (lors du chauffage) et à une contraction thermique (lors du refroidissement). *Inutile de parler ici de déformation mécanique : aucun chargement mécanique n'est appliqué, d'après la légende de la Figure 8.* On caractérise ce phénomène par un coefficient de dilatation thermique (pente des courbes, ici assimilées à des droites.) Pour en calculer les valeurs on relève deux points sur chacune des courbes. Pour la partie A on peut retenir les points (0°C ; 0,2%) et (1000°C ; 1,01%) d'où un coefficient de dilatation thermique de $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pour la partie B on peut retenir les points (0°C ; 0,72%) et (1000°C ; 1,82%), d'où un coefficient de dilatation thermique de $11,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

4.3.b On a vu que NiAl présentait deux structures cristallines possibles. Il peut s'agir d'une transformation de phase, de B2 vers $L1_0$ dans un sens et de $L1_0$ vers B2 dans l'autre sens. *D'après la question précédente, chacune des phases aurait son propre coefficient de dilatation thermique, ce qui est vrai.* Chacune de ces transformations a sans doute lieu au-delà de la température d'équilibre, sous une force motrice (thermodynamique) capable de vaincre la barrière énergétique liée à l'apparition d'un germe stable. La partie D correspond donc au chauffage (transformation au-dessus de la température d'équilibre) et la partie C au refroidissement (transformation au-dessous de la température d'équilibre.)

On caractérise les parties C et D par une variation de longueur, induisant une déformation d'environ 0,8% dans la direction mesurée. *L'hystérèse (écart entre la température de fin de transformation dans un sens et la température de début de transformation dans l'autre sens) est d'environ 100°C.*

4.3.c La dilatation thermique de la sous-couche pourrait générer des incompatibilités de déformation avec la zircone et le métal au cours des cycles thermiques. D'après la question 1, on peut espérer que le coefficient de dilatation thermique de la sous-couche est intermédiaire entre celui de la zircone et celui du substrat, ce qui permettrait de réduire les contraintes d'origine thermique. La déformation importante aux alentours de 500°C fait en revanche craindre une sollicitation supplémentaire en fatigue puisque chaque cycle thermique implique ces deux transformations.

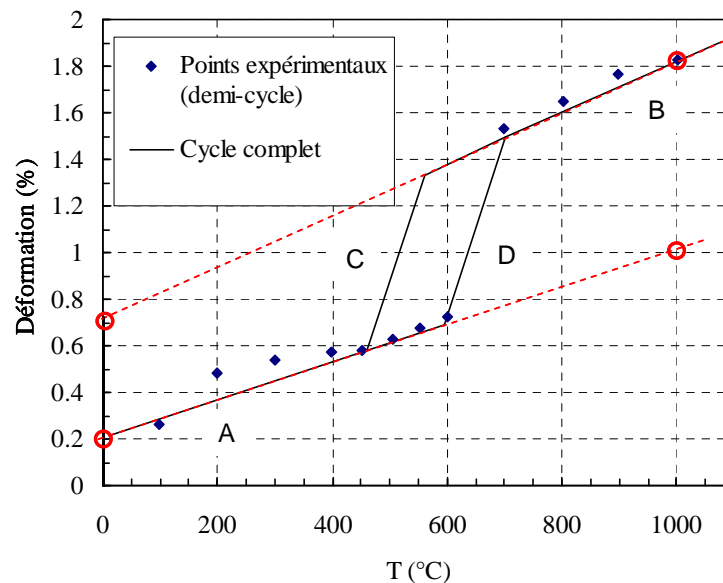


Figure 8 de l'énoncé, annotée : Déformation d'un alliage NiAl (composition typique d'une sous-couche NiAlPt) au cours d'un cycle thermique. D'après Chen et coll. (2003.) Les lignes de tirets et les cercles vides représentent respectivement les droites et les points de mesure utilisés pour le calcul des coefficients de dilatation thermique.

4.4 Microstructure initiale de la sous-couche

- 4.4.a Etant donné le grossissement (indiqué par la barre en bas à droite de l'image), on peut s'attendre à une image de microscopie optique. Une telle image peut également être obtenue par microscopie électronique à balayage. *N.B. L'image originale est en couleurs, ce qui exclut la microscopie électronique à balayage.*
- 4.4.b La sous-couche a un aspect localement uniforme, qui suggère qu'elle est formée d'une seule phase ; on distingue des grains, dont la taille (environ 50 μm) est équivalente à l'épaisseur de cette sous-couche. Celle-ci ne possède donc (en moyenne) qu'un seul grain dans l'épaisseur.
- 4.4.c L'IDZ contient plusieurs phases, l'une ressemblant à celle de la sous-couche et l'autre ressemblant au substrat. Elle pourrait donc avoir une composition chimique intermédiaire entre celles de NiAl et du substrat. Associé à la haute température du traitement thermique de fabrication, ceci suggère que l'IDZ a été formée par diffusion. *De fait, IDZ signifie « interdiffusion zone ».*
- 4.4.d Lors du traitement thermique de fabrication, les éléments chimiques de la sous-couche et du superalliage vont diffuser pour faire diminuer les gradients de potentiel chimique. Si l'IDZ est essentiellement située au-dessous du corindon, cela signifie que de la matière a migré de la sous-couche vers le superalliage, plus rapidement que dans l'autre sens. L'aluminium a donc diffusé plus vite de NiAl vers le superalliage que Ni n'a diffusé du superalliage vers NiAl. *Ce phénomène est appelé « effet Kirkendall ». Lorsqu'on bloque, en plus, le mouvement de l'interface, il peut conduire à une génération considérable de lacunes, très néfastes pour la durée de vie en fluage d'une structure sollicitée à chaud.*

4.5 Vieillessement métallurgique en service

- 4.5.a L'aube contient deux phases : une solution solide désordonnée et la phase Ni₃Al, ordonnée. *D'après le chapitre de cristallographie, ces deux phases ont des structures cristallines proches et des paramètres de maille proches.* Une condition serait alors que ces deux phases possèdent une orientation commune de leur maille conventionnelle ainsi que des paramètres de maille suffisamment proches pour permettre des interfaces cohérentes. *C'est effectivement le cas, moyennant un écart de paramètre de maille, qui implique des évolutions non négligeables de microstructure à chaud : la mise en « radeaux » des phases L1₂, qui passent d'une géométrie cuboïdale aux géométries allongées, à peine visibles sur la figure 10 de l'énoncé.*
- 4.5.b La phase « P » est bien plus claire que NiAl. Ce n'est donc pas la phase NiAl mais (d'après le début de l'énoncé de cette question) une phase au numéro atomique moyen plus élevé. Elle contient donc plus de nickel que NiAl. Il s'agit vraisemblablement de la phase de type Ni₃Al.
- 4.5.c La phase blanche est répartie selon des alignements, parallèlement à l'épaisseur de la sous-couche. La distance entre alignements est de l'ordre de l'épaisseur de la sous-couche, donc de la taille de grains de cette sous-couche. On distingue de fins liserés clairs entre ces phases blanches. Ces différents éléments indiquent qu'elle pourrait être apparue aux joints de grains de la sous-couche *ainsi que sur les surfaces libres, comme on le voit sur l'image.* La cause en serait alors la germination hétérogène, plus rapide que la germination (homogène) au sein des grains de la sous-couche. *Une autre cause possible serait une croissance plus rapide dans les joints de grains, du fait d'une diffusion plus rapide qu'à l'intérieur des grains. Les phases internes aux grains seraient alors trop petites pour être visibles sur l'image.*

4.6 Microstructure et évolution de l'IDZ

- 4.6.a Pour le profil sur la sous-couche brute de fabrication, on rencontre une phase de composition proche de NiAl (B2, avec éventuellement L1₀ d'après la section 4.3 : les mesures sont vraisemblablement réalisées à basse température.) Au-dessous, le matériau s'appauvrit graduellement en Al avant de retrouver la teneur du substrat. Il s'agit donc de la zone d'interdiffusion. En fin de profil on retrouve l'aube en superalliage.
- Pour le profil après cyclage thermique, on rencontre d'abord une fine couche NiAl, suivie d'une phase blanche riche en nickel, puis la couche NiAl, de part et d'autre du corindon, ce qui n'était pas le cas de la sous-couche brute de fabrication. On rencontre ensuite une zone de transition et enfin la sous-couche. L'IDZ est donc composée de plusieurs « strates » après ces cycles thermiques.
- 4.6.b Si la sous-couche contient Ni₃Al, c'est sans doute soit qu'elle contient cette phase à l'équilibre, soit qu'elle s'est enrichie en nickel (ou appauvrie en aluminium, qui visiblement diffuse plus vite que le nickel dans ce cas) d'une manière importante, ce qui l'a fait passer d'une zone « NiAl » du diagramme d'équilibre à une zone de coexistence de deux phases : NiAl et Ni₃Al. L'aluminium a pu (1) diffuser dans le substrat et (2) être partiellement consommé par oxydation. *La Figure 9 de l'énoncé montre en effet une couche d'alumine sur la face externe de la sous-couche, en fin de fabrication. Cette couche peut*

éventuellement croître au cours des cycles thermiques, bien que l'alumine soit généralement considérée comme un oxyde protecteur.

- 4.6.c La formation de cette phase blanche pourrait s'accompagner de contraintes liées à la variation dimensionnelle, comme on l'a déjà soupçonné pour les changements de phase de NiAl (Figure 8.) La phase Ni₃Al se trouve notamment près des surfaces libres. A cet endroit, la sous-couche présente une composition chimique proche de celle du substrat. Elle n'est donc peut-être plus protectrice vis-à-vis de l'oxydation. *Elle perdrait alors une de ses fonctions définies en début d'exercice.* Ceci pourrait amener à une importante dégradation du fait de l'oxydation excessive de la sous-couche.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

M.W. Chen, M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, K.J. Hemker, *Acta Materialia* 51 (2003) 4279-4294.

P. Sallot, *Modélisation de la durée de vie d'un revêtement aluminiformeur en conditions de sollicitations thermo-mécaniques*, Thèse de doctorat, MINES ParisTech, 2012. En partenariat avec Safran (Snecma Moteurs).
<http://pastel.archives-ouvertes.fr/docs/00/82/02/05/PDF/2012ENMP0085.pdf>