



HAL
open science

Développement de matériaux réfractaires pour applications turbines aéronautiques : étude des effets microstructuraux sur le comportement en oxydation des alliages composites Nbss-Nb₅Si₃ et optimisation des solutions de protection associées

Léo Portebois

► **To cite this version:**

Léo Portebois. Développement de matériaux réfractaires pour applications turbines aéronautiques : étude des effets microstructuraux sur le comportement en oxydation des alliages composites Nbss-Nb₅Si₃ et optimisation des solutions de protection associées. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0153 . tel-01751060

HAL Id: tel-01751060

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751060v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Science des Matériaux

**Développement de matériaux réfractaires pour applications turbines
aéronautiques : Etude des effets microstructuraux sur le comportement
en oxydation des alliages Nb_{ss} - Nb_5Si_3 et optimisation des solutions de
protection associées**

par

Léo PORTEBOIS

Soutenance prévue le 31 octobre 2014 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs

Francis TEYSSANDIER DR CNRS, LCTS - Université de Bordeaux 1
Marianne BALAT-PICHELIN DR CNRS, PROMES - Université de Perpignan

Examineurs

Sébastien CHEVALIER Professeur, ICB - Université de Bourgogne
Daniel MONCEAU DR CNRS, CIRIMAT - Université de Toulouse
Stefan DRAWIN Ingénieur de recherche, ONERA
Stéphane KNITTEL Docteur, SNECMA - Groupe SAFRAN

Stéphane MATHIEU MCF HDR, IJL - Université de Lorraine (*Directeur de thèse*)
Michel VILASI Professeur, IJL - Université de Lorraine (*Directeur de thèse*)

Institut Jean Lamour (IJL) – UMR 7198 – Equipe 206

Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	7
I) Les alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	7
2) Propriétés mécaniques des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	8
3) Considérations microstructurales.....	9
4) Considérations thermodynamiques.....	12
5) Comportement en oxydation des composites Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	13
6) Influence des éléments Al, Ti et Si sur le comportement en oxydation	17
II) Les solutions de protection pour alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	19
1) Les revêtements pour alliages base niobium	20
2) Les revêtements protecteurs à base de siliciures	23
III) Problématiques de corrosion liées aux températures d'emploi	31
1) Effet de la présence de vapeur d'eau	32
2) Corrosion par les CMAS	34
Conclusion	35
Références bibliographiques.....	36
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	45
I) Matériaux et modes d'élaboration.....	45
1) Elaboration des substrats Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	46
2) Elaboration des phases intermétalliques	49
3) Les traitements thermiques en atmosphère contrôlée	51
II) La technique de cémentation activée en caisse.....	53
1) Description générale	53
2) Réactions et mécanismes de dépôt	55

3) Aspect thermodynamique du système	56
4) Protocole expérimental	57
III) Evaluation de la résistance à l'oxydation	58
1) Suivis thermogravimétriques	58
1) Essais d'oxydation isothermes en four	60
2) Essais cycliques à 815 et 1100°C	62
IV) Essais de corrosion par les CMAS	63
1) Elaboration et caractérisation du verre modèle.....	63
2) Essai d'interaction avec les CMAS	65
V) Techniques d'analyses.....	65
1) Préparation des échantillons	65
2) Observation en microscopie optique	66
3) Observation et microanalyse en microscopie électronique à balayage	66
2) Analyse radiocristallographique	70
Conclusion	71
Références bibliographiques.....	72
Chapitre III : Effets microstructuraux sur l'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃.....	75
I) Présentation des alliages utilisés au cours de ce travail	76
1) Microstructure et composition des phases en présence	76
2) Nature et quantification des taux de phases.....	79
II) Evaluation des propriétés en oxydation des alliages	84
1) Comportement à 1100°C	84
2) Comportement aux températures intermédiaires (815°C)	91
Conclusions.....	101
Références bibliographiques.....	102

Chapitre IV : Optimisation des revêtements protecteurs $(Ti,X,Cr)_7Si_6$ (avec $X=Fe, Co$ ou Ni) pour les alliages $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ 105

I) Comportement des systèmes revêtus par $(Ti,X,Cr)_7Si_6$ sur des temps longs à 1200°C.	106
II) Modifications apportées aux revêtements $(Ti,Fe,Cr)_7Si_6$	109
1) Voies suivies et conditions d'élaboration des revêtements modifiés	109
2) Caractérisation des revêtements modifiés	111
III) Performances en oxydation des revêtements modifiés à 815°C – 1100°C – 1200°C ..	119
1) Tests d'oxydation cyclique à 815°C	120
2) Tests d'oxydation cyclique 1100°C	122
3) Tests d'oxydation isotherme 1200°C	124
IV) Performances en oxydation des revêtements $M_7Si_6-TiFeB$ à 1200 et 1300°C	126
1) Evaluation de la stabilité structurale substrat-revêtement	127
2) Interaction avec un mélange CMAS à 1250°C et 1300°C.....	130
V) Discussion.....	134
1) Microstructure des revêtements	134
2) Comportement en oxydation des systèmes revêtus par des revêtements modifiés .	135
3) Stabilité structurale du système substrat-revêtement.....	138
4) Interaction avec les CMAS	139
Conclusions.....	139
Références bibliographiques.....	141

Chapitre V : Vers de nouvelles compositions de revêtements pour protéger les alliages $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ 143

I) Elaboration des nouveaux revêtements silico-formeurs	144
1) Motivations	144
2) Conditions de dépôt par pack-cémentation.....	145
3) Caractérisation des revêtements	148
II) Performances en oxydation des revêtements	154

1) Essais de 300 h sous air à 1300 °C	154
2) Essai thermogravimétrique 50 h 1400°C	158
3) Essais d'oxydation cyclique à 815°C	160
4) Essais d'oxydation cyclique à 1100°C	161
5) Conclusions sur les revêtements de type (Nb,Ti)Si ₂	164
III) Optimisation de la résistance en conditions cycliques à 1100°C	165
1) Réduction de l'épaisseur du revêtement	165
2) Addition de germanium dans le revêtement	168
IV) Discussion	172
1) Microstructure initiale des revêtements protecteurs	172
2) Comportement en oxydation.....	174
3) Optimisation du revêtement issu du pack 3	176
Conclusions.....	177
Références bibliographiques.....	178
Conclusion générale et perspectives	181
Table des tableaux	187
Table des figures.....	191
Annexe : Publications.....	199
I) Protective Coatings for Niobium Alloys: Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of (TiXCr) ₇ Si ₆ with X = Fe, Co and Ni.....	199
II) Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation.....	213
III) High temperature protective coating for niobium alloys: Characterisation of the boron distribution in SEM-FEG using a coupled WDX-EDX system	219

Introduction générale

Les turboréacteurs sont des systèmes de propulsion dont le principe repose sur la création d'une force de poussée générée par l'accélération d'importantes quantités d'air entre l'entrée (buse d'entrée d'air) et la sortie (tuyère d'éjection) de la turbomachine. L'énergie primaire est fournie par la combustion d'un mélange air-kérosène dans la chambre de combustion située en amont des éléments constitutifs de la turbine. Le rendement de ces turbomachines est une fonction croissante de l'énergie thermique produite dans la chambre de combustion, et l'efficacité maximale accessible w_{max} s'exprime à l'aide de la relation suivante [1] :

$$w_{max} = \frac{T - T_0}{T} \times q$$

où q est la chaleur échangée au cours de la combustion, T_0 la température ambiante et T la température de service.

Cette relation illustre à quel point la température de service conditionne l'efficacité de la turbomachine et on comprend ainsi pourquoi les motoristes aéronautiques visent continuellement à augmenter la température des gaz au sein des turbines haute pression.

De fait, depuis les premières générations de superalliages base nickel polycristallins élaborés par fonderie, la température d'entrée de turbine a été augmentée d'environ 500°C. Ces progrès ont été rendus possibles par l'évolution des méthodes de solidification (structures colonnaires, pièces monocristallines), des microstructures (optimisation des compositions et des traitements thermiques), du design des pièces (favorisant le refroidissement) ainsi que par l'apport en surface de ces mêmes pièces de systèmes de type « barrière thermique ». Cependant, les températures maximales de fonctionnement (1100-1150°C) sont aujourd'hui atteintes pour ces superalliages et une augmentation des rendements des turbomachines doit nécessairement passer par le développement d'alliages plus réfractaires.

Les enjeux directs liés à une augmentation du rendement des moteurs sont une diminution de la consommation en carburant et des émissions de dioxyde de carbone. Les enjeux indirects sont liés à la réduction des coûts puisque des avancées significatives des performances à haute température conduiraient également à prolonger les durées de vie des pièces et à simplifier les systèmes de refroidissement. Ces différents enjeux justifient l'intérêt porté depuis une vingtaine d'années aux alliages base niobium [2] et base molybdène [3].

C'est dans ce contexte « aéronautique » qu'ont été conduits les travaux de doctorat présentés dans ce mémoire. Ils ont pour cadre le projet européen FP7-HYSOP (2010-2015) : Hybrid

Silicide-Based Lightweight Components for Turbine and Energy. Ce projet rassemble 9 partenaires (Tableau 1) et s'articule en 12 « workpackages » (WP).

Tableau 1 : Partenaires du projet FP7-HYSOP

Partenaires	Pays
ONERA (Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales)	France
DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt)	Allemagne
FRAUNHOFER (Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung)	Allemagne
SNECMA	France
KIT (Karlsruher Institut für Technologie)	Allemagne
IRC of Birmingham (Interdisciplinary Research Centre)	Royaume Uni
IJL (Institut Jean Lamour)	France
GPM Rouen (Groupe de Physique des Matériaux)	France
L-Up	France

L'objectif principal du projet HYSOP est de développer des systèmes capables de résister à des températures ressenties par l'alliage supérieures à 1300°C. Deux grandes familles de matériaux réfractaires sont à l'étude : les alliages $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ et les composites $MoSi_2-Si_3N_4$. La démarche entreprise vise à élaborer des matériaux « net shape » (« proches des cotes finales ») par métallurgie des poudres mais également à envisager des solutions hybrides mettant en jeu au moins un de ces composants et un actuel superalliage base nickel.

Parmi les nombreux défis scientifiques qui animent ce projet figure la mise au point d'un système multicouche de type « barrière thermique » pour protéger les alliages $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$, à l'image de ce qui est fait en surface des superalliage base nickel. Ces systèmes multicouches sont actuellement composés d'un revêtement céramique poreux (la barrière thermique en zirconne yttrée) déposé sur une couche de liaison métallique riche en aluminium (le « bond coat » en NiPtAl ou MCrAlYTa pour les plus fréquents), elle-même déposée sur le superalliage base nickel. La couche externe permet d'isoler thermiquement les parties métalliques des gaz chauds environnants. La couche de liaison assure la protection contre l'oxydation du substrat sous-jacent en formant une couche d'alumine (TGO pour « thermally grown oxide ») qui assure également l'accroche de la barrière thermique.

La transposition directe des solutions appliquées aux superalliages n'est toutefois pas envisageable car les revêtements alumino-formeurs ne sont pas compatibles avec le substrat Nb-Si. En effet, des phases à bas point de fusion peuvent se former entre le silicium, le nickel et l'aluminium. La voie qui a été suivie dans ce travail consiste à identifier et à optimiser des solutions de bond-coat compatibles avec le substrat Nb-Si, et des solutions de barrière thermique compatibles avec ce même bond-coat (Figure 1). Ces tâches ont été confiées respectivement à l'équipe « Surface et Interfaces - Réactivité Chimique des Matériaux » de l'IJL et au partenaire DLR.

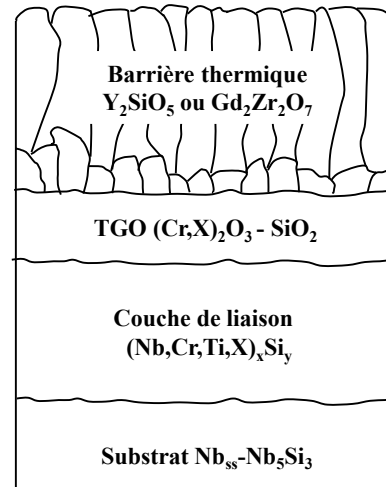


Figure 1 : Système « barrière thermique » envisagé pour revêtir les composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ dans le projet HYSOP (TGO pour « thermally grown oxide »)

Le développement de revêtements capables de protéger le substrat base niobium est en effet primordial pour envisager l'application de ces matériaux. Ces alliages, constitués d'une matrice métallique ductile et tenace (solution solide de niobium Nb_{ss}) et de phases intermétalliques durcissantes (siliciures Nb₅Si₃), ne sont en effet pas capables de développer des oxydes protecteurs et s'avèrent sujets au phénomène de « peste » menant à des dégradations catastrophiques lors d'expositions en atmosphères oxydantes aux températures intermédiaires ($\approx 800^\circ\text{C}$).

L'alternative consiste donc à développer des revêtements i) qui joueraient le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène, ii) dont l'oxydation mènerait à la formation d'oxydes protecteurs iii) qui possèderaient des coefficients de dilatation et une chimie compatibles avec le substrat base niobium. Dans cette optique, des revêtements multicouches à base de siliciures complexes et dont les conditions de dépôt ont été définies au cours des travaux menés par Vilasi [4] puis à travers les travaux de thèse de Zamoum [5] et de Knittel [6] ont été identifiés. La tenue en oxydation, cyclique notamment, des systèmes développés au cours de la thèse de Knittel s'est révélée très prometteuse et c'est sur la base de ces résultats qu'ont débuté les présents travaux.

Ils ont eu pour objectifs :

- d'évaluer la résistance à l'oxydation des alliages revêtus dans des conditions drastiques, représentatives de l'environnement rencontré par les matériaux au sein des turbomachines. Les pièces qui nous intéressent dans ce travail sont en effet celles présentes dans les sections les plus chaudes (turbine haute pression). Elles y sont soumises à des conditions de fonctionnement extrêmes en termes de températures ressenties (pouvant atteindre 1200°C en surface des pièces métalliques [7]), de sollicitations mécaniques (force centrifuge) et vibratoires, de fatigue thermomécanique et également d'atmosphère corrosive (présence d'oxygène, de vapeur d'eau, d'agents corrosifs contenus dans les gaz de combustion et de dépôts vitreux CMAS : $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$).
- d'optimiser les revêtements à base de siliciures complexes afin d'améliorer leurs propriétés en oxydation et leur compatibilité avec le substrat que ce soit aux températures modérées (800°C), à moyenne (1100°C) et à très hautes températures (1300-1400°C).
- d'élaborer de nouveaux types de revêtements basés sur les solutions proposées dans la littérature et sur la technique de cémentation en caisse utilisée au laboratoire.

Par ailleurs, les travaux menés dans le cadre du développement d'alliages Nb-Si par métallurgie des poudres dans le projet HYSOP nous ont permis d'évaluer et de caractériser l'influence de la finesse de la microstructure des alliages Nb-Si sur leurs propriétés en oxydation.

Le chapitre I de ce mémoire a pour objectif de donner l'état de l'art concernant les microstructures et mécanismes d'oxydation des alliages $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$, de présenter les revêtements protecteurs développés pour ces substrats et d'introduire la thématique de corrosion par CMAS.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des principaux outils mis en œuvre et développés au cours de ce travail, que ce soit pour élaborer les matériaux massifs, les revêtements, le CMAS modèle ou pour quantifier finement les faciès d'oxydation de nos matériaux.

L'étude de la relation microstructures-propriétés en oxydation des alliages fait l'objet du chapitre III.

Les chapitres IV et V sont dédiés à l'optimisation des revêtements protecteurs. Le chapitre IV a pour objet de caractériser la stabilité structurale et le comportement en oxydation des revêtements à base de siliciures complexes. Le chapitre V rassemble les résultats obtenus dans nos conditions d'essai sur d'autres types de revêtements, qui se rapprochent de certaines solutions proposées dans la littérature, mais dont le comportement est rarement évalué de façon exhaustive.

-
- [1] Young, D. J. (2008). High temperature oxidation and corrosion of metals (Vol. 1). Elsevier, 5-6.
- [2] Drawin, S. (2008, January). The European ULTMAT project: Properties of new Mo-and Nb-silicide based materials. In MRS Proceedings (Vol. 1128, pp. 1128-U07). Cambridge University Press.
- [3] Lemberg, J. A., Ritchie, R. O. (2012). Mo-Si-B Alloys for Ultrahigh-Temperature Structural Applications. *Advanced Materials*, 24(26), 3445-3480.
- [4] Vilasi, M., Francois, M., Podor, R., & Steinmetz, J. (1998). New silicides for new niobium protective coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 264(1), 244-251.
- [5] Zamoum, F. (2008). Nouveaux matériaux à base de niobium et de molybdène pour turbines aéronautiques: relations de phases et oxydation; élaboration de nouveaux revêtements (Thèse, Nancy 1).
- [6] Knittel, S. (2011). Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d'alliages composites à base de niobium et de siliciures de type M_7Si_6 et M_8Si_7 envisagés comme revêtements protecteurs (Thèse, Nancy 1).
- [7] DeMasi-Marcin, J. T., & Gupta, D. K. (1994). Protective coatings in the gas turbine engine. *Surface and Coatings Technology*, 68, 1-9.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de positionner le sujet de l'étude dans son contexte, à savoir le développement de nouveaux matériaux de structure et de revêtements destinés aux applications turbines aéronautiques.

La première partie sera consacrée à présenter les alliages Nb_{ss} - Nb_5Si_3 envisagés comme alternative aux actuels superalliages base nickel utilisés au niveau des parties chaudes des turbomachines. Leurs caractéristiques microstructurales et leur comportement en oxydation seront détaillés. La seconde partie exposera de manière non exhaustive les solutions de protection mises en œuvre sur ce type de matériaux réfractaires contre l'oxydation et la corrosion à haute température. Nous focaliserons principalement notre exposé sur les revêtements protecteurs de types siliciures, ces derniers faisant l'objet du présent travail expérimental. Enfin, la dernière partie introduit les particularités liées aux conditions drastiques d'emploi et présente succinctement la problématique de corrosion par CMAS.

I) Les alliages Nb_{ss} - Nb_5Si_3

La recherche de matériaux de structure pour les applications à haute température s'est tournée dès les années 60 vers le niobium en tant qu'élément de base d'alliages très réfractaires [1] compte tenu de ses propriétés physicochimiques remarquables. Il présente en effet un point de fusion élevé (2469°C [2]), tout en étant le moins dense des métaux réfractaires (8,5 contre 10,2 ; 16,4 ; 19,3 et 20,8 respectivement pour Mo, Ta, W et Re [3]). Dans les années 70, l'ajout des éléments d'additions W, Mo, Zr, Ti, V ou Hf a conduit à des durcissements structuraux significatifs, conférant aux alliages des propriétés mécaniques particulièrement élevées jusqu'à très haute température [4].

Cependant, ces alliages réfractaires souffrent d'une piètre résistance à l'oxydation dès les basses températures du fait de (i) la formation de couches d'oxydes de volume molaire très élevés et non couvrantes ne permettant pas de limiter l'accès de l'oxygène au substrat (ii) la diffusion de l'oxygène en solution solide sur des profondeurs très importantes provoquant la fragilisation de la zone contaminée [5].

En parallèle il a été montré que la protection contre l'oxydation de ce type de matériau par des oxydes tels que la silice (SiO_2) ne pouvait se faire qu'à travers des additions massives de silicium dont l'effet sur les propriétés mécaniques s'avère désastreux (perte de la ductilité, faible ténacité).

Ainsi, le concept de matériaux « *in situ* composites* » a vu le jour suite aux difficultés rencontrées pour développer les solutions solides de niobium (ductiles et tenaces mais trop sensibles à l'oxydation) et les siliciures de métaux réfractaires (résistants au fluage, mais trop fragiles) [6]. Des investigations menées au milieu des années 90, notamment par General Electric (GE), ont abouti au développement d'une nouvelle famille d'alliages basée sur le binaire Nb-Si dont les éléments d'addition les plus courants sont Al, Ti, Hf et Cr.

1) Propriétés mécaniques des alliages $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$

L'ensemble des résultats obtenus [7] [8] [9] a montré que les propriétés mécaniques de tels alliages peuvent être très intéressantes. A titre d'exemple, la Figure I-1 compare l'évolution du comportement à la rupture sous contrainte de l'alliage optimisé par GE (alliage MASC pour Metal And Silicides Composites, 47Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si en % at., élaboré par solidification directionnelle) face à celui de deux superalliages base nickel monocristallins de seconde et de troisième générations (respectivement CMSX-4 et CMSX-10). Les résultats montrent que pour un temps à la rupture visé et une température donnée, les alliages MASC sont capables de supporter des contraintes aussi élevées que les superalliages base nickel ou encore qu'à contrainte équivalente, les temps à la rupture pour une température donnée sont similaires. Par contre, la prise en compte de la densité de ces matériaux composites induit une augmentation nette de la contrainte maximale à la rupture (Figure I-1-b) en comparaison aux superalliages base nickel et justifie qu'un nombre important de travaux ait été réalisé ces 15 dernières années en vue de développer ces matériaux.

* Une revue plus détaillée des travaux ayant donné lieu au développement de ce type d'alliage est consultable dans les travaux de thèse de Knittel [6].

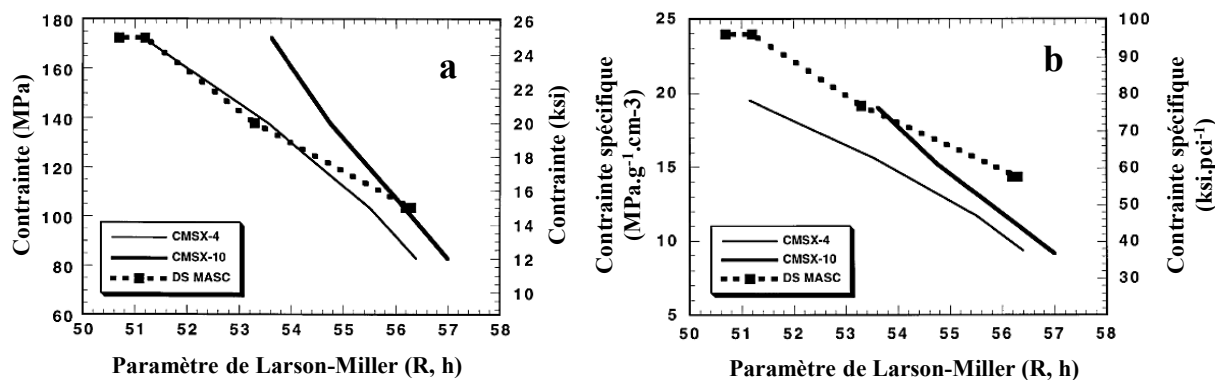


Figure I-1 : Evolution du comportement à la rupture sous contrainte d'un alliage de type MASC et de deux superalliages base Ni monocristallins (de seconde et de troisième générations) dans la représentation de Larson-Miller ($PLM (10^3K) = T \times [20 + \log t] (1,8 K, h)$) face à **a)** la contrainte à la rupture et **b)** la contrainte à la rupture spécifique [7].

L'objet de ce travail n'est pas d'étudier les propriétés mécaniques des composites Nb_{ss} - Nb_5Si_3 , cette tâche incombant plus particulièrement à d'autres partenaires du projet HYSOP. Par conséquent, la suite de cette section se focalisera principalement sur la présentation des microstructures et des propriétés en oxydation de ces matériaux.

2) Considérations microstructurales

L'ensemble des résultats développés dans le paragraphe qui suit a été obtenu sur des échantillons élaborés par des techniques impliquant la solidification d'un alliage liquide.

Les alliages basés sur le système binaire Nb-Si (Figure I-2) contiennent typiquement des teneurs en silicium comprises entre 12 et 25 % at. [10] (cette gamme de composition est matérialisée entre les traits en pointillés sur la Figure I-2). Ils présentent des points de fusion supérieurs à 1800°C et leur masse volumique est comprise entre 6,6 et 7,2 g.cm⁻³. A titre comparatif, les températures de fusion des superalliages base nickel actuels sont globalement comprises entre 1290°C et 1360°C et leur densité est située dans la gamme 8,0 – 9,0 [11].

La Figure I-2 traduit que la solubilité du silicium dans le niobium est très faible, ne dépassant pas 1 % at. à 1300°C. Cette solubilité augmente légèrement pour atteindre 2,5 % at. à la température de transformation eutectoïde (1673°C) au-delà de laquelle le composé Nb_3Si est stable. La valeur maximale de 3,7 % at. de Si dans Nb_{ss} est atteinte à 1916°C, ce qui correspond à la température de transformation eutectique $L \rightarrow Nb_{ss} + Nb_3Si$.

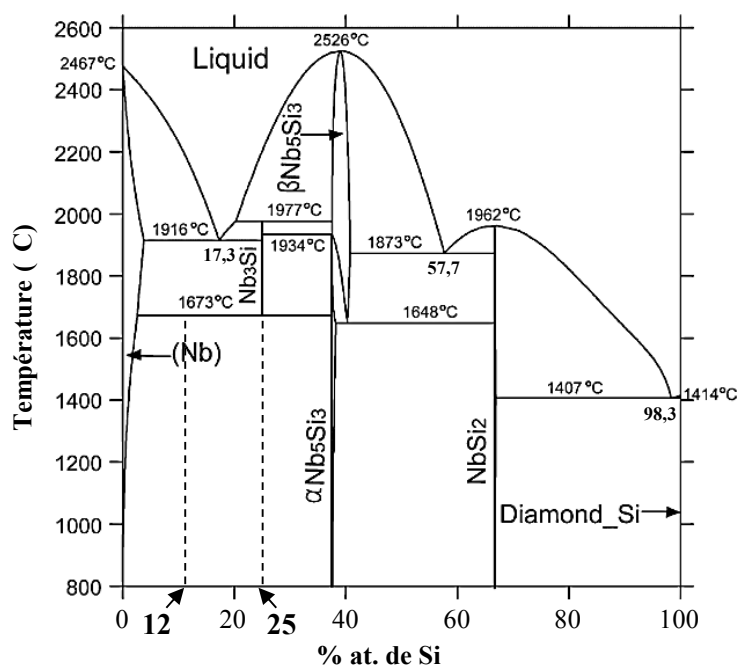


Figure I-2: Diagramme d'équilibres de phases du système binaire Nb-Si calculé par David et al. [12] (les traits pointillés matérialisent la gamme de compositions typiques de composites Nb_{ss} - Nb_5Si_3)

Les ajouts de 12 à 25 % at. Si conduisent à des microstructures consistant en un équilibre entre une solution solide de niobium notée Nb_{ss} en équilibre avec des siliciures Nb_5Si_3 et/ou Nb_3Si . La microstructure des alliages bruts est hypoeutectique pour des teneurs inférieures à 17,3 % at. Si. Elle consiste en de larges grains de la solution terminale de niobium Nb_{ss} entourés par un mélange eutectique composé de la solution solide et de la phase Nb_3Si . A l'opposé, pour des teneurs supérieures à 17,3 % at. de silicium, les alliages obtenus sont hypereutectiques. Cette fois leur solidification conduit à la formation de la phase Nb_5Si_3 englobée dans une phase Nb_3Si (résultant de la réaction péritectique $L + Nb_5Si_3 \rightarrow Nb_3Si$) et dans le mélange eutectique $Nb_{ss} + Nb_3Si$.

Des recuits d'homogénéisation à haute température permettent de s'affranchir de la présence de Nb_3Si dont la résistance au fluage est globalement inférieure à celle des siliciures Nb_5Si_3 [10]. Si bien qu'au final, qu'ils soient hypo ou hypereutectiques, la microstructure des alliages consiste en un équilibre biphasé Nb_{ss} - Nb_5Si_3 (Figure I-3), au sein duquel les fractions volumiques de phases intermétalliques sont comprises entre 35 et 60% dans la gamme 12-25 % at. de Si [10].

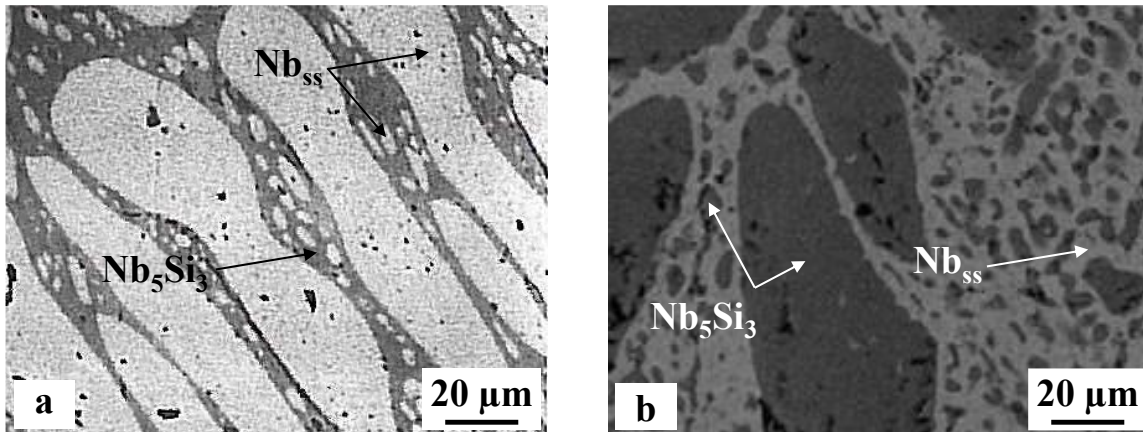


Figure I-3 : a) Microstructure d'un alliage hypoeutectique Nb-12Si traité thermiquement 48 h à 1700°C [13] et b) Microstructure d'un alliage hypereutectique Nb-23Si traité thermiquement 100 h à 1500°C [14]

La solution solide de niobium cristallise dans une structure cubique centrée ($Im3m$) alors que les siliciures Nb_5Si_3 peuvent exister selon trois structures cristallographiques différentes :

- $\alpha-(Nb,Ti)_5Si_3$ forme quadratique basse température de Nb_5Si_3 ($I4/mcm$, prototype structural Cr_5B_3),
- $\beta-(Nb,Ti)_5Si_3$ forme quadratique haute température de Nb_5Si_3 ($I4/mcm$, prototype structural W_5Si_3),
- $\gamma-(Nb,Hf)_5Si_3$ forme hexagonale métastable de Nb_5Si_3 ($P6_3/mcm$, prototype structural Mn_5Si_3).

La forme basse température de Nb_5Si_3 cristallise dans le groupe d'espace identique à celui de la variété haute température, mais les atomes de niobium sont répartis sur des sites cristallographiques de symétrie différente [15] [16]. Bien qu'il n'y ait pas de relation de cohérence entre la matrice Nb_{ss} et les précipités Nb_5Si_3 compte tenu de la différence de leurs structures cristallographiques, les siliciures Nb_5Si_3 semblent jouer le rôle d'obstacles à la mobilité des dislocations au sein de la matrice Nb_{ss} et participent au durcissement structural de l'alliage.

La littérature regorge de nombreux travaux, notamment ceux de Tsakiroopoulos *et al.* [17] [18] [19] [20], dédiés à étudier l'effet de l'addition de différents éléments d'alliages comme Ti, Hf, Cr, Al, Ge, Sn, B, Mo, Fe ou V dans les alliages Nb_{ss} - Nb_5Si_3 . La partition de ces éléments entre solution solide et siliciures diffère selon l'élément d'alliage considéré. Globalement, ils jouent un rôle majeur sur les propriétés mécaniques des alliages notamment en renforçant la solution solide de niobium et en augmentant la ténacité des siliciures. Toutefois, les auteurs ne

tiennent guère compte du mode d'élaboration et de la microstructure induite par ce mode d'élaboration sur les propriétés obtenues, ce qui rend les résultats déduits de ces études difficilement comparables.

Toutefois quelques effets, sur la microstructure notamment, sont désormais avérés :

- Le titane est très soluble ($> 25\%$ at.) à la fois dans la solution solide Nb_{ss} et dans les siliciures Nb_5Si_3 . Sa présence contribue à fortement augmenter la ténacité des composites (ténacité d'un alliage Nb-21Ti-16Si doublée par rapport à celle d'un alliage binaire Nb-16Si en % at. [21]),
- La valeur de la somme (% at. Ti + % at. Hf) contenue dans les siliciures est directement liée à leur structure cristallographique : la phase $\alpha-(Nb,Ti)_5Si_3$ possède une somme (% at. Ti + % at. Hf) inférieure à 22 % at. alors que celle de la phase $\gamma-(Nb,Ti)_5Si_3$ est supérieure à 28 % at. [22],
- Le chrome, dont la solubilité est très faible dans les siliciures de type 5-3 ($< 0,5\%$ at.), se concentre dans la solution solide Nb_{ss} . Pour des teneurs nominales en chrome supérieures à 5 % at., il conduit à la formation de la phase de Laves ($NbCr_2$) [23],
- En se substituant sur les sites cristallographiques du silicium au sein des siliciures, l'aluminium contribue globalement à augmenter la concentration apparente de ce dernier. Ainsi, des teneurs croissantes en aluminium conduisent à une augmentation de la fraction volumique de siliciures, et les alliages hypoeutectiques ($< 17,3\%$ at. de Si) peuvent finalement présenter des microstructures hypereutectiques en fonction de la teneur en Al [24].

3) Considérations thermodynamiques

Face à la complexité de ces systèmes, des efforts ont été faits afin de collecter des données thermodynamiques permettant de mieux comprendre l'influence des éléments sur les microstructures des matériaux Nb_{ss} - Nb_5Si_3 . Des études visant à modéliser les systèmes ternaires comme Nb-Ti-Si [25] [26] [27] [28] [29] [30] (Figure I-4 a), Nb-Hf-Si [31] [32] (Figure I-4 a), Nb-Cr-Si [33] [34], et Nb-Al-Si [35] ont été menées. Hélas, les effets synergiques qui existent entre les différents éléments d'addition dans ces systèmes multi-constitués limitent fortement l'utilisation des données issues des diagrammes ternaires pour prédire les microstructures, les fractions volumiques et parfois même la nature des phases formées. A ce manque de données thermodynamiques s'ajoute l'effet d'éventuelles impuretés

apportées lors de l'élaboration et des traitements thermiques, notamment de l'oxygène, sur la stabilisation des phases siliciures. En effet, les phases de type γ - M_5Si_3 de structure hexagonale (notation « Strukturbericht » D8₈) sont connues [36] pour contenir des sites interstitiels de taille importante dont l'occupation par des atomes d'oxygène ou de carbone peut stabiliser la structure.

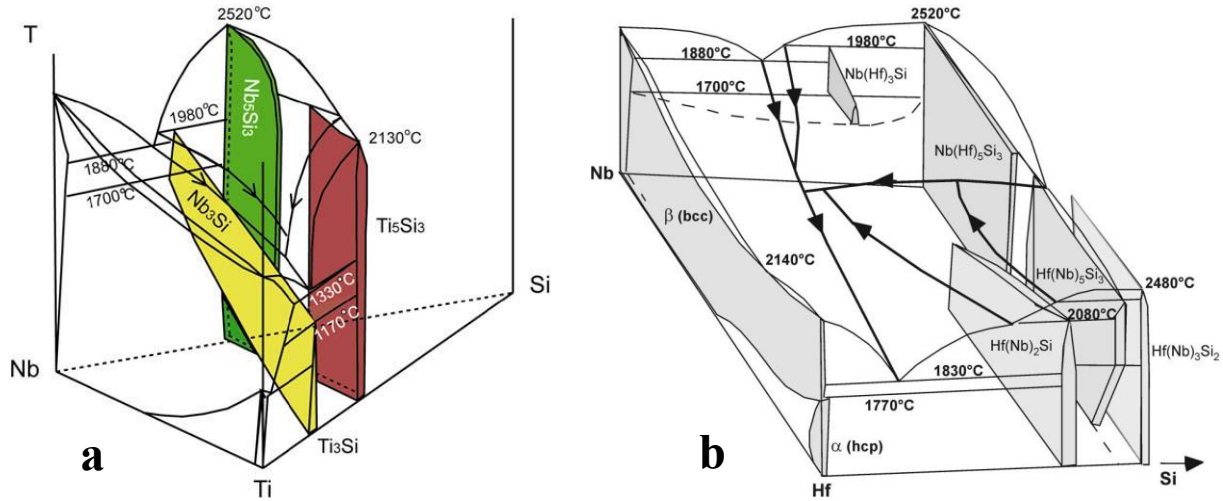


Figure I-4 : a) Représentation schématique du diagramme de phases Nb-Ti-Si sur la gamme 0-37,5 % at. de Si [30] et b) Représentation schématique du coin riche en métal du système ternaire Nb-Hf-Si [31]

4) Comportement en oxydation des composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃

Alors que d'un point de vue mécanique les propriétés atteintes par les alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ sont quasiment compatibles avec leur utilisation en tant que matériaux de structure à haute température [37], leur résistance à l'oxydation constitue l'obstacle majeur à leur application en atmosphère oxydante dès les températures intermédiaires. Une compréhension fine de leurs mécanismes d'oxydation est une étape essentielle en vue d'optimiser significativement leur résistance.

Globalement, les travaux menés ces dernières années ont mis en évidence que les processus d'oxydation à haute température des composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ s'accompagnent :

- de la formation de volumineux oxydes riches en niobium, peu protecteurs et particulièrement sujets à la desquamation,
- d'une tenue à l'oxydation de la solution solide de niobium particulièrement faible comparativement à celle des siliciures de renfort,
- d'une diffusion de l'oxygène massive et en profondeur dans l'alliage (oxydation interne) par l'intermédiaire de la solution solide de niobium,

- d'une fragilisation de la zone affectée par la diffusion de l'oxygène,
- de vitesses d'oxydation de type parabolique pour des durées d'exposition limitées à une cinquantaine d'heures à 1100°C.

a) Modèles cinétiques

Les constats précédents ont conduit Zhou *et al.* [38], sur la base d'un modèle développé initialement par Gesmundo *et al.* [39] [40] et destiné à modéliser l'oxydation d'alliages binaires biphasés (dans lesquels les deux éléments présentent des oxydes de stabilité très différente), à proposer en 2012 un modèle permettant de rendre compte des vitesses d'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃. Dans ce modèle, la constante d'oxydation parabolique est exprimée comme une fonction des taux de phases en présence (Eq. 1):

$$k_p^{1/2} = \sum_{i=1}^{i=n} f_i k_{p_i}^{1/2} \quad \text{Eq. 1}$$

où f_i représente la fraction volumique de la phase i et k_{p_i} la constante d'oxydation parabolique associée à la phase i .

Toutefois, en étudiant de manière systématique l'oxydation d'un alliage modèle (MASC) de composition 47Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si en % at. à 815°C et à 1100°C, Knittel *et al.* [6] [22] ont pu montrer qu'au cours de l'oxydation de ces alliages, deux réactions, dont les cinétiques sont contrôlées par la diffusion en phase solide, se déroulent simultanément et ce de manière indépendante des taux de phases :

- La première correspond à l'oxydation interne des éléments Al, Ti, Hf au sein de la solution solide. En effet, à l'aide d'un bilan matière, il a pu être montré que tous les éléments d'alliage dont l'affinité pour l'oxygène est inférieure au silicium sont sous forme oxyde dans la solution solide de la zone d'oxydation interne.
- La seconde réaction est celle qui conduit au développement d'une couche d'oxydes superficielle. Sa croissance est également limitée par la diffusion en phase solide de l'oxygène.

D'un point de vue quantitatif, ils ont également pu évaluer que la prise de masse associée à l'oxydation interne est nettement plus élevée que celle associée à la croissance de la couche d'oxydes puisque 70 % du gain de masse total affiché par un échantillon après 100 h d'oxydation à l'air à 815°C est attribuable à l'oxydation interne.

Ces constats expérimentaux leur ont permis de proposer une relation différente (Eq. 2) de celle de Zhou et al. [38] traduisant davantage la réalité physique de ce phénomène d'oxydation particulier jusqu'à 1100°C.

$$k_p^{1/2} = k_{p_{ox}}^{1/2} + k_{p_{int}}^{1/2} \quad \text{Eq. 2}$$

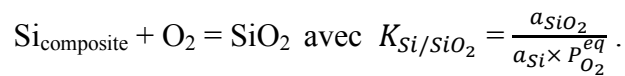
avec $k_{p_{ox}}^{1/2}$ la constante d'oxydation parabolique associée à la croissance de la couche d'oxydes et $k_{p_{int}}^{1/2}$ celle liée au développement de la zone d'oxydation interne. Ainsi la constante d'oxydation globale de ces alliages résulte de la somme de deux processus diffusionnels répondant à des lois de type parabolique.

b) Mécanisme d'oxydation

Le résultat d'un essai d'oxydation d'un alliage Nb_{ss}-Nb₅Si₃ peut être considéré comme le résultat d'un couple de diffusion réalisé entre l'air ($P_{O_2} \approx 0,2$ atm) et le substrat base niobium (présentant une pression d'oxygène très faible, inférieure à la pression d'équilibre en oxygène du couple Hf-HfO₂), comme le traduit la vue en coupe (Figure I-5) d'un échantillon de MASC oxydé 100 h à 815°C[†].

Au regard des résultats expérimentaux obtenus,

- L'interface entre couche d'oxydes et zone d'oxydation interne ne se déplace que lorsque les siliciures sont convertis en oxydes. C'est donc l'équilibre Si/SiO₂ qui impose la pression partielle d'oxygène au niveau de l'interface entre la couche d'oxydes et la zone d'oxydation interne :



De sorte que les éléments présentant moins d'affinité pour l'oxygène ne sont pas oxydés dans la zone d'oxydation interne alors que les éléments Al, Hf et Ti présentant plus d'affinité pour l'oxygène y sont totalement oxydés. Ce constat est tout à fait en accord avec le classement des valeurs d'enthalpie libre de formation de ces oxydes rappelés ci-dessous [41,42,43,44] :

[†] On remarquera que les siliciures présents dans la zone d'oxydation interne de la Figure I-5 sont fracturés, et ce de manière parallèle à la surface. Leur faible plasticité à la température de 815°C n'est en effet pas suffisante pour relaxer les contraintes induites par le gonflement de la solution solide (évalué à 15 % volumique [22]) suite à l'oxydation d'Hf, Al et Ti. Cette fissuration disparaît aux plus hautes températures.

$$\Delta G_{HfO_2}^0 < \Delta G_{Al_2O_3}^0 < \Delta G_{TiO_2}^0 < \Delta G_{SiO_2}^0 < \Delta G_{NbO}^0 < \Delta G_{Cr_2O_3}^0 < \Delta G_{NbO_2}^0$$

- De manière analogue, l'interface entre la zone d'oxydation interne et le substrat sain ne se déplace que lorsque le titane de la solution solide de niobium est converti en oxyde. La pression partielle d'oxygène régnant à cette interface est donc gouvernée par l'équilibre Ti/TiO₂ :

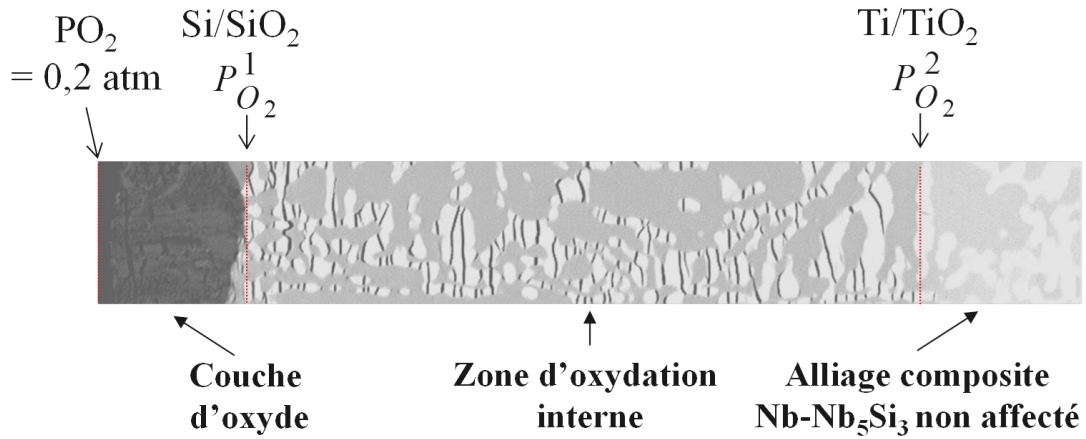
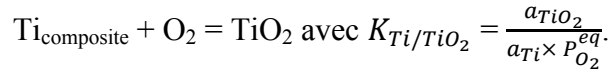


Figure I-5 : Vue en section d'un alliage MASC oxydé 100 h à 815°C, avec à sa gauche la couche d'oxydes, puis la zone d'oxydation interne, et à droite le composite intact [24].

Ayant fait la démonstration que l'oxygène est le seul élément à diffuser à travers ces alliages jusqu'à 1100°C, Knittel *et al.* [6,22] ont proposé une représentation schématique du processus diffusionnel (Figure I-6). Ils en ont déduit, sur la base du modèle développé par Kidson [45] et en négligeant le déplacement de l'interface couche d'oxydes/zone d'oxydation interne, une expression simple (Eq. 3) permettant de traduire la croissance de la couche d'oxydation interne :

$$\frac{dL^{int}}{dt} = \frac{J_O^{int} - J_O^{sub}}{C_O^{int} - C_O^{sub}} \quad \text{Eq. 3}$$

où L^{int} représente la profondeur d'oxydation interne, C_O^{int} et C_O^{sub} et J_O^{int} et J_O^{sub} , respectivement les concentrations et les flux en oxygène à travers la zone d'oxydation interne et le substrat.

Ainsi, la zone d'oxydation interne (représentant jusqu'à 70% de la prise de masse à 815°C après 100h) peut être réduite en diminuant significativement J_O^{int} ; ce qui revient soit à

modifier le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zone d'oxydation interne, soit à réduire le gradient d'activité en oxygène entre les deux interfaces.

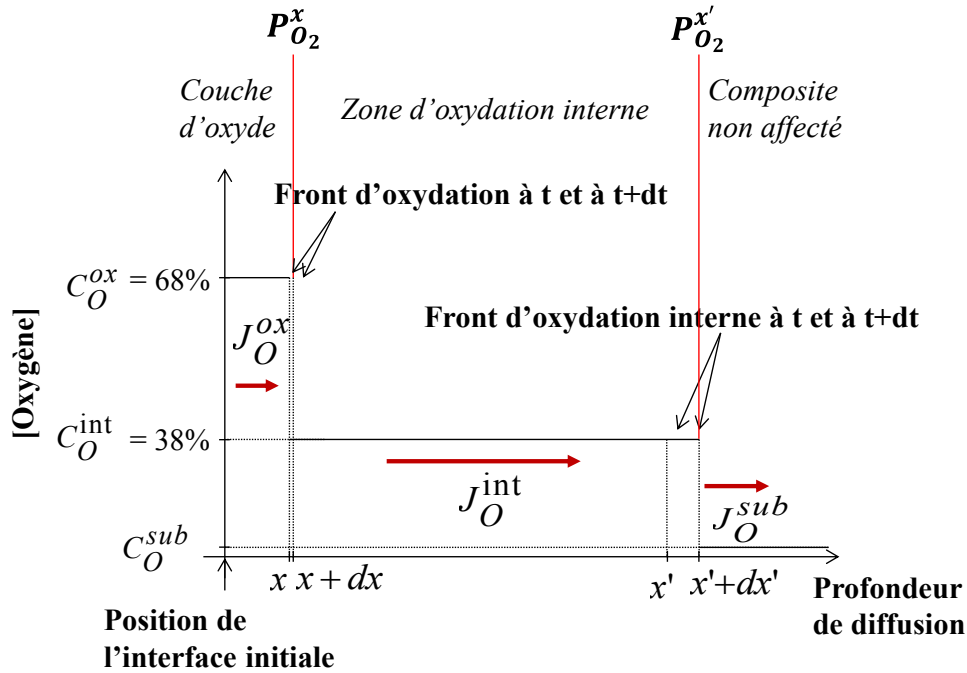


Figure I-6 : Schéma représentant la concentration en oxygène en fonction de la profondeur de diffusion de l'oxygène dans un composite Nb_{ss}-Nb₅Si₃ en cours d'oxydation. Les concentrations en oxygène (C_O^{ox} , C_O^{int} , C_O^{sub}) ont été mesurées par spectroscopie de photons X par dispersion de longueur d'onde (WDS) ; x et x' représentent respectivement les interfaces couche d'oxydes-zone d'oxydation interne et zone d'oxydation interne-substrat non affecté ; $P_{O_2}^x$ et $P_{O_2}^{x'}$ sont respectivement les pressions d'équilibre en oxygène des couples Si-SiO₂ et Ti-TiO₂ ; Les flux d'oxygène propres à chaque zone sont notés J_O^{ox} , J_O^{int} , J_O^{sub} .

Alors que la première voie nécessite des changements profonds de structure, la seconde peut être obtenue en modifiant l'activité des espèces gouvernant les pressions d'équilibre en oxygène aux interfaces. D'après l'expression des constantes K_{Ti/TiO_2} et K_{Si/SiO_2} , cela revient soit à diminuer l'activité du titane du système, soit à augmenter celle du silicium.

Le manque de données thermodynamiques pour ces systèmes ne permettant pas de calculer les activités en Ti et en Si, seul un travail expérimental peut permettre d'évaluer l'effet de leur modification. C'est ce qui a été entrepris dans les travaux réalisés au laboratoire et rapportés dans l'article [24]. Les principaux résultats sont résumés dans la section suivante.

5) Influence des éléments Al, Ti et Si sur le comportement en oxydation

Sur la base de la composition d'un alliage modèle de type MASC [46] (Metal And Silicide Composite, 47Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si en % at.), l'approche expérimentale suivie dans [24] a consisté à faire varier les teneurs des éléments Ti, Si et Al tout en maintenant le mode

d'élaboration des alliages constant (fusion à l'arc des éléments purs suivie d'une étape de recuit de 24 h à 1200°C sous vide secondaire). La variation des teneurs en aluminium se justifie du fait que ce dernier contribue à augmenter la concentration apparente du silicium. Les compositions des alliages testés sont rassemblées dans le Tableau I-1.

	Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si
MASC	47	25	8	2	2	16
10Ti	62	10	8	2	2	16
15Ti	57	15	8	2	2	16
19Si	44	25	8	2	2	19
23Si	40	25	8	2	2	23
4Al	45	25	8	2	4	16
8Al	41	25	8	2	8	16

Tableau I-1 : Composition (% at.) des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ étudiés dans [24]

Les compositions et les taux de phases de ces 7 alliages ont été déterminés, puis des essais thermogravimétriques de 50 h à 1100°C ont été réalisés. Ces conditions permettent en effet d'évaluer, à microstructure équivalente, l'effet de la composition sur les propriétés en oxydation. La Figure I-7 regroupe la valeur des constantes paraboliques d'oxydation en fonction de la fraction massique de solution solide présente dans chacun des alliages.

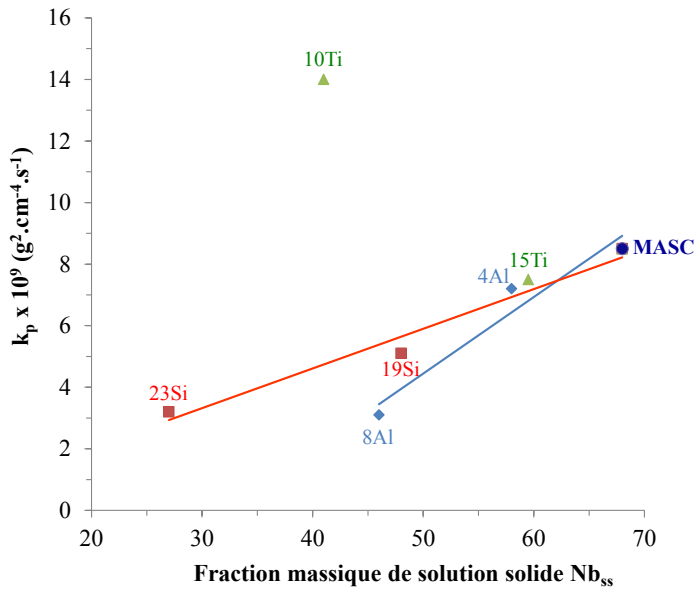


Figure I-7 : Evolution des constantes paraboliques d'oxydation k_p en fonction de la fraction massique de solution solide Nb_{ss}

En parfait accord avec l'approche théorique présentée précédemment, l'augmentation de l'activité en silicium à travers l'augmentation des concentrations en silicium et en aluminium contribue effectivement à augmenter la proportion de siliciures dans les alliages, et à diminuer les valeurs des constantes d'oxydation paraboliques. Une diminution de l'activité en titane de

l'alliage à travers une réduction de sa concentration de 25 à 15 % at. diminue également la valeur des k_p . Toutefois, une diminution plus marquée de la teneur en titane (10 % at.) conduit à l'effet inverse. De plus, les constantes d'oxydation paraboliques des alliages 8Al et 23Si, qui présentent des taux de solution solide clairement différents (respectivement 46 %m. et 27 %m.), sont parfaitement comparables montrant que le modèle de Zhou *et al.* [38] est inadapté pour expliquer l'effet de la chimie des phases sur les cinétiques d'oxydation.

Sur la base de ces résultats, une nouvelle composition d'alliage (44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si en % at., notée « alloy 1 ») présentant un comportement en oxydation optimisé comparativement à celui de l'alliage MASC a pu être proposée. Cette composition a été retenue dans le cadre du projet HYSOP et fera l'objet de l'étude proposée au chapitre III.

Hélas, la vitesse d'oxydation obtenue pour cet alliage optimisé reste trop élevée au regard des objectifs fixés par Bewlay *et al.* [47] (200 μm de consommation de composite après 10 h d'exposition à 1370°C). Aussi, comme c'est le cas pour les superalliages base nickel, des revêtements protecteurs doivent être développés en surface des composites $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ afin d'envisager une application à haute température sous atmosphère oxydante. Ces revêtements adaptés aux alliages base niobium font l'objet des paragraphes suivants.

II) Les solutions de protection pour alliages $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$

L'objectif premier lié au développement de revêtements protecteurs repose sur leur aptitude à former des oxydes à croissance lente, thermodynamiquement très stables, et parfaitement couvrants dans les conditions d'utilisation des pièces afin d'isoler le composite $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ de l'oxygène. D'une façon très générale, les espèces susceptibles de mener à la formation de tels oxydes sont l'aluminium, le chrome, et le silicium [48].

Cependant, ces critères liés uniquement aux propriétés des produits d'oxydation sont loin d'être les seuls à conditionner la nature du revêtement protecteur à déposer. En effet, compte tenu des conditions drastiques régnant en sortie de chambre de combustion (température de sortie de gaz pouvant atteindre 1600°C associée à des vitesses de rotation de plusieurs milliers de tours minutes [49]) et des exigences de l'industrie quant à la durée de vie des pièces mobiles, les revêtements doivent en outre :

- Posséder des résistances mécaniques intrinsèques élevées, notamment en fluage à haute température et en fatigue,
- Être capable de s'auto-réparer en cas de fissuration,
- Résister à l'abrasion/érosion engendré par les gaz chauds et par les particules ingérées par la turbomachine,
- Assurer une compatibilité mécanique optimale avec le substrat (coefficient de dilation, stabilité des interfaces),
- Garantir une stabilité structurale maximale avec le substrat (faible interdiffusion des éléments constitutifs du substrat et du revêtement),
- Pouvoir être élaborés à des coûts raisonnables, quelle que soit la géométrie des pièces.

1) Les revêtements pour alliages base niobium

De par les multiples avantages inhérents à cette technique, la pack cémentation (cémentation activée en caisse) est un traitement particulièrement adapté pour revêtir des pièces de géométries souvent complexes destinées aux applications hautes températures [50] [51] [52]. Elle permet en effet, par des processus diffusionnels en phase solide, de faire croître des revêtements d'épaisseurs homogènes et d'assurer un lien métallurgique de qualité optimale avec le substrat. Une description du procédé sera exposée en chapitre II. Les dépôts d'aluminium, de chrome ou de silicium par pack-cémentation sont respectivement dénommés procédé d'aluminisation (inventé en 1911 par Van Aller [53]), de chromisation (développé par Kelly en 1923 [54]) et de siliciuration (initié en 1954 par Fitzer [55]).

Chacun de ces procédés a été utilisé pour tenter de protéger les alliages base niobium de l'oxydation. Une rapide description des revêtements obtenus et de leurs propriétés est donnée ci-dessous :

Dépôts de chrome

Les revêtements développés par chromisation d'alliages base niobium consistent en une couche constituée de la phase de Laves $NbCr_2$ (cubique $Fd-3m$ en dessous de $1600^\circ C$ et hexagonal $P63/mmc$ au-dessus). Cette phase possède une température de fusion élevée ($T_f=1770^\circ C$) et de bonnes propriétés mécaniques à chaud (en fluage [56] et résistance à la rupture [57] notamment). En revanche, elle souffre d'une grande fragilité à température ambiante [56]. De plus, pour des températures supérieures à $1200^\circ C$, sa résistance à

l'oxydation est très limitée car NbCr_2 développe des produits d'oxydation peu couvrants, poreux et sujets à la desquamation [58]. Aussi, cette phase est plutôt destinée à jouer le rôle de phase de renfort au sein de matériaux composites Nb-NbCr₂ [59], à l'image des phases Nb₅Si₃. Ce type de revêtement protecteur n'a donc pas été étudié dans ce travail.

Dépôts d'aluminium

Parmi les différentes stœchiométries d'aluminures de niobium (Nb_3Al , Nb_2Al et NbAl_3 , présentées en Figure I-8), seule la phase NbAl_3 (cubique $Pm-3n$) est purement alumine formeuse [60] et capable d'apporter une protection efficace face à l'oxydation. Elle possède d'autres propriétés intéressantes comme sa faible densité ($4,54 \text{ g.cm}^{-3}$ [3]), son point de fusion élevé (1680°C [2]) et son coefficient de dilatation proche de celui de l'alumine [61]. En utilisant la technique d'aluminisation haute activité, cette phase est aisément développée en surface de niobium pur [62] [63] (Figure I-9 a) ou d'alliages de niobium [64] (Figure I-9 b).

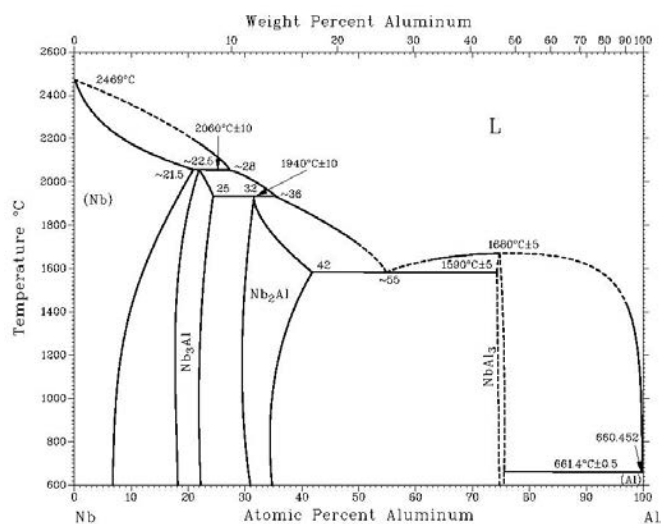


Figure I-8 : Diagramme d'équilibre de phases binaires Nb-Al proposé par Kattner [2]

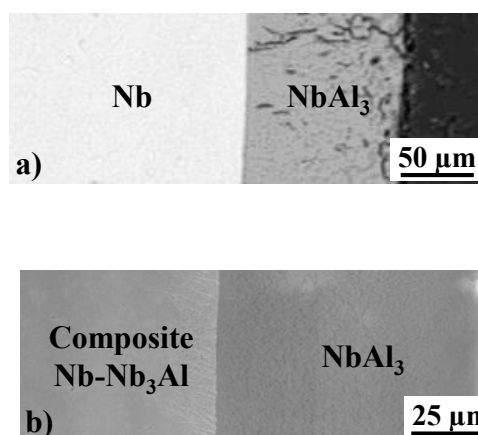


Figure I-9 : a) Revêtement NbAl_3 développé par aluminisation haute activité sur un substrat de Niobium pur (16 h 1000°C) [63]
b) Composite Nb-Nb₃Al (8 h 950°C) [64]

La protection apportée par ce type de revêtement est limitée pour deux principales raisons. Aux hautes températures, l'oxydation sélective de l'aluminium conduit rapidement à la formation de la phase NbAl_2 dont la teneur insuffisante en Al conduit à son oxydation linéaire sous forme de NbAlO_4 [62]. Aux températures intermédiaires ($\approx 800^\circ\text{C}$), les échantillons souffrent de dégradations accélérées dues au phénomène de peste (fragmentation du composé de manière catastrophique). Ce processus de dégradation semble là aussi associé à la transformation de NbAl_3 en NbAl_2 , dont la variation de volume associée provoque des contraintes, la décohésion des grains et par conséquent une oxydation localisée au niveau des

jointes de grains, menant *in fine* à la pulvérisation du matériau [65]. Ces comportements ont été globalement confirmés à travers l'étude de la phase pure NbAl_3 [66].

La littérature rapporte l'effet bénéfique de divers éléments sur les propriétés de l'aluminure de niobium NbAl_3 . Par exemple, la substitution d'une partie des atomes de niobium par du titane est susceptible d'augmenter sa résistance mécanique à haute température et sa ténacité à température ambiante [67], comme c'est le cas pour Nb_3Al ou Nb_5Si_3 [68]. Le chrome quant à lui permet d'augmenter le caractère protecteur des produits d'oxydation formés en surface de NbAl_3 en facilitant la formation d'une couche d'alumine couvrante et continue [69]. Enfin, en tant qu'élément très peu soluble dans NbAl_3 (limité à 2 % at. à 1000°C [70]), le silicium peut conduire à la formation d'une phase ternaire $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{Si}_5$ visiblement très résistante à l'oxydation haute température [71]. Les trois éléments Ti, Cr et Si étant présents dans les alliages $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$, des propriétés intéressantes semblent promises à ce type de revêtement or très peu de revêtements de type NbAl_3 ont été envisagés ces 20 dernières années.

Remarquons finalement que les travaux de Rapp [64] ont montré que le dépôt électrolytique d'une couche intermédiaire de nickel sur un substrat Nb- Nb_3Al conduisait après aluminisation à la formation d'une couche de NiAl (Figure I-10).

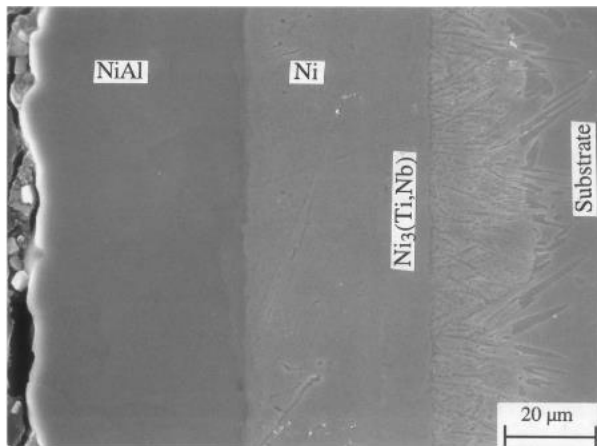


Figure I-10 : Revêtement NiAl développé en surface d'un alliage Nb- Nb_3Al [64]

Les performances de ces revêtements se sont révélées très prometteuses en conditions d'oxydation isothermes et cycliques. Hélas, cette transposition des systèmes de protection développés depuis des dizaines d'années sur les superalliages base nickel [72] n'est pas aisément réalisable sur des composites $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. En effet, de simples considérations thermodynamiques montrent que la teneur élevée en silicium du substrat amène à la formation de phases type Ni_xSi_y dont les températures de fusion sont particulièrement basses ($T_f^{\text{NiSi}} = 966^\circ\text{C}$ [73]).

Enfin, Zamoum [99] a montré la possibilité de réaliser des aluminisations sur le niobium revêtu au préalable de ruthénium (par PVD magnétron) afin d'obtenir des revêtements protecteurs de type RuAl, plus compatibles que NiAl avec les substrats Nb-Nb₅Si₃. Toutefois, ce type de revêtement est particulièrement difficile à obtenir sur des pièces complexes. Cette voie a été suivie parallèlement au développement des revêtements de siliciures dans le cadre du projet HYSOP mais les difficultés liées à l'élaboration n'ont pas pu être levées.

Dépôts de silicium

Au regard de la quantité de travaux dédiés au développement de revêtements protecteurs de type siliciures, il apparaît que ces revêtements intermétalliques riches en silicium se sont progressivement imposés comme la solution de revêtements la plus efficace pour la protection des alliages base niobium. La partie suivante leur est entièrement consacrée.

2) Les revêtements protecteurs à base de siliciures

Deux types de revêtements ont été particulièrement étudiés, tous deux mettant en jeu la technique de cémentation pour élaborer les revêtements :

- Les revêtements à base de NbSi₂,
- Les revêtements de type M₇Si₆ avec (M = Nb, Ti, Fe, Co, Ni, Cr) dont le développement a été réalisé au laboratoire au cours des 25 dernières années.

a) Les revêtements à base de NbSi₂

Les di-siliciures de métaux réfractaires (MSi₂, ou M = Ta, V, Mo, Nb...) sont très attractifs pour les applications en tant que revêtements à haute température. En effet, leurs propriétés mécaniques à haute température sont globalement élevées [74] [75] et leur réfractarité associée à une teneur importante en silicium (de l'ordre de 66 % at.) leur confère respectivement une grande stabilité thermique et un caractère silice formeur. La croissance de la silice étant plus lente que celle de l'alumine sur le domaine 1000-1500°C, on comprendra l'intérêt de ce type de composés dont le plus connu, mais aussi le seul à être utilisé aujourd'hui à haute température (élément chauffant de four « Super-Khantal »), est le di-siliciure de molybdène MoSi₂. Cependant, un revêtement à base de ce composé est difficilement envisageable à la surface des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ pour deux raisons : le molybdène n'est pas aisément déposable par pack-cémentation [76] et le coefficient d'expansion thermique de MoSi₂ est faible ($8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [77]) devant celui de l'alliage Nb_{ss}-

Nb_5Si_3 ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [78]). La littérature fait d'ailleurs état du mauvais comportement en oxydation de revêtements MoSi_2 [64] déposés sur des substrats $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_3\text{Al}$ dont le coefficient de dilatation est de l'ordre de $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Son homologue au niobium, NbSi_2 ($T_f = 1930^\circ\text{C}$ [77]), présente des propriétés le rendant davantage compatible avec le substrat. Son coefficient de dilatation thermique ($11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [77]) implique une mise en compression du revêtement lors de cyclage thermique et assure potentiellement la fermeture d'éventuelles fissures. De plus, sa structure $C40$ (hexagonal $P6_222$, comme CrSi_2 , VSi_2 et TaSi_2) lui confère une certaine ductilité à température ambiante [79] et une résistance au fluage élevée à haute température [80].

Microstructure des revêtements obtenus

La phase NbSi_2 peut facilement être élaborée par pack-cémentation à la surface de différents substrats base niobium [81,82,83]. Les microstructures obtenues, soit à l'issue d'un couple de diffusion Nb/Si [84], soit par siliciuration d'un alliage C-103 ($\text{Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr-0.5Ta-0.5W}$ en % at.) [81] sont parfaitement comparables (Figure I-11). Tous les siliciures de niobium décrits sur le diagramme d'équilibres de phases Nb-Si [12] à la température d'essai sont observés, et la phase superficielle NbSi_2 est bien plus épaisse que Nb_5Si_3 .

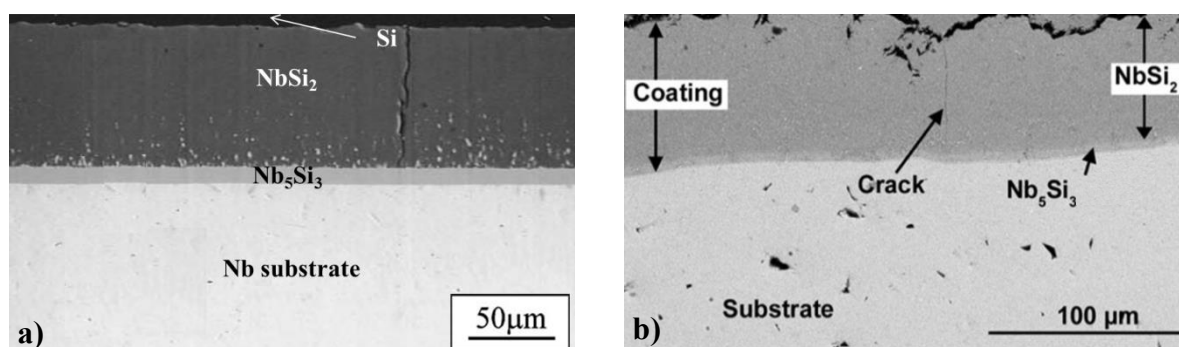


Figure I-11 : Comparaison entre **a**) un couple de diffusion Nb/Si (16 h à 1350°C [84]) et **b**) un revêtement déposé par siliciuration haute activité sur un alliage C-103 ($\text{Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr-0.5Ta-0.5W}$ en % at) (6 h 1100°C [81])

Dans la phase NbSi_2 , le silicium est de loin l'espèce la plus mobile [84], à l'image de ce qui a été initialement montré pour le di-siliciures de molybdène MoSi_2 par Salamon et Mehrer [85]. Ces auteurs ont en effet découvert que la vitesse de diffusion de traceurs ^{71}Ge (se substituant sur le sous-réseau du silicium) était supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de traceurs ^{99}Mo . Des constats identiques ont d'ailleurs été réalisés dans le cas des composés VSi_2 [86], TaSi_2 [87] et Nb_5Si_3 [84]. La croissance de la couche de NbSi_2 résulte ainsi de la

diffusion interne du silicium à travers le composé NbSi_2 et de sa réaction avec les atomes de niobium du substrat.

A l'inverse, la croissance de la couche Nb_5Si_3 est due à l'interaction entre le substrat et NbSi_2 . Buscaglia et al. [84] supposent que NbSi_2 se décompose en Nb_5Si_3 et Si à l'interface $\text{NbSi}_2/\text{Nb}_5\text{Si}_3$. Le silicium libéré réagit avec les atomes de niobium du substrat pour former là encore Nb_5Si_3 . Ainsi, des réactions aux interfaces $\text{NbSi}_2/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ et $\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nb}$ sont impliquées dans la croissance de cette strate de Nb_5Si_3 . Des auteurs comme Semenov *et al.* [88] mettent en avant que compte tenu de son point de fusion très élevé ($T_f = 2520^\circ\text{C}$) et de sa résistance mécanique à haute température, cette strate peut jouer le rôle de barrière de diffusion et également contribuer à stopper d'éventuelles fissures avant qu'elles ne débouchent sur le substrat.

Propriétés en oxydation des systèmes revêtus

La principale limitation ayant tenu l'intermétallique NbSi_2 éloigné de toute application industrielle réside dans sa faible résistance à l'oxydation. En effet, l'oxyde de niobium Nb_2O_5 est réfractaire ($T_f = 1512^\circ\text{C}$) et ne se volatilise pas à 500°C comme le fait MoO_3 au cours de l'oxydation de MoSi_2 . Cette étape de volatilisation est importante puisqu'elle permet l'établissement d'une couche protectrice constituée de silice presque pure à la surface de MoSi_2 . Aussi, dans le cas de NbSi_2 , la couche d'oxydes formée à sa surface est toujours composée d'un mélange intime de SiO_2 et de Nb_2O_5 (Figure I-12) [89].

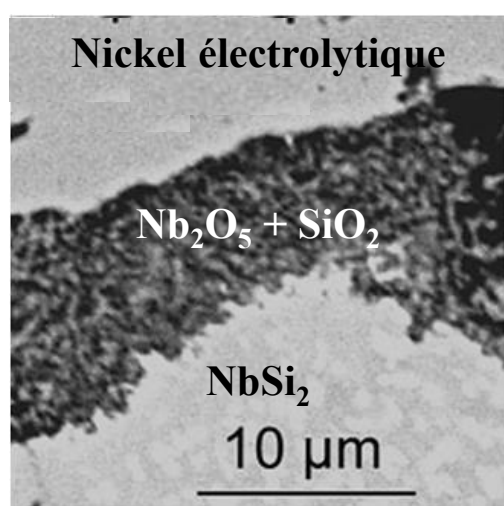


Figure I-12 : Vue en coupe d'un revêtement NbSi_2 déposé sur un substrat C-103 après 5 h d'exposition à l'air à 1100°C [81]

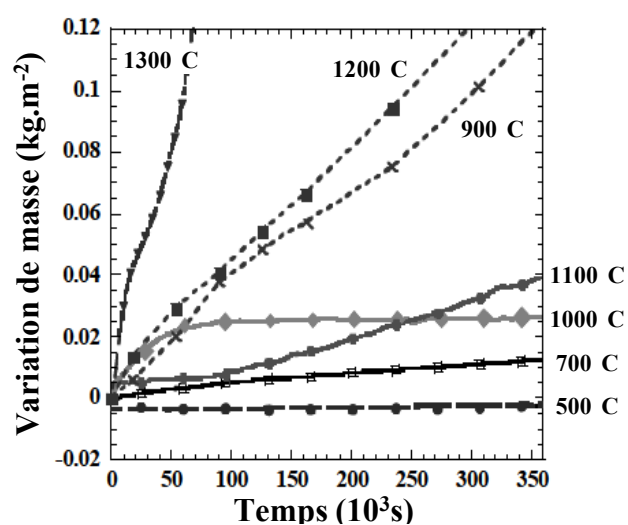
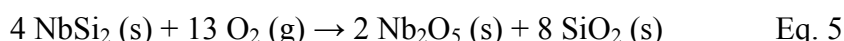
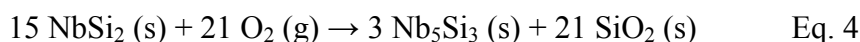


Figure I-13 : Variation de masse en fonction de la durée d'exposition à l'air à différentes températures pour des échantillons de NbSi_2 massifs [89]

Il s'en suit que ce mélange d'oxyde n'est absolument pas protecteur et que les cinétiques d'oxydation associées sont linéaires quelle que soit la température (Figure I-13). De plus l'oxydation sélective du silicium (Eq. 4), favorable du point de vue thermodynamique, n'est pas possible sans doute du fait de la cinétique de réaction élevée associée à la réaction d'oxydation simultanée (Eq. 5) :



Le caractère non protecteur du mélange d'oxydes formés peut être associé au coefficient de Piling-Bedworth (PBR) [90] particulièrement défavorable dans le cas des oxydes de niobium. En effet, ce coefficient traduisant la variation de volume molaire associée à la formation de l'oxyde mixte $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ à partir d'une mole de NbSi_2 vaut dans le cas présent 2,75. Cette valeur très élevée largement supérieure à 1 traduit que les produits d'oxydation formés en surface de NbSi_2 sont particulièrement contraints et seront très sensibles à l'écaillage lors de sollicitations thermomécaniques. C'est ce que tend à démontrer la Figure I-14 qui présente les variations de masse enregistrées lors de l'exposition à l'air à 1100°C d'un alliage C-103 revêtu par NbSi_2 en conditions isotherme et cyclique [81].

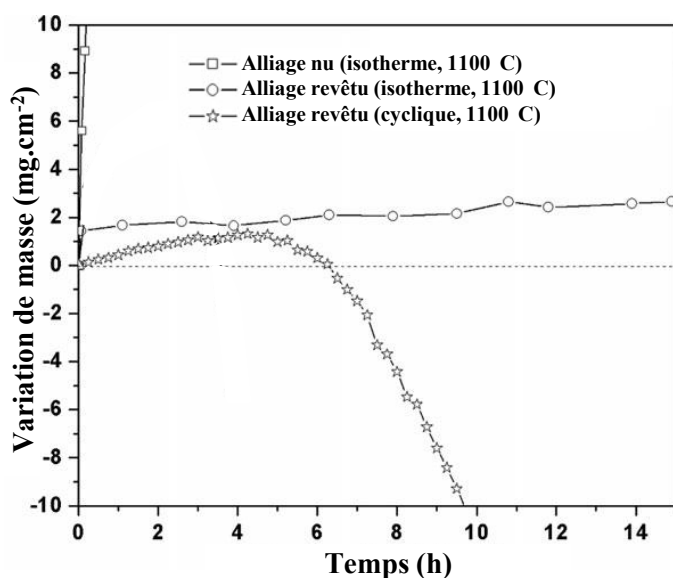


Figure I-14 : Variation de masse d'un alliage C-103 nu ou revêtu par NbSi_2 lors d'expositions à l'air à 1100°C en condition isotherme et cyclique (cycles de 15 min) en fonction du temps [81]

De plus, cette phase NbSi_2 est répertoriée dans la liste des composés sensibles au phénomène de peste [89] aux températures intermédiaires (aux alentours de 800°C), qui conduit à la pulvérisation rapide du matériau. Ce phénomène de dégradation accéléré est visible sur la Figure I-13 où les variations de masse d'un échantillon de NbSi_2 oxydé à 900°C sont de loin supérieures à celles enregistrées à 1000°C et 1100°C . Il a toutefois été montré que cette

susceptibilité n'est pas une propriété intrinsèque de NbSi₂ (à l'image de ce qui a été mis en évidence pour MoSi₂ [91]), mais qu'elle est fonction de la qualité métallurgique des échantillons testés. A titre d'exemple, des échantillons monocristallins de NbSi₂ ou polycristallins parfaitement densifiés ne souffrent pas de ce type de dégradation après 100 h d'exposition à 800°C, contrairement aux échantillons élaborés par fusion à l'arc pour lesquels le phénomène de peste apparaît après seulement 3 h d'exposition [92]. Dans ce sens, des observations en microscopie optique *in situ* réalisées par les mêmes auteurs [93] ont démontré que les fissures conduisant à la pulvérisation du matériau étaient initiées sur des défauts préexistants (qui étaient pour l'étude introduits en réalisant une empreinte de micro-dureté sur un échantillon monocristallin).

Des pistes d'amélioration ont été proposées pour adapter ces revêtements aux substrats Nb-Nb₅Si₃. Elles seront présentées en introduction au chapitre V relatif au développement de phases protectrices de type di-siliciures de métaux réfractaires.

Globalement, face aux limitations rencontrées à travers l'utilisation de revêtements à base de siliciures simples NbSi₂ que ce soit du point de vue mécanique aux températures intermédiaires ou concernant la nature peu protectrice des produits d'oxydation, la recherche visant à la protection des alliages base niobium s'est tournée dans les années 90 vers le développement de siliciures complexes.

b) Les revêtements à base de siliciures complexes M₇Si₆

Les revêtements protecteurs pour alliages de niobium nommés R512A (siliciures de chrome et de titane) et R512E (siliciures de chrome et de fer), mis au point en 1965 par Priceman et Sama [94], ont constitué le standard industriel pendant une quarantaine d'années [95]. Leur élaboration relève d'un procédé de dépôt de bouillies (slurry coatings) suivi de traitements thermiques. L'épaisseur des revêtements ainsi formés peut atteindre 150 µm. Ils se composent de divers siliciures dont la teneur en métalloïde varie de 37,5 % at. (M₅Si₃) côté substrat à 66,7 % at. (MSi₂) en face externe. La nature des phases intermédiaires, visiblement très résistantes à l'oxydation, consiste en des composés iso-structuraux des familles M₁₁Si₈, M₆Si₅ et M₇Si₆ basés sur les systèmes Nb-Ti-Cr-Si ou Nb-Fe-Cr-Si.

Parmi ces siliciures, les composés M₇Si₆ se sont révélés posséder des propriétés particulières à plusieurs égards :

- Du point de vue cristallographique, la structure de la phase M_7Si_6 au niobium et au fer ($Nb_3Fe_3CrSi_6$) a été résolue par Vilasi *et al.* [96]. Il a par la suite été montré qu'un des intérêts majeurs de cette structure, de groupe d'espace $P4_2/mbc$, réside dans les nombreuses substitutions qu'elle autorise. Les travaux de Brequel [97] ont en effet révélé que le niobium pouvait être partiellement voire entièrement substitué par du titane, alors que ceux de Vilasi *et al.* [98] ont montré que le fer peut être substitué par des éléments potentiellement plus nobles comme le cobalt ou le nickel,
- Ces composés contenant à la fois du silicium et du chrome, possèdent un caractère à la fois chromine et silice formeur,
- Leur coefficient de dilatation thermique de l'ordre de $13.10^{-6} K^{-1}$ est compatible avec celui des alliages base niobium ($10,5.10^{-6} K^{-1}$),
- Leur faible densité (atteignant au maximum 6,5 pour les composés au niobium [99]) est du même ordre de grandeur que celle des alliages $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$.

En parallèle, différents travaux, dont ceux de Rapp [100], ont montré que le co-dépôt de différentes espèces comme Fe, Cr, Si en une seule étape est réalisable par cémentation activée. Ainsi, afin de pouvoir réaliser les revêtements de type M_7Si_6 à la surface du niobium de façon parfaitement maîtrisée, d'importants travaux ont été dédiés [97] [98] [99] à l'obtention des données diagrammatiques associées aux systèmes Nb-Fe-Si, Nb-Cr-Si, Nb-Fe-Cr et Nb-Fe-Cr-Si. Ils ont permis de choisir les compositions d'alliages donneurs assurant la formation de revêtements M_7Si_6 par la technique de pack cémentation. Les conditions de température, de temps et la nature de l'halogénure permettant le co-dépôt des espèces silicium, fer, et chrome ont quant à elles pu être affinées au cours des travaux de Zamoum [99] et Knittel [6].

Microstructure des revêtements M_7Si_6 obtenus

Les substitutions mentionnées ci-dessus rendent possibles le dépôt des revêtements de type M_7Si_6 à la surface des substrats $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ riches en titane. Les caractéristiques microstructurales et en oxydation des revêtements M_7Si_6-TiX où ($X = \text{fer, cobalt ou nickel}$) ont été caractérisées au cours de la thèse de Knittel [6]. Les principaux résultats sont mentionnés dans l'article [101] que le lecteur pourra consulter en annexe.

A titre d'exemple, la Figure I-15 présente l'aspect en section d'un revêtement au cobalt obtenu par pack cémentation pendant 24 h à $1200^\circ C$, ainsi que la nature cristallographique et la composition des siliciures présents dans ce revêtement. Les phases constitutives du

revêtement contiennent de 41 à 46,5 % at. Le composé M_7Si_6 représente la première strate et contient jusqu'à 13 % at. Cr. La strate située sous celle-ci correspond à la phase M_8Si_7 elle-même répertoriée pour présenter des propriétés en oxydation très intéressantes [102].

La parfaite adhérence de ces revêtements au substrat est apportée par le mode de croissance gouverné par la diffusion dans le substrat des espèces Si, Ti, Co et Cr en phase solide. La microstructure initiale du composite Nb_{ss} - Nb_5Si_3 demeure d'ailleurs visible dans les strates internes des revêtements.

	Phase	Point	Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si	Co
Co	M_7Si_6	1	10.5	9.9	2.8	12.7	0	46.6	17.1
	M_7Si_6	2	13.3	9.3	1.0	12.6	0	46.2	17.2
	M_8Si_7	3	17.3	7.7	1.6	2.9	0	46.7	23.5
	M_8Si_7	4	14.2	9.1	5.1	3.4	0	46.2	21.6
	$M_{11}Si_8$	5	31.8	17.0	2.7	2.6	0	41.9	3.9
	M_5Si_4	6	23.5	19.9	10.1	0.5	0	45.7	0.3

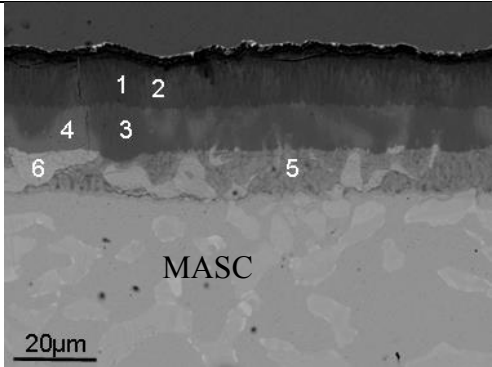


Figure I-15 : Structures cristallographiques et compositions chimiques déterminées à la microsonde électronique des différentes strates observables sur les sections transverses des revêtements M_7Si_6 -TiCo à l'issue d'une cémentation de 24 h à 1200°C sur un substrat MASC.

Les compositions mesurées pour les différents siliciures permettent d'identifier leur nature cristallographique, et finalement les transformations subies par les phases constituant l'alliage MASC (Nb_{ss} et Nb_5Si_3) au cours du processus de cémentation. Elles sont mentionnées au Tableau I-2.

Tableau I-2 : Transformations subies par les phases constituant l'alliage MASC au cours du processus de cémentation

Revêtement	Evolution de la composition des phases à l'issue des dépôts			
X = Co	$(Nb, Ti)_{ss}$	$\rightarrow Nb_5Si_3$	$\rightarrow M_{11}Si_8$	$\rightarrow M_8Si_7 \rightarrow M_7Si_6$
	$(Nb, Hf)_5Si_3$		$\rightarrow M_6Si_5$	$\rightarrow M_8Si_7 \rightarrow M_7Si_6$

Nous mentionnerons que les propriétés physicochimiques et en oxydation des phases pures M_7Si_6 -TiX où Nb est totalement substitué par Ti et avec X = Fe, Co, Ni ont été étudiées dans le cadre de mon stage de master 2 et poursuivies au cours des présents travaux de thèse. Ces résultats font l'objet d'un article que le lecteur pourra également consulter en annexe [103].

Comportement en oxydation des revêtements protecteurs M_7Si_6-TiX ($X = Fe, Co$ ou Ni)

Le comportement en oxydation isotherme des revêtements M_7Si_6 , déposés sur l'alliage MASC, a été évalué sur le domaine 1100-1300°C [6]. En général, des essais thermogravimétriques limités à 50 h ont été réalisés. Les gains de masse associés aux essais réalisés à 1100°C et 1200°C sont très faibles et du même ordre de grandeur, respectivement inférieurs à $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$ et $1,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ quelle que soit la nature de X. Le traitement des courbes thermogravimétriques a confirmé que les cinétiques d'oxydation de ces composés sont de type parabolique. Les valeurs des constantes d'oxydation k_p , allant de $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à $2,6 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1100°C et de $2,1 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à $7,0 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1200°C, sont parfaitement comparables à celles déterminées pour les composés M_7Si_6-TiX [103] élaborés purs par métallurgie des poudres. Elles sont aussi du même ordre de grandeur que celles déterminées pour des revêtements alumine formeurs comme NiAl [104]. Cette faible influence de la nature de X dans ces conditions est associée à des produits d'oxydation de nature similaire, majoritairement composés de silice et de chromine.

A l'opposé, la résistance en oxydation cyclique est dépendante de la nature de X dans ces revêtements M_7Si_6-TiX . Les résultats obtenus par Knittel lors de cycles d'1 heure à 1100°C avec les systèmes avec $X = Fe, Co$ et Ni ont permis de mettre en évidence ces différences majeures (Figure I-16).

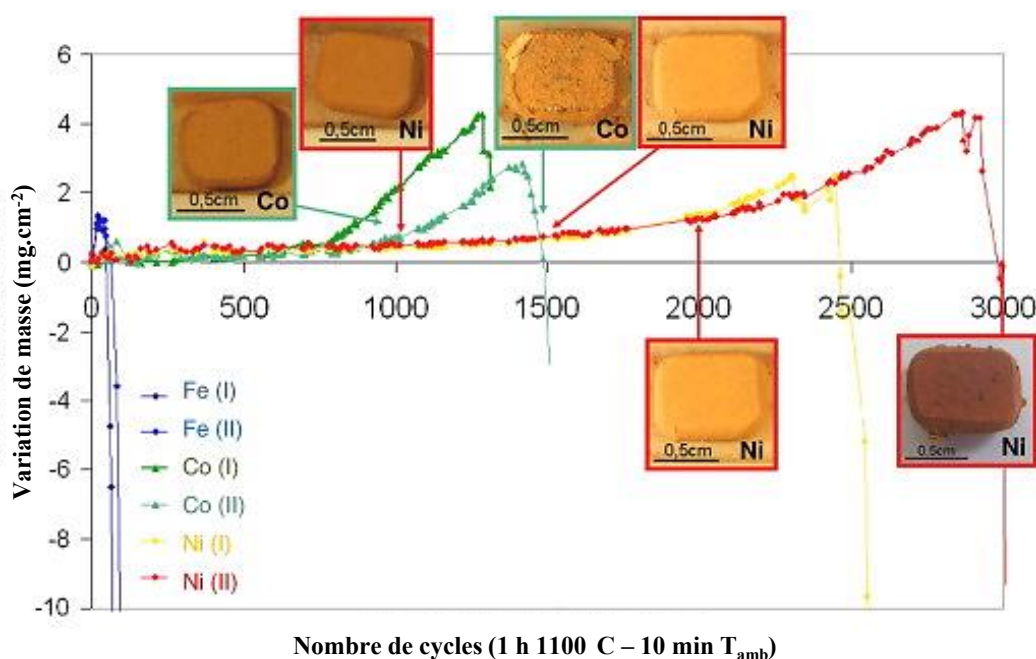


Figure I-16 : Courbes d'oxydation cyclique enregistrées à 1100°C pour l'oxydation des alliages MASC revêtus par M_7Si_6-TiX ($X = Fe, Co$ ou Ni)

Les résultats illustrent clairement que les revêtements au fer ne sont pas résistants dans ces conditions d'essai particulièrement sévères, puisque après seulement 40 cycles, des pertes de masse importantes sont enregistrées. Ces dernières sont associées à une fissuration marquée du revêtement protecteur conduisant à sa desquamation.

A l'inverse, les durées de vie des échantillons au cobalt et au nickel respectivement de l'ordre de 1300 et 2600 cycles montrent une résistance aux contraintes thermomécaniques très élevée, proche de celle des superalliages base nickel actuels revêtus par des intermétalliques alumine formeurs.

Toutefois, l'évaluation du comportement en oxydation de ces revêtements a montré que seuls les revêtements au fer semblaient pouvoir maintenir leur caractère protecteur à 1300°C. En effet, la microstructure du revêtement au fer s'est révélée stable à l'issue d'un essai de 50 h à cette température alors que des évolutions structurales nettes ont été observées pour les alliages au nickel et au cobalt dans les mêmes conditions.

Une autre différence a également été visualisée lors des essais menés à 1300°C. Elle se situe au niveau des produits d'oxydation formés. En effet, les oxydes formés en surface des siliciures au fer sont majoritairement constitués de silice, d'une solution solide $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de l'oxyde mixte $\text{Ti}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_5$ et de TiO_2 rutile. Dans le cas des revêtements au nickel et au cobalt, les espèces majoritairement présentes sont uniquement la silice, l'oxyde mixte TiCr_2O_5 et le rutile TiO_2 . La diffraction des rayons X révèle que les pics caractéristiques de la structure corindon de Cr_2O_3 ne sont quasiment plus détectables pour ces deux revêtements. Ceci est en accord avec le comportement connu des alliages chromino formeurs dont l'emploi est en général limité à 1000-1100°C du fait de l'oxydation de la chromine en oxyde CrO_3 volatil [105]. Ce résultat traduit aussi l'intérêt du fer qui en formant une solution solide $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ permet de diminuer la volatilisation de cette couche externe.

III) Problématiques de corrosion liées aux températures d'emploi

Comme cela a déjà été évoqué, les revêtements développés dans ce travail seraient destinés à protéger les alliages base niobium mis en œuvre dans les parties les plus chaudes des turbomachines (aubes, segments des turbines haute pression). Les températures de peau de ces pièces pourraient alors dépasser 1200°C.

Outre le fait que ces hautes températures accélèrent les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu, d'autres problématiques leur sont associées. Il est en effet nécessaire pour approcher les conditions environnementales réelles régnant dans les turbomachines de tenir compte de l'effet de la vapeur d'eau générée lors de la combustion et des mélanges d'oxydes vitreux (CMAS) susceptibles de se former sur les pièces. Les deux paragraphes ci-dessous donnent quelques données physicochimiques concernant le comportement des oxydes qui nous intéressent dans ces milieux.

1) Effet de la présence de vapeur d'eau

Quelle que soit la nature de la barrière thermique envisagée (zircone yttrée, zirconate de gadolinium, etc.), son rôle consiste à diminuer la température ressentie par les parties métalliques ou intermétalliques [106]. Sa microstructure très poreuse et la conductivité anionique élevée ne permettent en aucun cas d'isoler les pièces de l'atmosphère oxydante environnante. Des auteurs britanniques [107] ont d'ailleurs démontré que la présence ou non d'une barrière thermique de type zircone yttrée n'affectait que très peu, voire pas, la cinétique de croissance d'une couche d'alumine en surface d'un composé MCrAlY.

Par conséquent, les oxydes formés en surface des revêtements (et qui doivent servir de couche d'accroche à la barrière thermique) vont rencontrer des proportions importantes de vapeur d'eau en service. La littérature reflète largement l'influence significative de la pression de vapeur d'eau sur les propriétés de nombreux oxydes [108] [109], et particulièrement de la chromine et de la silice qui sont les oxydes protecteurs formés à l'air à la surface des revêtements M_7Si_6 .

D'une part, les processus de transport des espèces dans la couche d'oxyde et leur nature (O_2 , OH^- ou H_2O) peuvent être modifiés, influençant les cinétiques globales d'oxydation des matériaux. Ce phénomène est particulièrement connu pour les alliages chromino-formeurs [110] pour lesquels il a été montré que le sens de croissance de la couche d'oxyde [111], la taille des grains d'oxyde [112] et l'adhérence substrat-couche d'oxyde [113] pouvaient être affectés par la présence de vapeur d'eau.

D'autre part, les travaux conduits notamment par Jacobson *et al.* [114] ces dernières années ont montré que bon nombre d'oxydes métalliques peuvent former des composés volatils par

réaction avec la vapeur d'eau, voire avec l'oxygène et l'eau. Les hydroxydes ou oxyhydroxydes les plus volatils sont d'ailleurs ceux de chrome et de silicium [115]. La Figure I-17 présente les pressions de vapeur des différentes espèces volatiles à base de chrome calculées à partir de données thermodynamiques obtenues par Ebbinghaus [116] en fonction de la température. Il apparaît clairement que $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (g) est l'espèce la plus volatile jusqu'à 1300°C , et qu'au-delà de cette température les pressions de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (g), $\text{CrO}_2(\text{OH})$ (g) et CrO_3 (g) atteignent des valeurs comparables.

Dans le cas de la silice, différentes réactions conduisant à la formation d'espèces appartenant au système Si-O-H sont là aussi possibles. La Figure I-18 présente les pressions de vapeurs des espèces $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})$ et $\text{SiO}(\text{OH})_2$ calculées à partir de deux sets de données thermodynamiques (A : [117] et K : [118]). Même si ces données présentent des écarts significatifs, les auteurs s'accordent pour dire que les espèces volatiles formées présentent des pressions de vapeur élevées.

Ainsi en présence d'eau, la formation de ces hydroxydes peut conduire à l'évaporation de la couche protectrice et donc à l'accélération de la vitesse d'oxydation du revêtement.

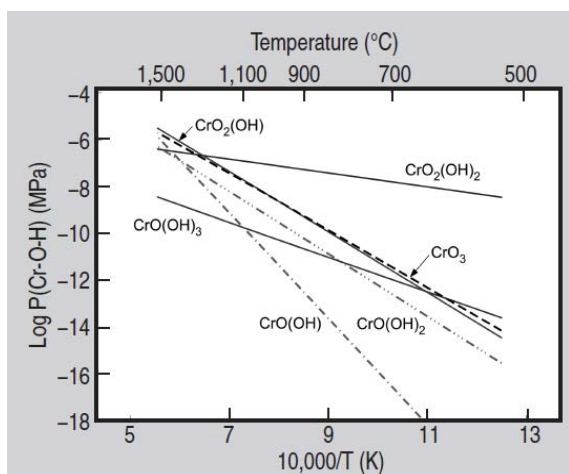


Figure I-17 : Pressions de vapeur des espèces volatiles du système Cr-O-H en fonction de la température calculées à partir des données thermodynamiques de [116] dans une atmosphère contenant 10^{-2} MPa $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ and 10^{-2} MPa $\text{O}_2(\text{g})$

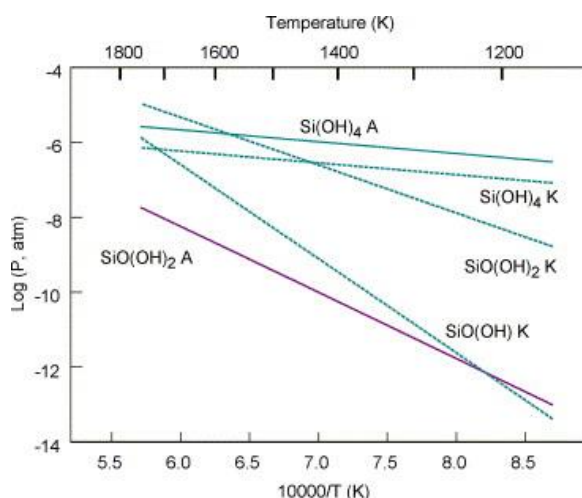


Figure I-18 : Pressions de vapeurs des espèces volatiles du système Si-O-H en fonction de la température calculées à partir des données thermodynamiques de [117] (A) et [118] (K) ($x(\text{H}_2\text{O})=0,37$ et $P(\text{total})=1$ bar)

Concernant TiO_2 , un autre oxyde formé en surface des revêtements M_7Si_6 , une accélération de la cinétique d'oxydation est également attendue lorsque la vapeur d'eau est présente dans l'atmosphère de l'essai [119]. Aucune volatilisation d'espèces appartenant au système Ti-O-H n'est toutefois mentionnée dans cette étude.

2) Corrosion par les CMAS

Un moteur d'avion en fonctionnement ingère toutes les particules minérales présentes dans l'air (poussières, sable, cendres volcaniques, embruns marins, sédiments, roches, argiles, etc.) comme en témoigne la macrographie prise lors d'un décollage [120] (Figure I-19) d'un avion C-17 Globemaster III.



Figure I-19 : Illustration des quantités de sable ingérées par les turbines lors du décollage d'un avion C-17 Globemaster [120]

Les vitesses de rotation très élevées dans les différents étages du turboréacteur permettent d'entraîner les particules les plus grosses dans le flux d'air secondaire, et les plus petites ($> 10 \mu\text{m}$) pénètrent quant à elles vers le cœur de la turbine. Leur passage dans la chambre de combustion entraîne leur ramollissement, voire leur fusion, et leur dépôt à la surface des pièces situées dans le trajet des gaz chauds (chambre de combustion, aubes fixes ou mobiles, anneau de turbine [121]). Dès lors, des interactions physico-chimiques sont susceptibles de se produire entre ces dépôts et les barrières thermiques.

La composition de ces dépôts a pu être estimée lors d'expertises post-mortem conduites sur des pièces dégradées [122] [123]. La littérature mentionne que leur composition varie en fonction des régions survolées, mais il apparaît que les oxydes CaO , MgO , Al_2O_3 et SiO_2 y sont systématiquement présents. Dès lors, ces aluminosilicates de calcium et de magnésium ont pris le nom aujourd'hui bien connu de CMAS. Des oxydes de fer, de titane et de nickel y sont parfois présents suite à l'oxydation de débris de composants du moteur véhiculés par les gaz chaud. Le point de fusion de ces mélanges se situe dans la gamme $1100\text{-}1250^\circ\text{C}$.

Globalement, les dégradations engendrées sont de deux types : soit thermomécaniques compte tenu de l'écart des coefficients de dilatation thermique entre le CMAS et la céramique, provoquant lors des refroidissements un écaillage prématuré de la barrière thermique [124], soit purement chimique, provoquant une dissolution progressive de la céramique et la perte de ses propriétés d'isolant thermique [125]. Il peut en résulter une mise à nue de la couche de

liaison (bond coat) qui peut alors se trouver en contact avec le dépôt vitreux. La corrosion qui en résulte peut alors être très significative comme l'atteste la Figure I-20 présentant une aube de turbine en retour de vol.

Des compositions de CMAS synthétiques représentatives de celles des mélanges d'oxydes formés en vol ont été synthétisées au cours de la thèse de Chellah [126] de façon à étudier les interactions de ces dépôts vitreux avec les barrières thermiques et à rechercher de solutions limitant leur effet. Ces mélanges d'oxydes se révèlent particulièrement agressifs et infiltrants, provoquant aujourd'hui des coûts de maintenance significatifs.

La littérature ne fait état d'aucune étude sur l'interaction d'un dépôt de type CMAS avec des substrats tels que ceux étudiés dans cette thèse et nous nous proposons d'aborder cette problématique au cours de ce travail.

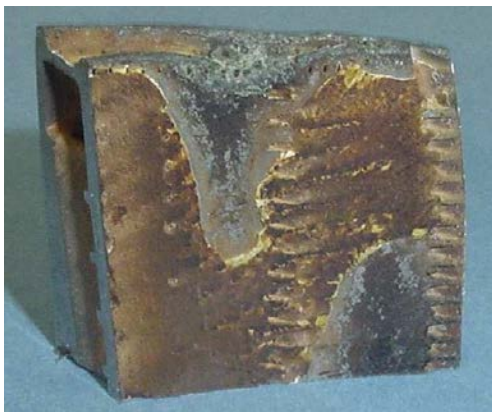


Figure I-20 : Macrographie d'une portion d'aube de turbine de retour de vol ayant subi un écaillage important de la barrière thermique [127]

Conclusion

Ce travail bibliographique met en évidence que les travaux entrepris ces dernières années ont permis à travers des démarches expérimentales systématiques de mieux cerner le rôle de différents éléments d'addition sur la microstructure et le comportement en oxydation des alliages $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$. Toutefois, le manque de données thermodynamiques associé au système Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si rend difficile la prévision de l'effet des éléments d'alliage sur les microstructures et sur le comportement à l'oxydation de ces matériaux. De plus, la grande sensibilité de ces alliages vis-à-vis de l'oxygène rend délicate la comparaison d'échantillons élaborés dans des conditions différentes.

La compréhension du mécanisme d'oxydation des composites $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ (présenté dans ce chapitre bibliographique) a permis de proposer une composition chimique optimisée du point

de vue de la résistance à l'oxydation (44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si en % at.). Elle a été choisie comme composition d'alliage de base du projet HYSOP. Les concepts liés aux microstructures et aux mécanismes d'oxydation de ces matériaux seront également exploités à travers le **chapitre III**, qui aura pour but d'évaluer l'influence de la finesse de microstructure sur la tenue à l'oxydation de l'alliage.

Bien que de composition optimisée, cet alliage souffre encore d'une résistance à l'oxydation trop faible et qui impose la mise en œuvre de revêtements protecteurs. Ceux-ci sont à base de siliciures de structures simples (MSi_2) ou complexes (phases M_7Si_6) et sont déposés par un traitement de diffusion : la cémentation activée en caisse. D'excellentes performances ont été montrées au cours de la thèse de Knittel [6] pour certaines compositions de revêtement. Toutefois les conditions d'essai qu'il a pu mettre en œuvre au cours de ses travaux doctoraux restent éloignées des conditions réelles rencontrées au sein de la turbine (température, durée d'utilisation, présence d'eau et de CMAS). C'est pourquoi les essais réalisés dans ce travail de thèse ont vocation à confirmer l'intérêt et à déterminer les conditions d'emploi des revêtements de type M_7Si_6 . Nous verrons que de nouvelles optimisations ont dû être réalisées afin d'utiliser ce type de revêtement (**chapitre IV**). Le potentiel du revêtement type $NbSi_2$ a également été évalué (**chapitre V**) sur la base de l'état de l'art présenté dans ce chapitre.

Enfin, cette étude bibliographique a mis également en avant l'importance de tester les échantillons revêtus sur des gammes de températures variées (de 815°C à 1300°C et plus), dans des conditions cycliques et isothermes afin de se rapprocher au maximum des futures conditions de service. De plus, la littérature ne fait état d'aucune étude sur l'interaction de la vapeur d'eau ou d'un dépôt de type CMAS avec des substrats tels que ceux étudiés dans cette thèse et nous nous proposons d'aborder cette problématique au cours de ce travail.

Références bibliographiques

-
- [1] Symonds, J., Clark, J. S., & Patton, W. L. (1963). Refractory alloy foil rolling development program. Du Pont de Nemours (EI) and Co Baltimore MD du Pont Metals center.
- [2] Kattner, U.R., (1992). Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook, ASM International, Ohio, 248.
- [3] Villars, P. (Ed.). (2007). Pearson's crystal data®: crystal structure database for inorganic compounds. ASM International.
- [4] Alhériitière, E., & Syre, R. (1970). Recherche et réalisation de nouveaux alliages de niobium résistant à haute température. *Revue de Physique Appliquée*, 5(3), 477-486.

- [5] R.C. Svedberg, Z.A. Foroulis, F.S. Pettit, Properties of high temperature alloys, Electro. Chem. Soc., p.331, (1976).
- [6] Knittel, S. (2011). Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d'alliages composites à base de niobium et de siliciures de type M_7Si_6 et M_8Si_7 envisagés comme revêtements protecteurs (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- [7] Balsone, S. J., Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Subramanian, P. R., Zhao, J. C., Chatterjee, A., & Heffernan, T. M. (2001). Materials beyond superalloys- exploiting high-temperature composites. Minerals, Metals and Materials Society/AIME, Structural Intermetallics 2001(USA), 99-108.
- [8] Bewlay, B. P., Lipsitt, H. A., Jackson, M. R., Reeder, W. J., & Sutliff, J. A. (1995). Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys. Materials Science and Engineering: A, 192, 534-543.
- [9] Lipsitt, H. A., Blackburn, M. J., & Dimiduk, D. M. (2001). High-temperature structural applications. Intermetallic compounds principles and practice, 3, 471-499.
- [10] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Subramanian, P. R., & Zhao, J. C. (2003). A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites. Metallurgical and Materials Transactions A, 34(10), 2043-2052.
- [11] Pollock, T. M., & Tin, S. (2006). Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. Journal of propulsion and power, 22(2), 361-374.
- [12] David, N., Cartigny, Y., Belmonte, T., Fiorani, J. M., & Vilasi, M. (2006). Thermodynamic description of the Cr-Nb-Si isothermal section at 1473K. Intermetallics, 14(4), 464-473.
- [13] Kim, W. Y., Tanaka, H., Kasama, A., & Hanada, S. (2001). Microstructure and room temperature fracture toughness of Nb_{ss}/Nb_5Si_3 in situ composites. Intermetallics, 9(9), 827-834.
- [14] Zifu, L. I., & Tsakirooulos, P. (2010). Study of the effects of Ge addition on the microstructure of Nb-23Si in situ composites. Intermetallics, 18(5), 1072-1078.
- [15] Yaney, D. L., & Joshi, A. (1990). Reaction between niobium and silicon carbide at 1373 K. Journal of Materials Research, 5(10), 2197-2208.
- [16] Willis, J. O., & Waterstrat, R. M. (1979). Superconductivity in Nb_5Si_3 . Journal of Applied physics, 50(4), 2863-2866.
- [17] Geng, J., Tsakirooulos, P., & Shao, G. (2006). The effects of Ti and Mo additions on the microstructure of Nb-silicide based in situ composites. Intermetallics, 14(3), 227-235.
- [18] Grammenos, I., & Tsakirooulos, P. (2010). Study of the role of Al, Cr and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Hf base alloys. Intermetallics, 18(2), 242-253.
- [19] Vellios, N., & Tsakirooulos, P. (2007). The role of Fe and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Sn silicide-based alloys. Intermetallics, 15(12), 1529-1537.
- [20] Vellios, N., & Tsakirooulos, P. (2007). The role of Sn and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si base alloys. Intermetallics, 15(12), 1518-1528.
- [21] Zhao, J. C., Bewlay, B. P., Jackson, M. R., & Peluso, L. A. (2001). Alloying and phase stability in niobium silicide in-situ composites. Structural intermetallics, 2001, 483-491.
- [22] Mathieu, S., Knittel, S., Berthod, P., Mathieu, S., & Vilasi, M. (2012). On the oxidation mechanism of niobium-base *in situ* composites. Corrosion science, 60, 181-192.
- [23] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Zhao, J. C., Subramanian, P. R., Mendiratta, M. G., & Lewandowski, J. J. (2003). Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites. MRS bulletin, 28(09), 646-653.

- [24] Mathieu, S., Knittel, S., François, M., Portebois, L., Mathieu, S., & Vilasi, M. (2014). Towards the improvement of the oxidation resistance of Nb-silicides in situ composites: A solid state diffusion approach. *Corrosion Science*, 79, 119-127.
- [25] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Reeder, W. J., & Lipsitt, H. A. (1994, January). Microstructures and Properties of DS in-situ Composites of Nb-Ti-Si Alloys. In *MRS Proceedings* (Vol. 364, p. 943). Cambridge University Press.
- [26] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., & Lipsitt, H. A. (1997). The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: Evaluation of liquid-solid phase equilibria in Nb-and Ti-rich alloys. *Journal of phase equilibria*, 18(3), 264-278.
- [27] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., & Bishop, R. R. (1998). The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: Determination of solid-state phase equilibria in Nb-and Ti-rich alloys. *Journal of phase equilibria*, 19(6), 577-586.
- [28] Zhao, J. C., Bewlay, B. P., Jackson, M. R., & Peluso, L. A. (2001). Alloying and phase stability in niobium silicide in-situ composites. *Structural intermetallics*, 2001, 483-491.
- [29] Xu, H., Du, Y., Chen, H., He, Y., Pan, Z., Schuster, J. C., & Wang, R. (2005). Isothermal section at 1000° C of the Nb-Ti-Si system. *Journal of alloys and compounds*, 394(1), 235-239.
- [30] Geng, T., Li, C., Bao, J., Zhao, X., Du, Z., & Guo, C. (2009). Thermodynamic assessment of the Nb-Si-Ti system. *Intermetallics*, 17(5), 343-357.
- [31] Zhao, J. C., Bewlay, B. P., & Jackson, M. R. (2001). Determination of Nb-Hf-Si phase equilibria. *Intermetallics*, 9(8), 681-689.
- [32] Yang, Y., Chang, Y. A., Zhao, J. C., & Bewlay, B. P. (2003). Thermodynamic modeling of the Nb-Hf-Si ternary system. *Intermetallics*, 11(5), 407-415.
- [33] Zhao, J. C., Jackson, M. R., & Peluso, L. A. (2003). Determination of the Nb-Cr-Si phase diagram using diffusion multiples. *Acta Materialia*, 51(20), 6395-6405.
- [34] Bewlay, B. P., Yang, Y., Casey, R. L., Jackson, M. R., & Chang, Y. A. (2009). Experimental study of the liquid-solid phase equilibria at the metal-rich region of the Nb-Cr-Si system. *Intermetallics*, 17(3), 120-127.
- [35] Zhao, J. C., Peluso, L. A., Jackson, M. R., & Tan, L. (2003). Phase diagram of the Nb-Al-Si ternary system. *Journal of alloys and compounds*, 360(1), 183-188.
- [36] Colinet, C., & Tedenac, J. C. (2010). Structural stability of intermetallic phases in the Si-Ti system. Point defects and chemical potentials in $D8_8Si_3Ti_5$ phase. *Intermetallics*, 18(8), 1444-1454.
- [37] Balsone, S. J., Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Subramanian, P. R., Zhao, J. C., Chatterjee, A., & Heffernan, T. M. (2001). Materials beyond superalloys- exploiting high-temperature composites. *Minerals, Metals and Materials Society/AIME, Structural Intermetallics 2001(USA)*, 99-108.
- [38] Yao, D., Cai, R., Zhou, C., Sha, J., & Jiang, H. (2009). Experimental study and modeling of high temperature oxidation of Nb-base in situ composites. *Corrosion Science*, 51(2), 364-370.
- [39] Gesmundo, F., Viani, F., Niu, Y., & Douglass, D. L. (1993). Further aspects of the oxidation of binary two-phase alloys. *Oxidation of metals*, 39(3-4), 197-209.
- [40] Gesmundo, F., Viani, F., & Niu, Y. (1994). The kinetics of growth and the critical conditions for the formation of the most-stable oxide in the oxidation of binary alloys. *Oxidation of Metals*, 42(3-4), 285-301.
- [41] Roine, A. (1999). *Outokumpu HSC chemistry for windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database*. Pori, Finland: Outokumpu.
- [42] Knacke, O., Kubaschewski, O., & Hesselmann, K. (1991). *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer, Berlin.

- [43] Hurtado, I., & Neuschütz, D. (1999). Landolt–Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV, Vol. 19, Thermodynamic Properties of Inorganic Materials, Subvolume A, Parts 1–4.
- [44] Barin, I., Sauert, F., Schultze-Rhonhof, E., & Sheng, W. S. (1993). Thermochemical data of pure substances (Vol. 6940). Weinheim: VCH.
- [45] Kidson, G. V. (1961). Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems. *Journal of Nuclear materials*, 3(1), 21-29.
- [46] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., & Lipsitt, H. A. (1996). The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based In Situ composite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(12), 3801-3808.
- [47] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., & Subramanian, P. R. (1999). Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composites. *JOM*, 51(4), 32-36.
- [48] Birks, N., Meier, G. H., & Pettit, F. S. (1987). High-temperature corrosion resistance. *JOM*, 39(12), 28-31.
- [49] DeMasi-Marcin, J. T., & Gupta, D. K. (1994). Protective coatings in the gas turbine engine. *Surface and Coatings Technology*, 68, 1-9.
- [50] Stern, K. H. (Ed.). (1996). *Metallurgical and ceramic protective coatings*. Springer.
- [51] Bianco, R., & Rapp, R. A. (1996). Pack cementation diffusion coatings. In *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings* (pp. 236-260). Springer Netherlands.
- [52] Mevrel, R., Duret, C., & Pichoir, R. (1986). Pack cementation processes. *Materials Science and Technology*, 2(3), 201-206.
- [53] Van Aller, T. (1915). U.S. Patent No. 1,155,974. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [54] Kelley, F.D. (1923) *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 43, 351-70.
- [55] Fitzer, E. (1954) *Archiv Eisenhiittenwesen*, 25, 455.
- [56] Takasugi, T., Hanada, S., & Yoshida, M. (1995). High temperature mechanical properties of C15 Laves phase Cr₂Nb intermetallics. *Materials Science and Engineering: A*, 192, 805-810.
- [57] Xiao, X., Lu, S. Q., Hu, P., Huang, M. G., Nie, X. W., & Fu, M. W. (2008). The effect of hot pressing time on the microstructure and properties of Laves phase NbCr₂ alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 485(1), 80-85.
- [58] Zheng, H., Lu, S., Jianye, Z., & Guangming, L. (2009). Effect of Al additions on the oxidation behavior of Laves phase NbCr₂ alloys at 1373K and 1473K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(3), 659-663.
- [59] Jackson, M. R., Bewlay, B. P., Rowe, R. G., Skelly, D. W., & Lipsitt, H. A. (1996). High-temperature refractory metal-intermetallic composites. *JOM*, 48(1), 39-44.
- [60] Svedberg, R. C., Foroulis, Z. A., & Pettit, F. S. (1976). Properties of high temperature alloys. *Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 331-362.
- [61] Baker, D.R., Kaufman, M.J. (1991). *Min. Met.&Mat. Soc.*, 121.
- [62] Perkins, R. A., Chiang, K. T., & Meier, G. H. (1988). Formation of alumina on NbAl alloys. *Scripta metallurgica*, 22(3), 419-424.

- [63] Majumdar, S., Arya, A., Sharma, I. G., Suri, A. K., & Banerjee, S. (2010). Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium. *Applied Surface Science*, 257(2), 635-640.
- [64] Li, Y., Soboyejo, W., & Rapp, R. A. (1999). Oxidation behavior of niobium aluminide intermetallics protected by aluminide and silicide diffusion coatings. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30(3), 495-504.
- [65] Grabke, H. J., & Meier, G. H. (1995). Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and peeling of intermetallic compounds. *Oxidation of metals*, 44(1-2), 147-176.
- [66] Gauthier, V., Josse, C., Larpin, J. P., & Vilasi, M. (2000). High-temperature oxidation behavior of the intermetallic compound NbAl₃: Influence of two processing techniques on the oxidation mechanism. *Oxidation of metals*, 54(1-2), 27-45.
- [67] Hebsur, M. G., Stephens, J. R., Smialek, J. L., Barrett, C. A., & Fox, D. S. (1988). Influence of alloying elements on the oxidation behavior of NbAl₃. *Oxidation of high-temperature intermetallics*.
- [68] Chen, Y., Shang, J. X., & Zhang, Y. (2007). Effects of alloying element Ti on α -Nb₅Si₃ and Nb₃Al from first principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(1), 016215.
- [69] Doychak, J., & Hebsur, M. G. (1991). Protective Al₂O₃ scale formation on NbAl₃-base alloys. *Oxidation of Metals*, 36(1-2), 113-141.
- [70] Zhao, J. C., Peluso, L. A., Jackson, M. R., & Tan, L. (2003). Phase diagram of the Nb–Al–Si ternary system. *Journal of alloys and compounds*, 360(1), 183-188.
- [71] Murakami, T., Sasaki, S., Ichikawa, K., & Kitahara, A. (2001). Oxidation resistance of powder compacts of the Nb–Si–Cr system and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics*, 9(7), 629-635.
- [72] Goward, G. W., & Boone, D. H. (1971). Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. *Oxidation of metals*, 3(5), 475-495.
- [73] Nash, P., & Nash, A. (1987). The Ni– Si (Nickel-Silicon) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 8(1), 6-14.
- [74] Vasudevan, A. K., & Petrovic, J. J. (1992). A comparative overview of molybdenum disilicide composites. *Materials Science and Engineering: A*, 155(1), 1-17.
- [75] Moriwaki, M., Ito, K., Inui, H., & Yamaguchi, M. (1997). Plastic deformation of single crystals of NbSi₂ with the C40 structure. *Materials Science and Engineering: A*, 239, 69-74.
- [76] Mueller, A., Wang, G., Rapp, R. A., & Courtright, E. L. (1992). Deposition and Cyclic Oxidation Behavior of a Protective (Mo,W)(Si,Ge)₂ Coating on Nb-Base Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(5), 1266-1275.
- [77] Maex, K., & Van Rossum, M. (Eds.). (1995). *Properties of metal silicides* (No. 14). IET.
- [78] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., & Lipsitt, H. A. (1996). The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based In Situ composite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(12), 3801-3808.
- [79] Chu, F., Lei, M., Maloy, S. A., Petrovic, J. J., & Mitchell, T. E. (1996). Elastic properties of C40 transition metal disilicides. *Acta materialia*, 44(8), 3035-3048.
- [80] Yuge, K., Koizumi, Y., Hagihara, K., Nakano, T., Kishida, K., & Inui, H. (2012). First-principles study on phase stability of MoSi₂-NbSi₂ pseudobinary alloys. *Physical Review B*, 85(13).

- [81] Alam, M. Z., Rao, A. S., & Das, D. K. (2010). Microstructure and high temperature oxidation performance of silicide coating on Nb-based alloy C-103. *Oxidation of metals*, 73(5-6), 513-530.
- [82] Cheng, J., Yi, S., & Park, J. S. (2013). Oxidation behavior of Nb–Si–B alloys with the NbSi₂ coating layer formed by a pack cementation technique. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, 103-109.
- [83] Guille, J., & Matini, L. (1988). Microindentation characterization of silicide coatings on niobium and titanium. *Journal of materials science letters*, 7(9), 952-954.
- [84] Milanese, C., Buscaglia, V., Maglia, F., & Anselmi-Tamburini, U. (2003). Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples. *Acta materialia*, 51(16), 4837-4846.
- [85] Salamon, M., Strohm, A., Voss, T., Laitinen, P., Riihimäki, I., Divinski, S., & Mehrer, H. (2004). Self-diffusion of silicon in molybdenum disilicide. *Philosophical Magazine*, 84(8), 737-756.
- [86] Milanese, C., Buscaglia, V., Maglia, F., & Anselmi-Tamburini, U. (2002). Reactive diffusion in the system vanadium–silicon. *Acta materialia*, 50(6), 1393-1403.
- [87] Milanese, C., Buscaglia, V., Maglia, F., & Anselmi-Tamburini, U. (2002). Reactive growth of tantalum silicides in Ta-Si diffusion couples. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(23), 5859-5863.
- [88] Semenov, N. A. (2000). Oxidation resistance of niobium coated with titanium disilicide. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39(11-12), 560-562.
- [89] Kurokawa, K., Yamauchi, A., & Matsushita, S. (2005). Improvement of Oxidation Resistance of NbSi₂ by Addition of Boron. In *Materials Science Forum* (Vol. 502, pp. 243-248). Trans Tech Publications Inc.
- [90] Pilling, N. B., Bedworth, R.E., (1923). The oxidation of metals at high temperatures, *J. Inst. Met* 2), 529-591.
- [91] Knittel, S., Mathieu, S., & Vilasi, M. (2011). The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400° C. *Intermetallics*, 19(8), 1207-1215.
- [92] Zhang, F., Zhang, L. T., Shan, A. D., & Wu, J. S. (2006). Microstructural effect on oxidation kinetics of NbSi₂ at 1023K. *Journal of alloys and compounds*, 422(1), 308-312.
- [93] Zhang, F., Zhang, L. T., Shan, A. D., & Wu, J. S. (2005). In situ observations of the pest oxidation process of NbSi₂ at 1023K. *Scripta materialia*, 53(6), 653-656.
- [94] Priceman, S., & Sama, L. (1968). *Reliable, Practical, Protective Coatings For Refractory Metals Formed By The Fusion Of Silicon Alloy Slurries*. Sylvania Electric Products Inc., Hicksville, NY.
- [95] Steinmetz, J., Vilasi, M., & Roques, B. (1993). Oxydation et protection des alliages base niobium. *Le Journal de Physique IV*, 3(C9), C9-487.
- [96] Vilasi, M., Venturini, G., Steinmetz, J., & Malaman, B. (1993). Crystal structure of triniobium triiron chromium hexasilicide Nb₃Fe₃Cr₃Si₆: an intergrowth of Zr₄Co₄Ge₇ and Nb₂Cr₄Si₅ blocks. *Journal of alloys and compounds*, 194(1), 127-132.
- [97] Brequel, H. (1996). Formation par cémentation activée de revêtements à base de siliciures de fer et de chrome destinés à assurer la protection du niobium et de ses alliages contre l'oxydation à haute température, (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- [98] Vilasi, M., Francois, M., Podor, R., & Steinmetz, J. (1998). New silicides for new niobium protective coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 264(1), 244-251.
- [99] Zamoum, F. (2008) *Nouveaux matériaux à base de niobium et de molybdène pour turbines aéronautiques*, thèse de l'université Nancy I.

- [100] Bianco, R., Harper, M. A., & Rapp, R. A. (1991). Codepositing elements by HAPC. *JOM*, 43(11), 68-73.
- [101] Knittel, S., Mathieu, S., Portebois, L., Drawin, S., & Vilasi, M. (2013). Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 235, 401-406.
- [102] Knittel, S., Mathieu, S., & Vilasi, M. (2013). Nb₄Fe₄Si₇ coatings to protect niobium and niobium silicide composites against high temperature oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 235, 144-154.
- [103] Portebois, L., Mathieu, S., Knittel, S., Aranda, L., & Vilasi, M. (2013). Protective Coatings for Niobium Alloys: Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of (TiXCr)₇Si₆ with X= Fe, Co and Ni. *Oxidation of Metals*, 80(3-4), 243-255.
- [104] Grabke, H. J. (1999). Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*, 7(10), 1153-1158.
- [105] Berthod, P. (2005). Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy. *Oxidation of Metals*, 64(3-4), 235-252.
- [106] Gleeson, B. (2006). Thermal barrier coatings for aeroengine applications. *Journal of propulsion and power*, 22(2), 375-383.
- [107] Fox, A. C., & Clyne, T. W. (2004). Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 184(2), 311-321.
- [108] Sullivan, M. H. (2013). On the development of thermally grown oxide in high water vapor environments for thermal barrier coating systems. University of California, Irvine (PhD dissertation).
- [109] Saunders, S. R. J., Monteiro, M., & Rizzo, F. (2008). The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. *Progress in Materials Science*, 53(5), 775-837.
- [110] Essuman, E., Meier, G. H., Żurek, J., Hänsel, M., & Quadakkers, W. J. (2008). The effect of water vapor on selective oxidation of Fe-Cr alloys. *Oxidation of Metals*, 69(3-4), 143-162.
- [111] Essuman, E., Meier, G. H., Zurek, J., Hänsel, M., Norby, T., Singheiser, L., & Quadakkers, W. J. (2008). Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high-and low pO₂ gases. *Corrosion Science*, 50(6), 1753-1760.
- [112] Zurek, J., Young, D. J., Essuman, E., Hänsel, M., Penkalla, H. J., Niewolak, L., & Quadakkers, W. J. (2008). Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high-and low pO₂ gases. *Materials Science and Engineering: A*, 477(1), 259-270.
- [113] Michalik, M., Hänsel, M., Zurek, J., Singheiser, L., & Quadakkers, W. J. (2005). Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales formed on Cr in high and low pO₂-environments at 1000 and 1050 C. *Materials at High Temperatures*, 22(3-4), 213-221.
- [114] Jacobson, N., Myers, D., Opila, E., & Copland, E. (2005). Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(2), 471-478.
- [115] Opila, E. J., Jacobson, N. S., Myers, D. L., & Copland, E. H. (2006). Predicting oxide stability in high-temperature water vapor. *JOM*, 58(1), 22-28.
- [116] Ebbinghaus, B. B. (1993). Thermodynamics of gas phase chromium species: the chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes. *Combustion and Flame*, 93(1), 119-137.
- [117] Allendorf, M. D., Melius, C. F., Ho, P., & Zachariah, M. R. (1995). Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si-OH system. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(41), 15285-15293.

- [118] Krikorian, O.H., Thermodynamics of the Silica-Steam System, Presented at Symposium on Engineering with Nuclear Explosives, CONF-700101, May 1970.
- [119] Wouters, Y., Galerie, A., & Petit, J. P. (1997). Thermal oxidation of titanium by water vapour. *Solid State Ionics*, 104(1), 89-96.
- [120] Walsh, W. S., Thole, K. A., & Joe, C. (2006, January). Effects of sand ingestion on the blockage of film-cooling holes. In *ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea, and Air* (pp. 81-90). American Society of Mechanical Engineers.
- [121] Levi, C. G., Hutchinson, J. W., Vidal-Sétif, M. H., & Johnson, C. A. (2012). Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits. *MRS Bulletin*, 37(10), 932-941.
- [122] Smialek, J. L., Archer, F. A., & Garlick, R. G. (1991). The Chemistry of Saudi Arabian Sand: A Deposition Problem on Helicopter Turbine Airfoils. National Aeronautics and Space Administration.
- [123] Stott, F. H., Taylor, R., & de Wet, D. J. (1992). The effects of molten silicate deposits on the stability of thermal barrier coatings for turbine applications at very high temperatures. In *Proceedings of advanced materials*.
- [124] Chen, X. (2006). Calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(11), 3418-3427.
- [125] Krämer, S., Yang, J., Levi, C. G., & Johnson, C. A. (2006). Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3167-3175.
- [126] Chellah, N. (2013). Contribution à la compréhension de la dégradation chimique de barrières thermiques en zircone yttrée par les CMAS en vue de proposer une nouvelle composition céramique résistante dans le système ZrO₂-Nd₂O₃ (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [127] Mercer, C., Faulhaber, S., Evans, A. G., & Darolia, R. (2005). A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–aluminum–silicate (CMAS) infiltration. *Acta Materialia*, 53(4), 1029-1039.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux utilisés et les techniques mises en œuvre lors de cette étude. La première section sera dédiée à la présentation des voies d'élaboration empruntées que ce soit pour produire les substrats en alliage Nb_{ss}-Nb₅Si₃ ou les diverses phases intermétalliques rencontrées dans ce travail. Une description du procédé et des conditions de dépôt de revêtements protecteurs sera ensuite proposée. Les essais utilisés afin d'évaluer la tenue des échantillons à l'oxydation mais également à la corrosion en milieu silicaté de type CMAS seront définis. La dernière partie rassemble une description des techniques d'analyses mises en œuvre afin de caractériser les échantillons.

Précisons dès maintenant que l'ensemble des dispositifs de traitements thermiques présentés au cours de ce chapitre ont été régulièrement calibrés à l'aide de thermocouples adéquats fabriqués au laboratoire dans l'optique d'assurer la fiabilité et la précision des mesures.

I) Matériaux et modes d'élaboration

Les techniques mettant en jeu la fusion du métal liquide à de très hautes températures sont énergivores et ne permettent pas de contrôler aisément les microstructures obtenues. Des retassures, des phénomènes d'orientation préférentielle ou de croissance cristalline anisotrope peuvent apparaître au sein des lingots à l'issue de la solidification rapide rendant la caractérisation des propriétés mécaniques difficile. La voie de la métallurgie des poudres offre la possibilité de préparer des pièces « net shape » (avec des formes complexes et aux cotes proches des dimensions finales), tout en contrôlant la finesse des microstructures et en minimisant la quantité de défauts. Peu de travaux dans ce sens sont rapportés dans la littérature compte tenu de la difficulté à produire des poudres de composite Nb_{ss}-Nb₅Si₃ homogènes en composition, en taille et non contaminées par les impuretés liées aux étapes de préparation des poudres. La fabrication de poudres par des processus d'atomisation suivi de d'une étape de compaction isostatique à chaud (HIPping) constitue un des objectifs majeurs du projet HYSOP.

1) Elaboration des substrats $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$

Les alliages étudiés tout au long de ce manuscrit ont été élaborés au centre de recherche interdisciplinaire en développement des matériaux de Birmingham (IRC in Material Processing), en collaboration avec M. Wickins et N. Adkins.

Les alliages de composition **44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si** (en % at.) sont dans un premier temps élaborés par fusion, dans un four à double torche plasma, des éléments purs massifs dans les proportions souhaitées, refondus à deux reprises puis coulés afin d'obtenir une billette de 150 mm de diamètre, pesant approximativement 50 kg. La Figure II-1 présente le lingot brut de fusion et illustre à quel point l'effet des gradients thermiques existant entre ce dernier et la sole froide lors de la solidification sont susceptibles de conduire à la fissuration des matériaux $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$.



Figure II-1 : Macrographie du lingot de 150 mm de diamètre pesant 50 kg élaboré par fusion à l'arc d'éléments purs

La billette est ensuite usinée par électroérosion de façon à obtenir :

- des plaquettes brutes de coulée de dimensions 2,5 x 10,0 x 15,0 (mm) dont les propriétés en oxydation seront étudiées dans le chapitre III, et qui serviront également de substrat aux revêtements présentés dans les chapitres IV et V,
- des cylindres de 44 mm de diamètre.

Les chutes du lingot de 50 kg sont refondues puis coulées sous la forme de billettes de diamètre 75 mm. La Figure II-2 présente ainsi les deux diamètres de billettes destinées à être utilisées en tant que matière première pour la production de poudres par atomisation.

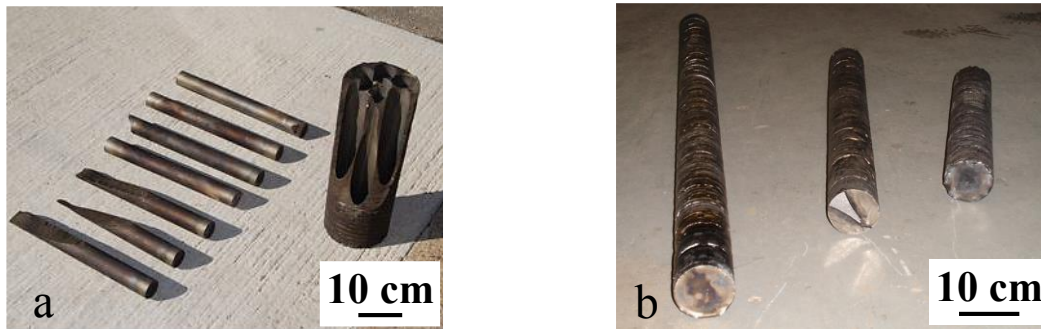


Figure II-2 : a) Cylindres de 44 mm de diamètre usinés dans le lingot de 50 kg b) Barres de 75 mm de diamètre coulées à partir de la chute du lingot visible en Figure II-2 a)

L'étape d'atomisation est réalisée par la société allemande TLS-Technik selon le procédé d'atomisation par gaz d'électrodes fondues par induction (EIGA pour Electrode Induction-melting Gas Atomisation), particulièrement adapté aux matériaux très réactifs (alliages de titane, de zirconium, de niobium). Dans cette technique, les barres de $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ sont utilisées comme des électrodes chauffées en partie basse par induction. Les paramètres appliqués conduisent à la formation d'une pellicule de métal liquide qui s'écoule à l'extrémité de l'électrode vers des jets d'argon à haute énergie. La matière liquide n'est ainsi jamais en contact avec un creuset, supprimant les risques de contamination.

Au total trois lots de poudres de composite ont ainsi été élaborés et leur composition chimique moyenne a été mesurée à Birmingham[‡]. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II-1.

Elément	Lot 1	Lot 2	Lot 3
Nb (% at.)	45,6	45,3	43,9
Ti (% at.)	22,8	22,7	23,6
Hf (% at.)	3,9	3,9	4,0
Cr (% at.)	2,9	2,8	2,8
Al (% at.)	6,0	5,8	6,0
Si (% at.)	18,7	19,2	19,5
Cu (% at.)	0,1	0,3	0,2
O (ppm)	1520	1960	1810

Tableau II-1 : Composition chimique des trois lots de poudres élaborés au cours du projet HYSOP[‡]

[‡] La composition chimique des poudres a été mesurée systématiquement selon la procédure : (i) Dosage sélectif du silicium à l'aide de la technique de spectrométrie par torche plasma (ICP pour Inductively Coupled Plasma) (ii) Dosage des autres éléments métalliques par fluorescence X (iii) Dosage de l'oxygène par la technique de fusion en creuset de graphite à haute pureté sous gaz inerte (l'oxygène présent initialement dans l'échantillon sous quelque forme que ce soit est libéré lors de la fusion du composé, réagit avec le carbone du creuset pour former CO et CO₂, gaz qui sont expulsés hors du creuset par un flux d'argon puis dosés par infra-rouge).

Les proportions des différents éléments sont en accord avec la composition initialement visée (44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si en % at.). De plus, elles sont similaires entre les différents lots, confirmant l'homogénéité initiale du lingot de 50 kg et la reproductibilité des conditions régnant dans la tour d'atomisation. La présence de cuivre pourrait être liée au contact de l'alliage liquide avec la sole froide lors de l'étape de fusion. Nous verrons à travers le chapitre III que cet élément n'a pas été détecté lors de la caractérisation fine des alliages en microscopie électronique, et sa présence ne sera donc pas considérée dans ce travail. Les teneurs en oxygène sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Bewlay et al. [1] dans des alliages de compositions proches élaborés par fusion à l'arc, confirmant que l'étape d'atomisation n'engendre que peu de contamination. Les poudres sont ensuite tamisées, classées selon leur granulométrie et observées en microscopie électronique. Les vues en coupe de la Figure II-3 illustrent qu'elles sont globalement homogènes, sphériques et qu'elles contiennent peu de défauts de surface ou de fissures, ce qui constitue des paramètres essentiels en vue de les compacter.

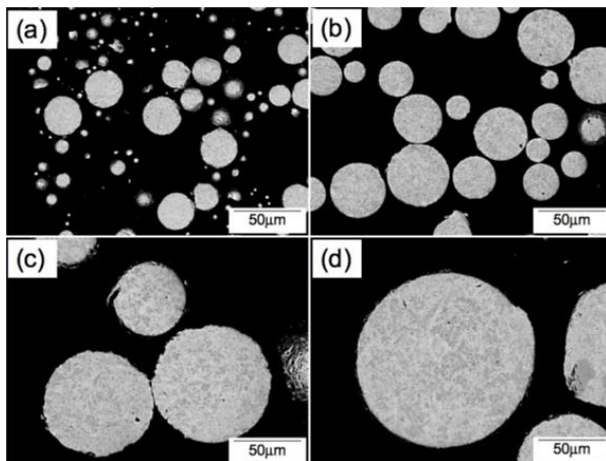


Figure II-3 : Vues en section (MEB-BSE) des différents lots de poudres obtenus à l'issue de l'étape d'atomisation **a)** < 25 μm **b)** 25-45 μm **c)** 45-106 μm et **d)** 106-225 μm

Parmi les différentes tailles de particules, seules celles de diamètre compris entre 106 et 225 μm et une partie de celles de diamètre inférieur à 25 μm ont été considérées pour l'étape de HIPping (HIP pour hot isostatic pressing), les autres ayant été distribuées aux différents partenaires pour d'autres investigations.

Avant l'étape de compaction isostatique à chaud, les poudres sont confinées dans une matrice en acier bas carbone (81 mm de hauteur, diamètre externe 76 mm, épaisseur de 1,5 mm) et pré-densifiées par vibration (bac à ultrasons). L'ensemble est ensuite évacué sous vide secondaire puis scellé (sertissage et soudage) comme le montre la Figure II-4.



Figure II-4 : Matrice en acier bas carbone scellée sous vide secondaire contenant la poudre Nb-Nb₅Si₃ avant l'étape de HIPping

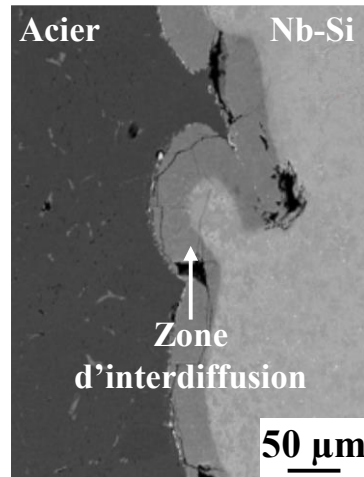


Figure II-5 : Vue en section (MEB-BSE) de l'interface matrice en acier – alliage Nb_{ss}-Nb₅Si₃ à l'issue de l'étape de HIPping

Le processus de HIPping est conduit à 1230°C pendant 4 h sous une pression de 150 MPa d'argon. Les échantillons sont finalement usinés par électroérosion (2,5 x 10,0 x 15,0 mm), sachant qu'au préalable une épaisseur de 250 μm est retirée en périphérie des blocs afin de s'affranchir de la zone d'interdiffusion formée lors de l'exposition à haute température entre la matrice et l'alliage Nb_{ss}-Nb₅Si₃ (Figure II-5).

Le Tableau II-2 résume les voies d'élaboration des différents alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ qui seront étudiés dans la suite de ce manuscrit.

Tableau II-2 : Mode d'élaboration des alliages 44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si (% at.) fournis par l'IRC de Birmingham qui seront étudiés aux chapitres III, IV et V

Fusion à l'arc (brute)	HIPping 1230°C 4 h 150 MPa (granulométrie 106-225 μm)	HIPping 1230°C 4 h 150 MPa (granulométrie < 25 μm)
-----------------------------------	--	--

2) Elaboration des phases intermétalliques

Que ce soit afin de synthétiser les alliages donneurs permettant le dépôt des revêtements (chapitres IV et V) ou pour élaborer des échantillons permettant la calibration des détecteurs utilisés lors des dosages en microanalyse X, diverses phases intermétalliques ont été élaborées au laboratoire par fusion à l'arc. L'ensemble des produits utilisés, leur forme, leur pureté et leur fournisseur sont donnés au Tableau II-3.

Tableau II-3 : Liste des matières premières utilisées au cours de cette étude

Eléments	Forme	Pureté	Fournisseur
Nb	Massive	99,8 %	Alfa Aesar
	Poudre (325 mesh)	99,5 %	Alfa Aesar
Ti	Massive	99,7 %	Alfa Aesar
	Poudre (325 mesh)	99,5 %	Alfa Aesar
Cr	Massive	99,99 %	Sigma Aldrich
Si	Massive	99,9999 %	Alfa Aesar
	Poudre (325 mesh)	99,5 %	Alfa Aesar
Fe	Massive	99,798 %	Alfa Aesar
Ni	Massive	99,95 %	Alfa Aesar
Cr	Poudre (325 mesh)	99,0 %	Alfa Aesar
Al	Poudre (325 mesh)	99,7 %	Alfa Aesar
B	Poudre (325 mesh)	98,0 %	Alfa Aesar
Ge	Poudre (325 mesh)	98,9 %	Alfa Aesar

Le mode d'élaboration par fusion à l'arc est particulièrement recommandé pour la préparation de matériaux présentant des points de fusion élevés. En effet, la formation rapide des composés permet de limiter la volatilisation des éléments chimiques à forte tension de vapeur (Cr, Si, Al, B et Ge dans ce travail). Par ailleurs, le four à arc électrique du laboratoire (Figure II-6) permet de synthétiser des composés avec des quantités de matière faibles (de l'ordre du gramme) et de taille suffisante pour des échantillons dédiés à la calibration.

Les fusions à l'arc sont réalisées dans une enceinte fermée sous une légère pression d'argon (≈ 200 mbar). L'échantillon à fondre est placé sur une sole en cuivre refroidie à l'eau pressurisée. L'arc électrique permettant la fusion est amorcé par application d'une différence de potentiel entre une électrode non consommable en tungstène et une bille de titane qui joue le rôle de « getter » (piège) permettant de purifier le milieu de l'oxygène résiduel. La puissance de l'arc électrique, et donc sa température, peut être contrôlée en cours de fusion en faisant varier l'intensité du courant délivré par le générateur. Afin de maximiser l'homogénéité chimique des composés élaborés, chaque échantillon est systématiquement retourné et fondu trois fois.

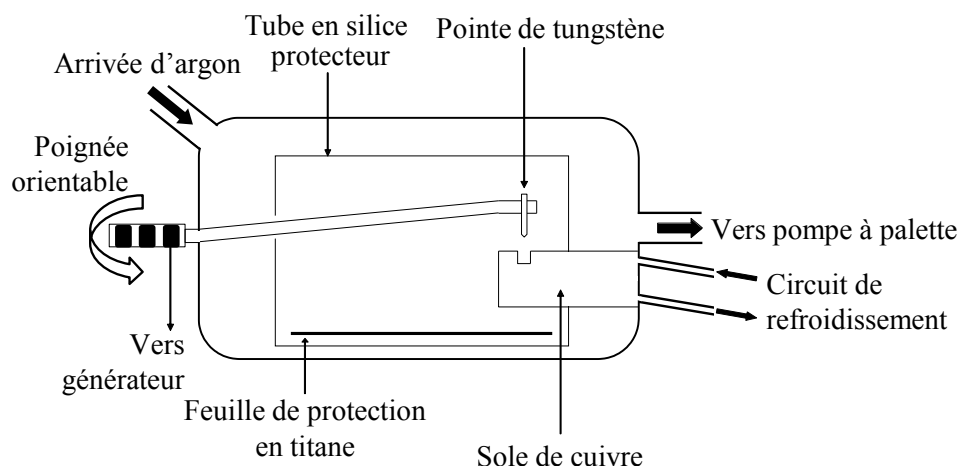


Figure II-6 :
Schéma de principe
du four à arc
disponible au
laboratoire

Le Tableau II-4 rassemble l'ensemble des composés élaborés à l'arc au cours de cette étude et l'utilisation qui en sera faite.

Tableau II-4 : Ensemble des composés élaborés au four à arc électrique au cours de cette étude

Composés	$Ti_3X_3CrSi_6$ et X_xCr_ySi (B-20) X=Fe, Co ou Ni	Ti_xSi_y et $Ti_x(Si,Ge)_y$	MSi_2 M=Nb, Ti, Cr, Fe, Co, Ni	$M'B_2$ M'=Nb et/ou Ti
Utilisation	Alliages donneurs (chapitre IV)	Alliages donneurs (chapitre V)	Calibration EDS	Calibration WDS

3) Les traitements thermiques en atmosphère contrôlée

Après leur élaboration par fusion au four à arc électrique suivie d'une solidification rapide sur la sole de cuivre, les divers composés intermétalliques subissent systématiquement des recuits d'homogénéisation sous vide ou sous argon.

a) Sous vide

Les échantillons destinés à être utilisés comme alliages donneurs sont broyés manuellement dans un mortier en agate avant d'être introduits dans un tube de silice. La silice est ensuite travaillée à l'aide d'une flamme dont la température est supérieure à 1200°C (chalumeau oxygène-butane) de manière à créer un « étranglement » (Figure II-7) sur le tube. Il est ensuite connecté à un système permettant la mise sous vide. L'utilisation d'un piège à azote liquide permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 2.10^{-6} mbar. Une fois cette valeur atteinte, les ampoules sont scellées au niveau de l'étranglement. Le réacteur ainsi formé est présenté en Figure II-8. Les alliages donneurs et les échantillons dédiés à la calibration des microanalyses X (Tableau II-4) sont traités 96 h soit 4 jours à 1200°C dans un four à moufle Nabertherm LHT 02/16.



Figure II-7 : Fabrication du réacteur par travail de la silice à chaud : étape permettant de réaliser l'étranglement.

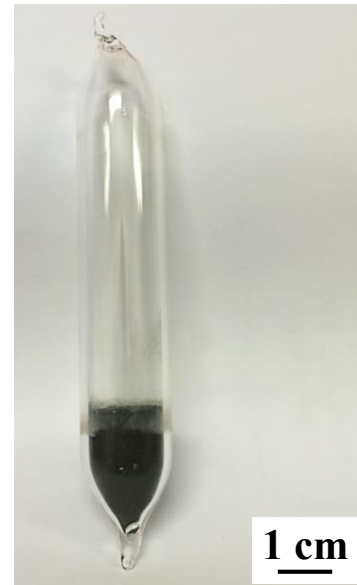


Figure II-8 : Ampoule de silice scellée sous vide secondaire contenant un ciment broyé avant traitement thermique

b) Sous flux d'argon

Au-delà de 1200°C, la ductilité de la silice devient trop importante pour assurer l'intégrité des ampoules scellées sous vide secondaire lors d'expositions prolongées ($\gg 100$ h). Or, les borures synthétisés (Tableau II-4) présentent des températures de fusion particulièrement élevées, nécessitant d'augmenter les températures de revenus.

Dans ce cas, les traitements thermiques sont conduits dans un four tubulaire Nabertherm RHTH 120/300/18, modèle permettant de réaliser des essais sous atmosphères contrôlées et disposant d'un dispositif de pompage primaire. Après plusieurs purges, un balayage d'argon ALPHAGAZ™ 2 de haute pureté est mis en place à hauteur de 5 L/h, et des « getters » d'hafnium (sous forme de fines granules) sont ajoutés en entrée de zone chaude afin de diminuer au maximum la pression résiduelle en oxygène du milieu. Les borures $M'B_2$ ont été ainsi recuits pendant 168 h (7 jours) à 1400°C. Des échantillons revêtus ont également été traités 300 h (12 jours et 12 h) à 1300°C dans ces conditions.

II) La technique de cémentation activée en caisse

La cémentation activée en caisse (appelée aussi pack cémentation) est une technique de conversion largement utilisée dans le domaine du traitement des surfaces des matériaux réfractaires ou semi-réfractaires destinés à travailler dans des milieux agressifs à des températures élevées. Cette technique a commencé à être employée dans l'industrie dès le milieu du XX^{ème} siècle avec l'apparition des moteurs à réaction [2] [3].

1) Description générale

a) Le procédé

Le procédé de pack cémentation consiste à réunir dans le même réacteur (la caisse) la pièce à traiter ainsi qu'un mélange de poudres (le pack), et à porter l'ensemble à une température choisie. C'est pour cette raison que cette technique est dite de CVD-*in situ* (Chemical Vapor Deposition). Le pack comprend trois constituants [4] [5] :

- l'alliage donneur : un corps pur élémentaire ou un alliage contenant les éléments dont on veut enrichir la surface de la pièce à traiter,
- l'agent activant : un halogénure (fluorure, chlorure, iodure, etc.) qui, par réaction chimique, assure le transport du donneur en phase vapeur à la température de traitement,
- un diluant : une charge inerte introduite dans le mélange pour éviter le frittage du donneur lors du processus de dépôt. Les diluants les plus couramment utilisés sont SiO₂ et Al₂O₃.

La force motrice conduisant à la croissance des revêtements réside dans la différence d'activité élémentaire existant entre le donneur et le substrat.

Il existe deux configurations possibles pour réaliser une cémentation en caisse. Si la pièce à traiter est enfouie dans la poudre, la configuration est dite dans le pack (« in pack »). Elle confère au revêtement une homogénéité optimale en termes d'épaisseur et de composition, mais le contact direct du substrat avec le pack peut conduire à l'incorporation de particules dans le revêtement et/ou à un léger frittage de la poudre à la surface de la pièce traitée. Aussi, il est possible d'utiliser la configuration dite hors pack (« out of pack ») dans laquelle la pièce

à traiter est séparée physiquement du ciment en étant généralement suspendue au-dessus, tout en restant dans la même enceinte réactionnelle. Dans ce travail, le choix s'est porté sur la première configuration.

b) Les alliages donneurs

Les procédés de pack cémentation peuvent être classés en deux catégories [6]. Lorsque l'alliage donneur possède une activité élémentaire élevée, généralement égale à 1, le procédé de cémentation est dit de haute activité. C'est par exemple le cas lorsqu'une siliciuration est menée à partir de silicium pur.

Parfois, il est nécessaire de travailler avec une activité inférieure à l'unité afin de favoriser la formation d'un composé ayant une composition définie. Dans ce cas on parle de cémentation basse activité pour laquelle l'ajout d'un modérateur est nécessaire. Ce dernier est introduit allié ou non au donneur afin de réduire son activité et il ne participe pas nécessairement au processus de dépôt.

Ce cas de figure peut également être rencontré lorsque l'objectif est de co-déposer plusieurs éléments en une seule étape. L'objectif est alors de synthétiser une composition d'alliage donneur présentant des activités élémentaires permettant l'instauration d'un gradient d'activité entre le ciment et la pièce pour chaque élément à déposer.

Toutes ces méthodes seront employées dans le cadre des présents travaux.

c) Les agents activants

Moins un halogénure est thermodynamiquement stable et plus sa décomposition à haute température conduit à la formation d'une proportion importante d'espèces. A titre d'exemple, les chlorures de métaux comme CrCl_3 , FeCl_2 ou ZnCl_2 sont des composés peu stables à l'inverse des fluorures de métaux alcalino-terreux (CaF_2 , MgF_2 ou SrF_2) (Tableau II-5). Les quantités initiales à introduire dans les ciments sont donc adaptées en conséquence.

Tableau II-5 : Enthalpies libres de formation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 1150°C calculées à l'aide du logiciel HSC [7], par rapport à une mole de Cl_2 ou de F_2

Halogénure	CrCl_3 (g)	FeCl_2 (g)	ZnCl_2 (g)	CaF_2 (g)	MgF_2 (g)	SrF_2 (g)
$\Delta_f G^0$	-211,74	-202,81	-272,36	-812,86	-840,08	-802,46

Dans l'objectif de co-déposer plusieurs éléments en une seule étape de pack-cémentation, il est bien sûr nécessaire de s'assurer de l'existence d'halogénures des différents composés à transporter. Il est aussi requis que leurs pressions partielles à la température de dépôt ne diffèrent pas de plus d'un à deux ordres de grandeur [8]. A ce titre, bon nombre de travaux, notamment ceux de Rapp *et al.* [8] [9] [10], ont étudié la faisabilité de divers co-dépôts. Il en ressort que les chlorures forment aisément de nombreux chlorures volatils de stabilité voisines et qu'ils sont ainsi dans l'ensemble plus aptes que les fluorures aux co-dépôts. La Figure II-9 présente par exemple les pressions partielles à l'équilibre d'halogénures métalliques produites par le mélange de Fe, Cr et Si purs activé par CrCl_3 et envisagé pour co-déposer ces trois métaux sur du niobium. Il apparaît qu'à la température de 1200°C , les pressions partielles de $\text{SiCl}_2(\text{g})$, $\text{FeCl}_2(\text{g})$ et $\text{CrCl}_2(\text{g})$ sont suffisamment proches pour permettre le dépôt des trois éléments simultanément. A l'inverse, en dessous de 1000°C , la pression partielle de SiCl_4 est trop importante pour envisager le dépôt des autres espèces.

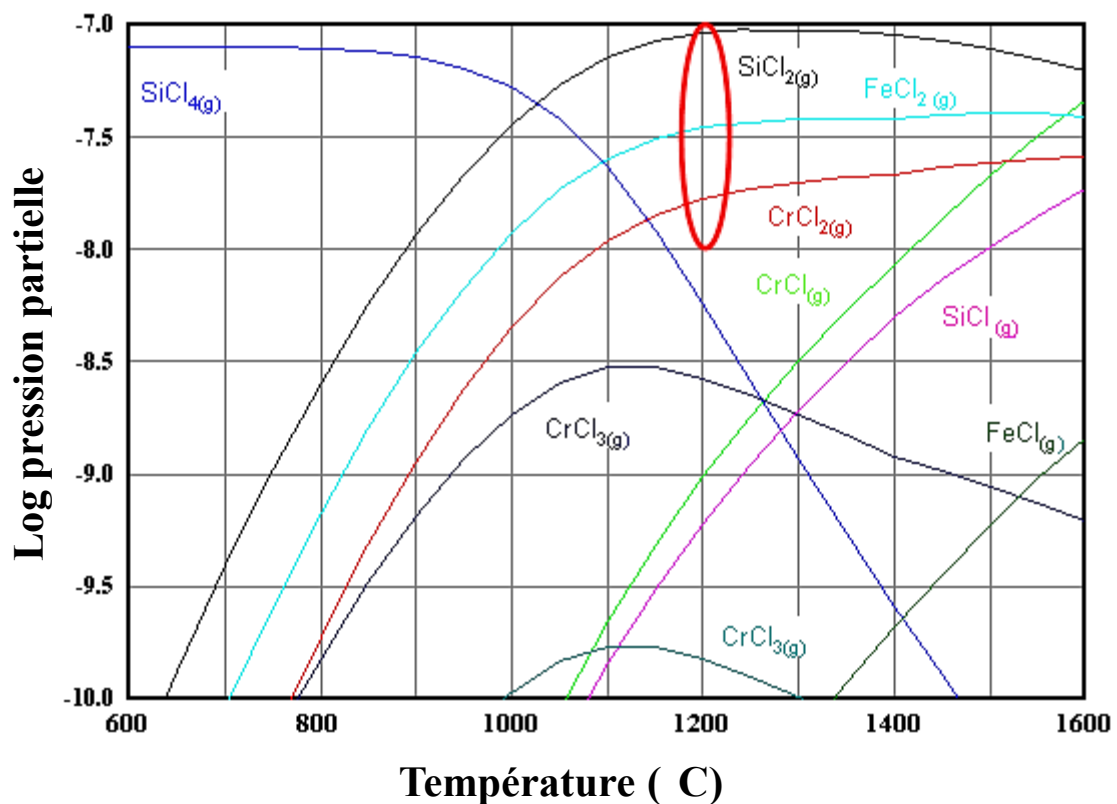


Figure II-9 : Pressions partielles à l'équilibre d'halogénures métalliques produites par le mélange de Fe, Cr et Si purs activé par CrCl_3 ; les calculs sont réalisés à l'aide du logiciel HSC [7]

2) Réactions et mécanismes de dépôt

La formation du revêtement par pack cémentation implique des réactions de type solide-gaz. Globalement, on peut définir cinq étapes réactionnelles une fois le palier isotherme atteint :

- l'agent activant se décompose totalement ou partiellement pour libérer des halogénures qui forment des espèces volatiles par réaction avec l'alliage donneur,
- les espèces volatiles du ou des métaux à déposer, dont les pressions partielles sont élevées, diffusent sous l'effet du gradient d'activité existant entre le substrat et la phase gazeuse et s'adsorbent en surface de la pièce à revêtir,
- ces halogénures métalliques se décomposent ou réagissent à la surface du substrat. Ils libèrent alors l'élément (ou les éléments) à déposer,
- compte tenu du gradient d'activités élémentaires créé entre l'extrême surface et le substrat, les espèces adsorbées diffusent en phase solide conduisant à la formation des composés intermédiaires prévus par le diagramme d'équilibre de phases,
- l'halogène se désorbe à l'interface gaz/revêtement, et diffuse vers le ciment pour générer à nouveau les espèces volatiles.

Une fois le régime quasi-stationnaire atteint, il est établi que les réactions interfaciales semblent ne plus influencer les cinétiques de dépôt en cémentation activée en caisse. De plus, dans la configuration « in pack », il est admis que l'étape de transport de matière en phase solide impose la vitesse globale du processus de dépôt.

3) Aspect thermodynamique du système

Lors de la cémentation et particulièrement dans la version « in-pack », il s'instaure un régime de dépôt quasi-stationnaire et des conditions de proche équilibre sont obtenues d'une part entre ciment et phase gazeuse, et d'autre part entre substrat et phase gazeuse. Ce type de situation se prête bien aux calculs thermodynamiques. Ceux-ci sont généralement conduits en deux étapes, considérant des équilibres thermodynamiques physiquement séparés dans l'espace de l'enceinte réactionnelle. La première tient compte des équilibres entre alliage donneur et agent activant, et la seconde des équilibres entre phase gazeuse créée à l'étape 1 et substrat. Des outils comme HSC Chemistry [7], Thermocalc [11], ou encore Factsage [12] permettent la réalisation de calculs d'équilibres thermodynamiques par minimisation de l'enthalpie libre totale du système (énergie de Gibbs) [13], conduisant *in fine* à l'optimisation des paramètres de dépôt. Cependant, la réalisation de ce type de calcul est entièrement conditionnée par l'existence de bases de données thermodynamiques fiables et rassemblant le plus d'informations possibles sur les systèmes considérés.

Dans le cadre des revêtements à base de siliciures complexes présentés en chapitre IV, des manques importants existent dans les bases de données permettant la description des systèmes multi-constitués Nb-Ti-Hf-Cr-Si-Al (substrat) et Ti-(Fe,Co,Ni)-Cr-Si (revêtements). Néanmoins, les travaux de thèse de Zamoum [14] puis de Knittel [15] ont permis de déterminer précisément les compositions d'alliages donneurs et la nature des agents activants permettant le dépôt des phases souhaitées. Ces résultats seront repris pour la réalisation des revêtements présentés au chapitre IV.

Nous développerons par contre plus amplement dans l'introduction du chapitre V les considérations thermodynamiques ayant conduit au développement des revêtements qui y sont présentés.

4) Protocole expérimental

Dans cette étude, tous les dépôts sont réalisés sur des substrats de composition 44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si (en % at.) élaborés par fusion plasma à l'IRC de Birmingham (non traités thermiquement). Chaque pièce à revêtir est polie afin de retirer la fine couche d'oxydes développée lors de l'usinage des lingots par électroérosion. Des papiers abrasifs en carbure de silicium sont utilisés de façon graduelle (P400-P800-P1200) et systématique, permettant de maintenir un état de surface constant entre les différents échantillons. La totalité des arêtes sont arrondies afin de réduire l'intensité des contraintes générées par la croissance des revêtements. Ils sont par la suite nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol puis séchés, pesés et leurs dimensions sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse numérique (précision $\pm 0,01$ mm).

Les dépôts sont conduits dans la configuration « in pack » (Figure II-10). Les réacteurs sont produits au laboratoire de façon similaire à ce qui a été décrit précédemment pour les traitements thermiques. Ils sont ensuite traités thermiquement à la température souhaitée dans un four à moufle Nabertherm LHT 02/16.

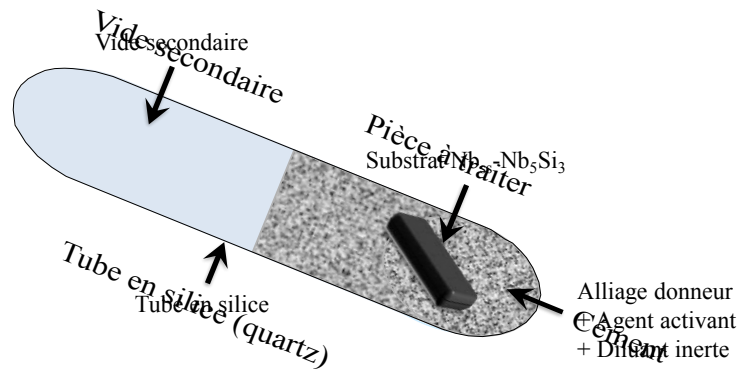


Figure II-10 : Dispositif expérimental permettant la réalisation des cémentations activées in pack à l'échelle du laboratoire

Une fois les dépôts terminés, les pièces sont de nouveau nettoyées (frottées au pinceau puis passées aux ultrasons dans l'éthanol), puis pesées. Précisons qu'au-delà des échantillons présentés dans cette étude, une centaine de pièces a aussi été revêtue pour être transmise à différents partenaires du projet HYSOP. Le suivi systématique des variations de masse par unité de surface pour chacun des types de dépôts a permis de confirmer l'excellente reproductibilité du procédé de pack cémentation.

III) Evaluation de la résistance à l'oxydation

Avant tout essai, les plaquettes d'alliages Nb_{ss} - Nb_5Si_3 non revêtu sont polies graduellement (P400-P800-P1200) et les arrêtes sont arrondies pour limiter les contraintes associées à la croissance des couches d'oxydes. Ensuite, quelle que soit leur nature (plaquettes nues ou revêtues), les échantillons sont nettoyés aux ultrasons, séchés, pesés et mesurés.

1) Suivis thermogravimétriques

Les suivis thermogravimétriques sont réalisés à l'aide d'une thermobalance symétrique de type SETARAM TAG-1750 (Figure II-11), les variations de masse étant enregistrées en temps réel à l'aide du logiciel Setsoft 2000 fourni par le constructeur. Ce système comprend deux chambres : dans la première l'échantillon à traiter est suspendu dans la zone chaude par un fil de platine. La pièce est maintenue dans une « araignée » de platine gainée d'alumine pour éviter l'interdiffusion entre le platine et l'échantillon. La seconde chambre contient un échantillon inerte de géométrie comparable à celle de l'échantillon traité pour assurer la symétrie du système. Le montage symétrique permet de s'affranchir de la poussée d'Archimède lors de la montée en température et des mouvements de convection des gaz. La chauffe est assurée par deux résistors en graphite. La chambre d'analyse est balayée par un

flux d'air sec industriel avec un débit de 1,5 L/h. La montée en température jusqu'au palier isotherme est effectuée avec une vitesse de chauffe de 20 K.min⁻¹. A la fin des tests, les échantillons sont refroidis avec une vitesse de l'ordre de 5 K.min⁻¹ afin de limiter l'effet d'éventuelles contraintes mécaniques au sein des couches d'oxydes formées pouvant conduire à leur desquamation.

Les données récoltées lors des essais conduits à partir de 1100°C sont systématiquement corrigées à l'aide de constantes linéaires de volatilisation déterminées lors d'essais à blanc (Figure II-12). En effet, malgré le caractère symétrique de la thermobalance, la volatilisation du platine sous forme de PtO₂ (g), réaction thermiquement activée, n'est pas parfaitement symétrique entre les deux chambres d'analyse car les quantités de matières mises en jeu n'y sont pas strictement identiques.

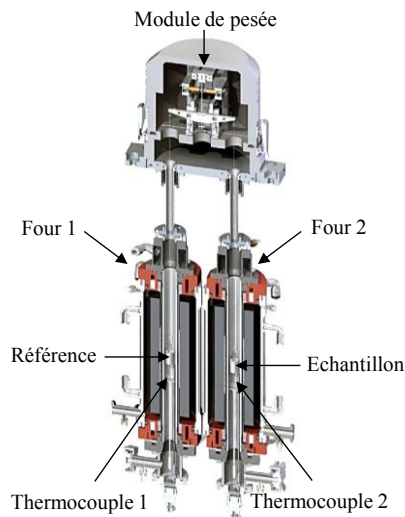


Figure II-11 : Vue en coupe de la thermobalance symétrique TAG 1750

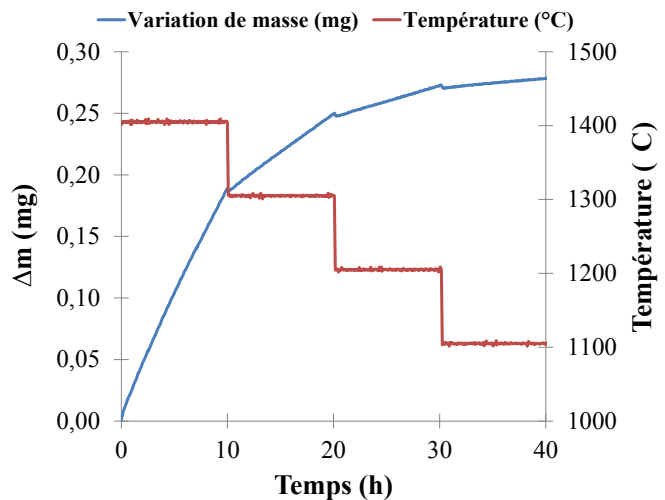
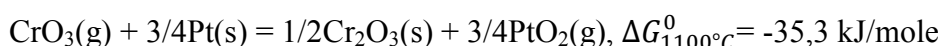


Figure II-12 : Essais à blanc menés sur le TAG 1750 à 1400°C, 1300°C, 1200°C et 1100°C pour des durées de 10 h

Tous les échantillons sont systématiquement pesés à l'aide d'une balance de précision (10⁻⁴ g) avant et après essais d'oxydation afin de vérifier que la variation de masse totale ainsi mesurée est identique à celle enregistrée par le suivi thermogravimétrique.

Remarque : Des essais en thermobalance ont également été initiés en atmosphère chargée en vapeur d'eau. Pour ce faire, le laboratoire dispose d'une thermobalance mono-plateau (Setsys-Setaram) couplée à un générateur d'humidité (Wetsys-Setaram) permettant à partir d'un gaz sec de fixer des teneurs en humidité relative entre 0 et 85 % pour des température de gaz allant de 30 à 60°C. Dans ce montage, la chambre d'analyse est balayée par un flux de gaz oxydant ascendant. Hélas, des dépôts d'oxyde de chrome de morphologies variables (zones I

ou II de la Figure II-13) ont été observés à l'issue des premiers essais sur la suspension de Pt permettant le maintien de l'échantillon. Leur formation doit être liée à la volatilisation de la chromine $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ en $\text{CrO}_3(\text{g})$. Ce dernier est connu pour être oxydant et se manifeste par l'attaque du platine conduisant aux formations simultanées de PtO_2 et de Cr_2O_3 . Comme on peut le noter ci-dessous, la réaction envisagée est thermodynamiquement possible.



De ce fait, il devient impossible de distinguer les différentes contributions mises en jeu dans les variations de masse mesurées par suivi thermogravimétrique continu (oxydation, formation des dépôts sur la suspension, volatilisation de $\text{PtO}_2(\text{g})$, etc.). La validité des blancs doit ainsi être remise en question (couple redox $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_3$ et Pt/PtO_2) et finalement l'exploitation des thermogrammes est illusoire. Par conséquent, la thermogravimétrie n'a pas été employée sur ce montage dès lors que l'échantillon pouvait développer de la chromine au cours de l'oxydation.

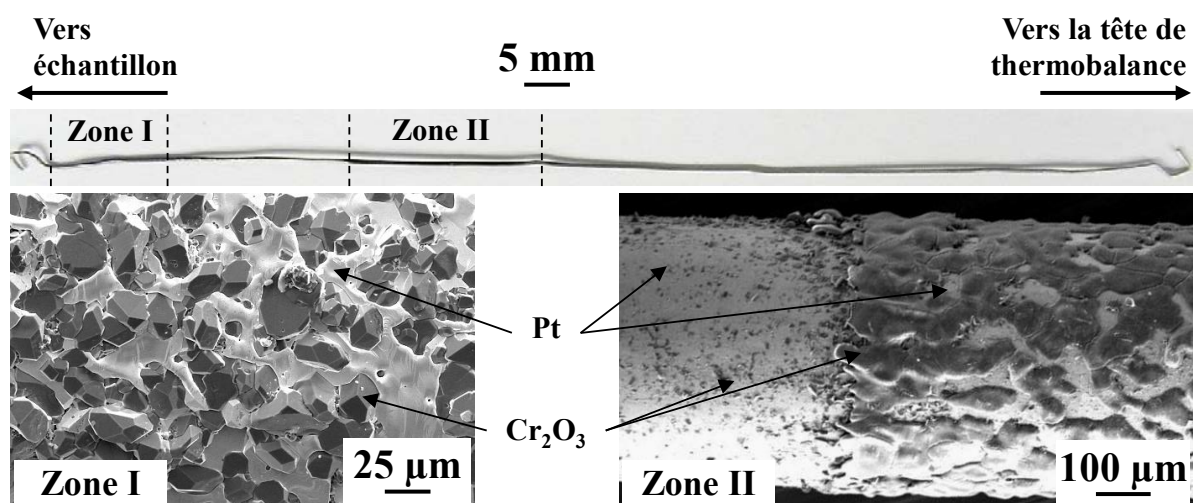


Figure II-13 : Macrographie de la suspension de Pt utilisée dans le montage Setsys-Wetsys à l'issue d'essais d'oxydation de revêtements chromine-formeurs sous vapeur d'eau et morphologies des dépôts de Cr_2O_3 (MEB-SE)

1) Essais d'oxydation isothermes en four

Un dispositif expérimental plus sommaire a été mis en place afin d'évaluer l'influence de la vapeur d'eau sur le comportement en oxydation à haute température des échantillons silico-chromino formeurs présentés dans le chapitre IV (Figure II-14). Il permet une évaluation des cinétiques d'oxydation par un suivi discontinu des variations de masse des échantillons. Le principe de ce montage consiste à faire barboter un flux de gaz vecteur, de l'air ambiant

injecté à l'aide d'une pompe dans ce cas, dans un bain d'eau porté à ébullition. Ce bain est lui-même surmonté par une colonne réfrigérante suffisamment longue pour jouer le rôle de point froid du système et assurer un bon contrôle de la température en tête de colonne : le contrôle du taux d'humidité est alors uniquement fonction de la température du bain thermostaté alimentant le réfrigérant. En effet, l'ensemble des lignes de transfert situées après le réfrigérant est entouré de cordons chauffants dont la température est maintenue supérieure à celle du bain thermostaté afin d'éviter la création d'autres points froids.

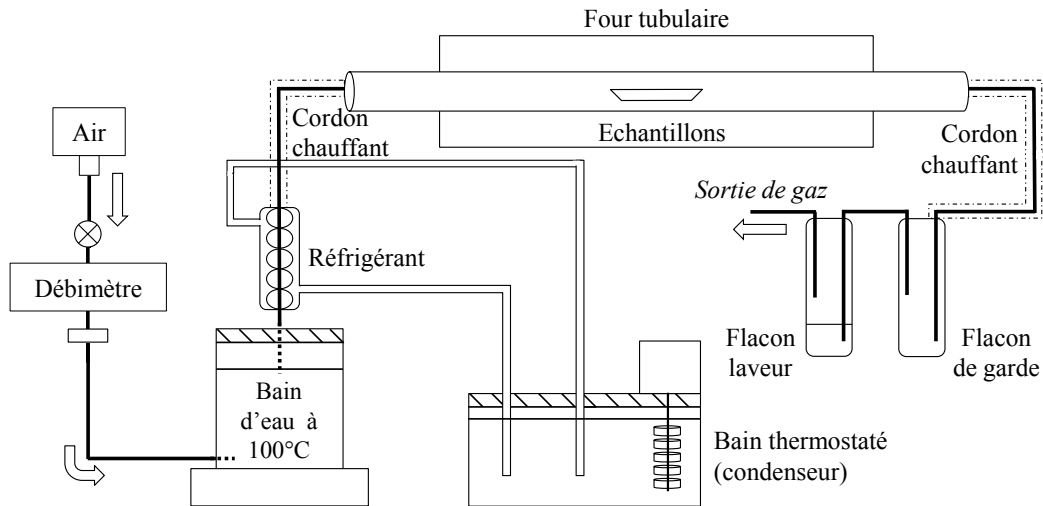


Figure II-14 : Schéma de principe du « montage vapeur d'eau » mis en place au laboratoire

Le calcul du taux d'humidité absolue (HA) est basé sur la détermination de la constante d'équilibre entre l'eau à l'état liquide et l'eau à l'état gazeux en connaissant la valeur de l'enthalpie libre de la réaction à la température du réfrigérant (à l'aide du logiciel HSC [7]) selon la formule :

$$HA (\%) = \frac{P_{H_2O}}{P_{totale}} = \frac{e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}}{P_{totale}},$$

où P_{H_2O} est la pression de vapeur saturante (en Pa), ΔG^0 l'enthalpie libre de réaction $H_2O (l) = H_2O (g)$ (en $J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température du réfrigérant (en K) et P_{totale} la pression atmosphérique (en Pa).

Les essais sont conduits sous une humidité absolue de 7,5 %, ce qui correspond à une température de réfrigérant de l'ordre de 40°C, sous un flux de 2,5 L/h. Le volume d'eau condensé dans le flacon de garde placé à l'extrémité du montage permet de vérifier que les conditions d'essai correspondent à celles fixées initialement.

Les essais d'oxydation réalisés en four sous air sec sont également conduits dans ce montage afin de maintenir des flux constants de 2,5 L/h. Le Tableau II-6 rassemble l'ensemble des essais exposés dans la suite de ce travail qui ont été réalisés dans ce four et dont les résultats seront exposés dans ce manuscrit.

Tableau II-6 : Conditions d'essais et type d'échantillon testé dans le « montage vapeur d'eau »

	1200°C	1300°C	1400°C
Conditions	Jusqu'à 500 h en milieu air et air + 7,5 % HA	Jusqu'à 300 h en milieu air	50 h en milieu air
Echantillons	Revêtements chapitre IV	Revêtements chapitre V	Revêtements chapitre V

Quelles que soient les conditions d'essais, des vitesses de chauffe et de refroidissement similaires à celles appliquées lors des essais thermogravimétriques sont utilisées, *i.e.* 20 K/min à la chauffe et 5 K/min au refroidissement. Les échantillons sont pesés après essai à l'aide d'une balance analytique dont l'erreur instrumentale sur la mesure est donnée par le constructeur à 10^{-4} g près.

2) Essais cycliques à 815 et 1100°C

En service, les matériaux étudiés ne subiront pas uniquement des expositions isothermes à hautes températures, ils seront fréquemment soumis à des cycles thermiques correspondant aux départs et arrêts des machines. Comme cela a été évoqué dans le chapitre I, il est important de tenir compte de tous les régimes de températures auxquels seront exposées les pièces en fonctionnement lors de l'évaluation de leur comportement en oxydation.

Aussi, des essais en conditions cycliques ont été conduits à l'aide du dispositif présenté en Figure II-15. L'atmosphère oxydante est l'air ambiant du laboratoire, et les échantillons sont disposés sur une nacelle en alumine elle-même placée à l'extrémité d'un support en mullite (silicate d'aluminium $3Al_2O_3, 2 SiO_2$). Dans la pratique, le four est à la température de test (815°C ou 1100°C, modèle Carbolite STS 15/450), et les échantillons pénètrent en quelques secondes jusqu'à la zone chaude du four pour une durée de 1 heure. Ils sont ensuite retirés refroidis de manière brutale à température ambiante, sans convection forcée, pour une durée

de 10 minutes. Pendant cette période les échantillons peuvent être pesés à l'aide d'une balance analytique pour le suivi des variations de masse (0,1 mg).

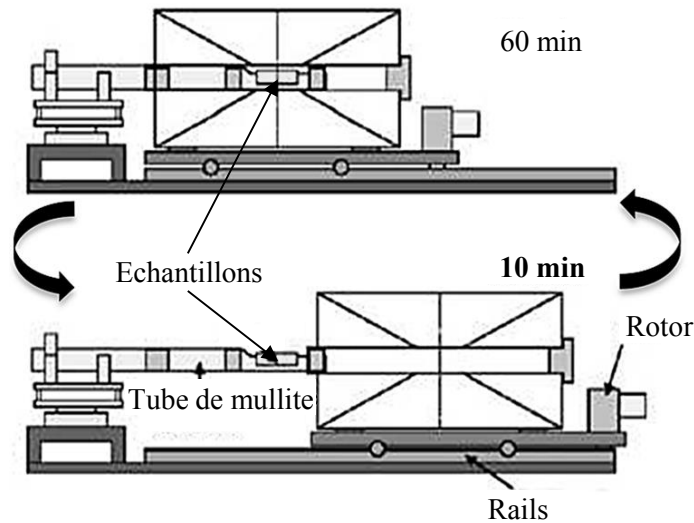


Figure II-15 : Schéma du montage de cyclage thermique disponible au laboratoire

IV) Essais de corrosion par les CMAS

Afin de se rapprocher des futures conditions en service, des tests visant à étudier l'interaction entre les revêtements étudiés dans le chapitre IV et un mélange silicaté type CMAS ont été initiés dans ces travaux de thèse. Précisons qu'un des objectifs (livrables) du projet HYSOP est de réaliser des essais en banc brûleur (BR pour « burner rig ») à 1200°C en présence de CMAS.

1) Elaboration et caractérisation du verre modèle

La composition du mélange vitreux choisi doit présenter une température de fusion inférieure à 1200°C afin d'être la plus infiltrante possible vis-à-vis des systèmes testés. Sur la base de travaux menés au laboratoire [16], des compositions de CMAS modèles couramment étudiées dans la littérature et de l'expérience du partenaire DLR dans ce domaine, la composition de CMAS a été fixée à **41,5SiO₂-27,5CaO-14,0Al₂O₃-7,0MgO-10,0Fe₂O₃** (% m.). Le Tableau II-7 rassemble les caractéristiques des matières premières utilisées lors de la synthèse.

Tableau II-7 : Caractéristiques des oxydes utilisés afin d’élaborer le CMAS modèle

Oxydes	Forme	Fournisseur
SiO ₂	Poudre	Riedel-deHaën
CaO	Massive	Fisher Scientific
Al ₂ O ₃	Poudre	Riedel-deHaën
MgO	Poudre	Fluka
Fe ₂ O ₃	Poudre	Aldrich

Après pesée des quantités requises pour préparer 50 g de verre CMAS, les poudres sont mélangées pendant deux heures à l’aide d’un mélangeur TURBULA®. Le mélange ainsi obtenu est ensuite placé dans un creuset de platine et traité thermiquement (four Nabertherm HFL 16/17) sous air selon le chemin thermique suivant : montée sous air jusque 1500°C à une vitesse de 10 K.min⁻¹, palier de 60 min à 1500°C, descente à 1300°C à 5 K.min⁻¹, palier de 4 h puis trempe (air puis eau). Le programme de chauffe permet l’homogénéisation de tous les constituants ainsi que l’affinage du verre. Après trempe aucun phénomène de recristallisation ou de démixtion n’a été observé comme l’attestent la macrographie et le cliché de diffraction collectés sur le verre après élaboration (Figure II-16). La couleur noir du CMAS est à attribuer à la présence d’oxydes de fer non stœchiométriques. Des analyses menées en microscopie électronique (EDS avec standards) présentées en Tableau II-8 confirment que la composition finale est en très bon accord avec celle visée, et valident donc le protocole d’élaboration.

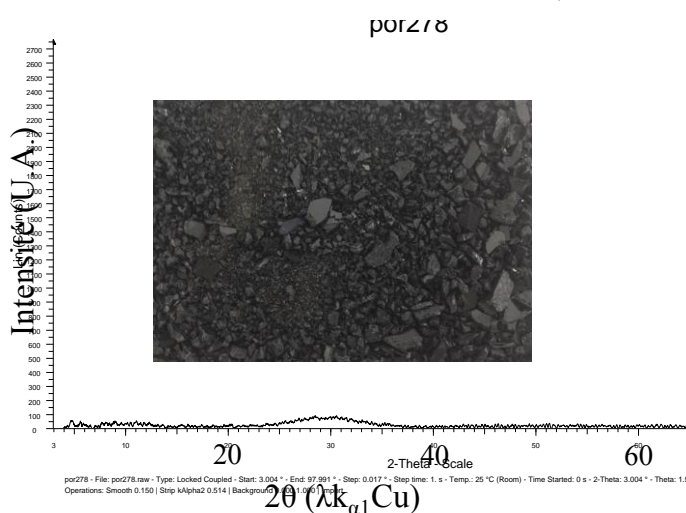


Figure II-16 : Morphologie du CMAS après élaboration et broyage manuel et cliché DRX associé

Tableau II-8 : Composition théorique et après synthèse (EDS avec standards) du verre modèle CMAS

Oxyde	Composition théorique (% m.)	Composition mesurée (% m.)
SiO ₂	41,5	41,7
CaO	27,5	27,7
Al ₂ O ₃	14,0	14,1
MgO	7,0	6,7
Fe ₂ O ₃	10,0	9,7

Les essais d’analyse thermique différentielle (ATD) conduits sur ce verre (non présentés dans le cadre de ce manuscrit) confirment que :

- le point de fusion du mélange est de l'ordre de 1170°C ($\pm 10^{\circ}\text{C}$), et donc bien inférieur à la température de l'essai BR fixée à 1200°C ,
- aucune cristallisation ne se produit lors de la montée en température pour les vitesses de chauffe testées (10 à 25 K/min).

2) Essai d'interaction avec les CMAS

Les plaquettes revêtues par les revêtements étudiés en chapitre IV sont pré-oxydées 50 h à 1250°C afin de développer une couche d'oxydes protectrice. Ensuite, le CMAS est déposé sous forme de poudre sur les plaquettes à hauteur de 30 mg.cm^{-2} . Les échantillons sont ensuite chauffés à 15 K.min^{-1} dans un four Carbolite Thermolyne 46200, puis maintenus 50 h à 1250°C ou 1300°C . A l'issue du palier isotherme, les échantillons sont refroidis à une vitesse qui est imposée par le four utilisé et limitée par son inertie thermique. De fait, la température diminue rapidement jusqu'à 900°C (de l'ordre de 30 K.min^{-1}) puis plus lentement jusqu'à température ambiante. L'emploi de ce protocole sera justifié dans la partie dédiée à présenter les résultats de ce type d'essai au chapitre IV.IV.2.

V) Techniques d'analyses

1) Préparation des échantillons

Les échantillons revêtus et/ou oxydés destinés à l'observation microscopique sont recouverts d'une couche de Ni électrolytique (bain de Watts) après pré-métallisation à l'or (couche de quelques dizaines de nanomètres). Le dépôt de Ni par la voie électrolytique est ensuite réalisé dans un bain thermostaté à une température de 50°C , avec une densité de courant de l'ordre de 20 mA.cm^{-2} , ce qui conduit à une vitesse de dépôt de $24 \text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$. Cette couche de protection assure l'adhérence des strates de revêtements ou des couches d'oxydes lors de l'étape de polissage.

Les échantillons sont ensuite placés dans des moules en téflon puis enrobés à l'aide d'une résine polymérique de type Araldite DBF durcie à froid par ajout d'un durcisseur de type HY956 ESCIL. Ils sont ensuite enrobés et rapidement dégazés sous vide afin de s'affranchir de la présence d'éventuels gaz occlus dans les pores préexistants. Une fois le mélange « résine + durcisseur » polymérisé (6 h à 40°C), les échantillons subissent un polissage graduel avec des draps SiC P400 jusqu'à P2400. Le polissage de finition est réalisé selon la dureté du

matériau avec des draps de polissage appropriés en utilisant des solutions diamantées ou des suspensions colloïdales d'oxydes (Al_2O_3 , SiO_2).

Finalement, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol et aux ultra-sons, séchés puis stockés en dessiccateur avant et après observation en microscopie.

2) Observation en microscopie optique

Les observations en microscopie optique sont réalisées à l'aide d'un microscope de type Olympus BX51 permettant d'atteindre un grossissement maximal de 1000 x. Il est muni d'une caméra CDD et est interfacé avec un ordinateur à l'aide d'un logiciel de capture. Le logiciel d'acquisition employé est fourni par le fabricant (Olympus DP-Soft), et il permet d'effectuer des relevés de distances directement sur les clichés.

Dans le cadre de ces travaux, la microscopie optique a été principalement utilisée afin de vérifier que l'état de surface des échantillons à l'issue des étapes de polissage était compatible avec des observations en microscopie électronique. Quelques mesures d'épaisseurs de couches d'oxydes sont également réalisées.

3) Observation et microanalyse en microscopie électronique à balayage

a) Le MEB JEOL J7600F EDS/WDS

L'imagerie (en électrons secondaires SE ou rétrodiffusés BSE) ainsi que les analyses quantitatives sont conduites au Service Commun de Microscopie Electronique et de Microanalyse (SCMEM) de Nancy. Le microscope électronique à balayage utilisé est un modèle JEOL J7600F, équipé d'un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) de type SDD (Silicon Drift Detector) couplé à un spectromètre WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) Oxford Wave. L'extraction des électrons étant assuré par une source Schottky à émission de champ, ce microscope bénéficie en outre d'une brillance particulièrement élevée associée à une intensité de courant stable et importante (de l'ordre de 100 nA) nécessaire pour l'analyse et la réalisation rapide de cartographies de photons X. Les tensions d'accélération utilisées pour l'imagerie varient de 7 à 15 kV en fonction de l'échelle des phases à observer, et la distance de travail est maintenue à 15 mm.

En ce qui concerne la microanalyse X, les environnements chimiques des matériaux étudiés étant particulièrement complexes, un effort particulier a été consacré à l'optimisation de la méthode. Le lecteur trouvera un résumé des moyens mis en œuvre ci-dessous, et il est invité pour plus de détails à consulter l'article [17] écrit au cours de cette thèse et retranscrit en annexe.

b) Conditions analytiques pour la microanalyse quantitative par EDS

La totalité des dosages réalisés uniquement avec le spectromètre EDS sont conduits à 15 kV. Comme certaines microstructures présentées dans la suite de ce manuscrit sont très fines (échelle des phases $\ll 1 \mu\text{m}$), le volume d'interaction électron-matière a été évalué de façon à vérifier que les photons X collectés rendent compte des phases analysées et que l'information ne provient pas des phases environnantes. Des simulations Monte Carlo ont été effectuées avec le logiciel CASINO (monte CARlo SIMulation of electroN trajectory in sOLids [18]), une description générale de la méthode étant présentée dans [19].

Pour simuler la trajectoire des électrons dans les différentes phases constitutives des revêtements (et donc le volume de rayons X générés), un faisceau de 200 électrons accélérés à 15 kV a été considéré. Nous avons également tenu compte de la composition moyenne des phases à analyser à partir de quelques pointés EDS réalisés au préalable sur des phases de dimensions importantes. La Figure II-17 représente un exemple de la projection sur le plan XZ des volumes d'interaction électrons-matière et donc d'émission de rayons X pour trois phases de compositions 35Nb-16Ti-2Hf-2Cr-44Si-1Al, 25Nb-9Ti-1Hf-65Si et 1Nb-49,5Ti-49,5Si (en % at.) reflétant celles des siliciures formés dans les revêtements qui seront montrés au chapitre V.

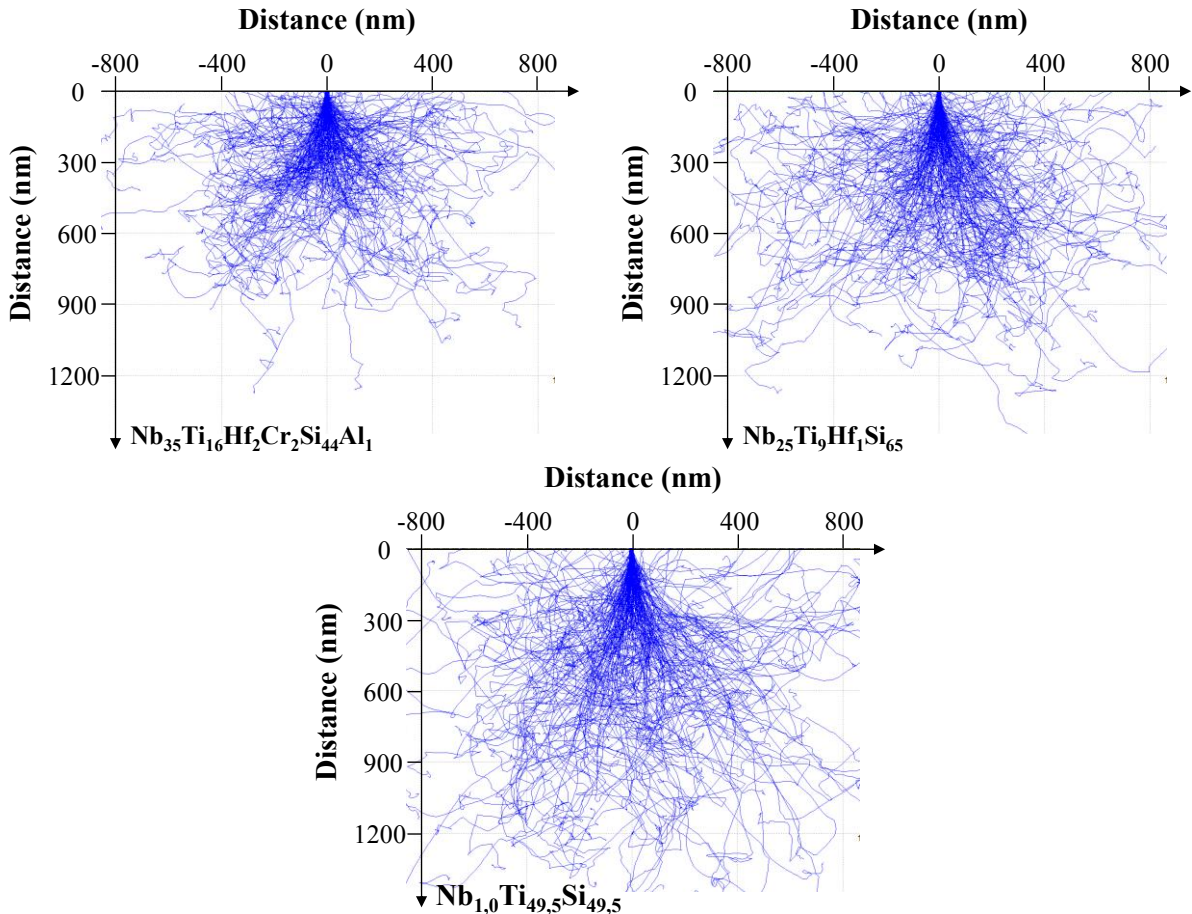


Figure II-17 : Simulations Monte Carlo réalisées avec le logiciel CASINO [18] pour un faisceau de 200 électrons accélérés à 15 kV en interaction avec des siliciures de composition 35Nb-16Ti-2Hf-2Cr-44Si-1Al, 25Nb-9Ti-1Hf-65Si et 1Nb-49,5Ti-49,5Si (en % at.)

Ainsi, le volume d'interaction à 15 kV dépasse souvent le micromètre cube et il est illusoire d'obtenir des valeurs quantitatives pour des phases $< \mu\text{m}^3$ dans ces conditions.

Par ailleurs, la quantitativité des dosages réalisés à l'aide du spectromètre EDS est conditionnée par la calibration du détecteur à l'aide d'échantillons présentant un environnement chimique voisin de celui des phases à analyser. Aussi, en collaboration avec le SCMEM, des échantillons ont été élaborés au laboratoire avec l'aide d'un collègue ancien doctorant, Nabil Chaïa, selon les voies d'élaboration présentées en début de ce chapitre. Le Tableau II-9 rassemble les standards utilisés pour doser les différents éléments chimiques entrant dans la composition des phases intermétalliques rencontrées à travers ce travail.

Des analyses ont également été conduites sur des oxydes (les produits d'oxydation ou de corrosion par les CMAS). Dans ce cas, l'oxygène a été dosé par stœchiométrie et les éléments métalliques l'ont été à partir d'échantillons calibrés (oxydes, silicates ou métaux) mis à

disposition par le SCMEM. Le Tableau II-10 rassemble les standards utilisés pour les dosages des éléments dans les oxydes.

Elément à doser	Standard utilisé
Nb (L_{α})	NbSi ₂ [#]
Ti (K_{α})	TiSi ₂ [#]
Hf (L_{α})	Hf pur
Cr (K_{α})	CrSi ₂ [#]
Al (K_{α})	Al pur
Si (K_{α})	CrSi ₂ [#]
Fe (K_{α})	FeSi ₂ [#]
Co (K_{α})	CoSi ₂ [#]
Ni (K_{α})	NiSi ₂ [#]
Ge (L_{α})	Ge pur

Tableau II-9 : Standards utilisés pour le dosage EDS (15 kV) des éléments présents dans les phases intermétalliques rencontrées dans le cadre de ces travaux. Les standards annotés [#] ont été synthétisés au laboratoire.

Elément à doser	Standard utilisé
Nb (L_{α})	Nb pur
Ti (K_{α})	MnTiO ₃
Hf (L_{α})	Hf pur
Cr (K_{α})	Cr ₂ O ₃
Al (K_{α})	NaAlSi ₃ O ₈ (albite)
Si (K_{α})	KAlSi ₃ O ₈ (orthose)
Fe (K_{α})	Fe ₂ O ₃
Ge (L_{α})	Ge pur
Mg (K_{α})	Mg ₂ SiO ₄ (olivine)
Ca (K_{α})	CaSiO ₃ (wollastonite)

Tableau II-10 : Standards utilisés pour le dosage EDS (15 kV) des éléments présents dans les oxydes rencontrés dans le cadre de ces travaux, l'oxygène étant dosé par stœchiométrie

c) Localisation et dosage du bore par microanalyse combinée EDS/WDS

Un des revêtements étudié au chapitre IV a été obtenu en réalisant une seconde étape de dépôt consistant en une boro-siliciuration. De fait, les phases en présence contiennent du bore à l'état brut de dépôt mais également après oxydation. La compréhension du rôle de ce dernier est passée par une caractérisation fine de sa répartition.

D'une façon générale l'analyse du bore par des techniques dispersives en énergie ou en longueur d'onde est délicate à plusieurs titres. Citons par exemple son taux d'émission X faible, sa sensibilité à l'environnement chimique (décalage ou altération des pics caractéristiques) et sa susceptibilité aux phénomènes d'absorption anormale pouvant conduire à fausser les calculs de correction existant dans les procédures de quantification.

Dans le cas présent, une interférence spectrale entre la raie M_{ζ} du niobium et la raie K_{α} du bore vient aussi complexifier les analyses. Nous avons pu vérifier que le spectromètre EDS ne possède pas une résolution suffisante pour déconvoluer les deux contributions. A l'inverse, celle du détecteur WDS permet de lever cette interférence. Pour illustrer ces propos, la Figure

II-18 présente les spectres d'émission X mesurés sur une phase contenant du bore dans un revêtement brut d'élaboration, autour de la raie K_{α} du bore à la fois en EDS et en WDS.

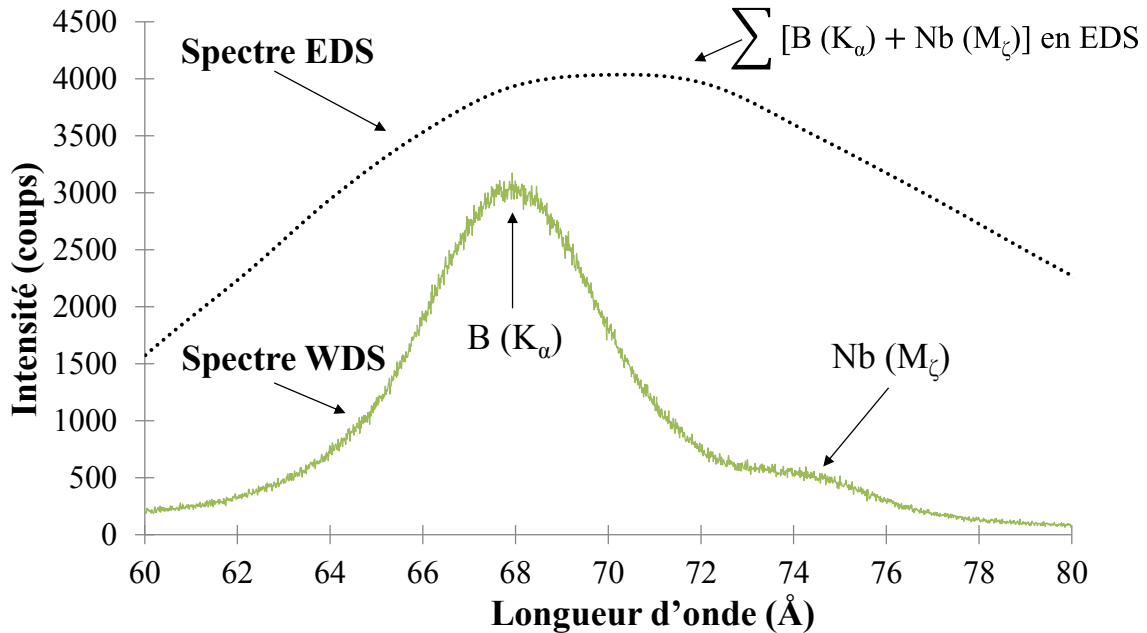


Figure II-18 : Spectres d'émission X mesurés sur une phase contenant du bore dans un revêtement brut d'élaboration (présenté au chapitre IV), autour de la raie K_{α} du bore à la fois en EDS et en WDS

Une méthodologie basée sur le système d'analyse couplée EDS-WDS a ainsi été développée en étroite collaboration avec le SCMEM [17]. Dans cette procédure, l'ensemble des éléments métalliques (Nb, Ti, Hf, Cr, Al, Si) est dosé en EDS en utilisant les standards décrits précédemment. Des borures NbB_2 , TiB_2 et $(Nb_{0,5}Ti_{0,5})B_2$ ont été synthétisés et utilisés pour la calibration du détecteur WDS qui permet le dosage du bore.

Compte tenu des faibles dimensions des précipités au bore formés dans les revêtements, la tension d'accélération a été diminuée à 10 kV. Cette valeur de tension d'accélération minimale est imposée par la présence de Ti dont la raie K_{α} est à une énergie de 4,508 keV.

2) Analyse radiocristallographique

a) Diffractomètre de type PHILIPS X'PERT PRO (θ - 2θ)

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un goniomètre de type PHILIPS X'PERT PRO en utilisant un montage Bragg-Brentano θ - 2θ . Le faisceau de rayon X est émis par une anticathode en cuivre avec une longueur d'onde caractéristique $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$. Le déplacement angulaire s'effectue par pas de $0,01671^\circ$ et couvre un domaine de 10 à 120° .

L'indexation des pics de diffraction est effectuée à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac plus en se servant des fiches JCPDS disponibles dans la base de données.

La diffraction des rayons X a été conduite sur poudre ou sur matériau massif pour identifier la nature cristallographique des phases en présence, que ce soit au sein d'échantillons bruts d'élaboration, revêtus, oxydés ou d'alliages donneurs.

b) Analyse semi-quantitative par méthode Rietveld

Dans le chapitre III, le traitement des diffractogrammes de rayons X et l'analyse des fractions de phases présentes dans les échantillons HIP ont été réalisés à l'aide de la méthode Rietveld [20]. Le logiciel Fullprof_Suite [21] [22] a été utilisé pour les affinements avec contraintes de maille (profile matching) ou pour des affinements Rietveld. Le mode « profil matching » est utilisé pour la vérification des solutions données par la procédure d'indexation. Cette méthode permet l'extraction des intensités issues des diffractogrammes. Lors de l'affinement, les paramètres de maille, le facteur d'échelle et les coefficients décrivant le bruit de fond et la forme des pics de diffraction sont ajustés par la méthode des moindres carrés [23]. Le but est de minimiser l'écart entre le diffractogramme mesuré expérimentalement et calculé (χ^2). Différents facteurs statistiques permettent de valider le traitement :

$$R_p = 100 \times \left[\frac{\sum_i |Y_{o_i} - Y_{c_i}|}{\sum_i |Y_{o_i}|} \right] \quad R_{wp} = 100 \times \sqrt{\left[\frac{\sum_i w_i |Y_{o_i} - Y_{c_i}|^2}{\sum_i w_i |Y_{o_i}|^2} \right]}$$

$$R_p = 100 \times \left[\frac{\sum_k |I_{o_k} - I_{c_k}|}{\sum_k |I_{o_k}|} \right] \quad R_F = 100 \times \left[\frac{\sum_k |F_{o_k} - F_{c_k}|}{\sum_k |F_{o_k}|} \right]$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

avec Y_{o_i} et Y_{c_i} les intensités observées et calculées à chaque point i du diffractogramme, I_{o_k} et I_{c_k} les intensités intégrées observées et calculées pour une réflexion de Bragg k donnée, F_{o_k} et F_{c_k} les facteurs de structures observés et calculés pour chaque pic de Bragg k et w_i le poids attribué au point i .

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter l'ensemble des moyens et méthodes mis en œuvre au cours de ce travail. Des voies nouvelles d'élaboration ont ainsi été employées pour produire des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃. L'étude des microstructures obtenues et des propriétés en oxydation

associées sont présentées au chapitre III. D'autre part, la résistance à l'oxydation des alliages et des alliages revêtus a été évaluée sur la gamme de température 815°C-1400°C à l'aide de plusieurs dispositifs expérimentaux dont certains ont été développés au cours de ce travail. Les conditions d'essai : isotherme, cyclique, en présence de vapeur d'eau, en présence de CMAS doivent permettre d'obtenir une idée claire de l'aptitude de ces alliages et revêtements à supporter les conditions environnementales drastiques rencontrées dans les parties chaudes des turbomachines. Enfin, une attention particulière a été portée à la caractérisation des microstructures et des faciès d'oxydation afin de définir de manière la plus précise possible le devenir des différents éléments introduits en vue d'optimiser les revêtements (travaux présentés aux chapitres IV et V).

Références bibliographiques

-
- [1] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Zhao, J. C., Subramanian, P. R., Mendiratta, M. G., & Lewandowski, J. J. (2003). Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites. *MRS bulletin*, 28(09), 646-653.
- [2] Howard, G.W., Cannon, L.W. (1988). *J. Eng. Gas Turbines Power*, 110(1), 150-154.
- [3] Howard, G.W. (1998), *Surface and Coatings Technology*, 108–109, 73-79.
- [4] Van Aller, T. Y. C. H. O. (1915). U.S. Patent No. 1,155,974. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [5] Bianco, R., & Rapp, R. A. (1996). Pack cementation diffusion coatings. In *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings* (pp. 236-260). Springer Netherlands.
- [6] Galerie, A. (2002) *Traitements de surfaces en phase vapeur*, Hermès Science Publications, 395.
- [7] Roine, A. (1999). *Outokumpu HSC chemistry for windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database*. Pori, Finland: Outokumpu.
- [8] Bianco, R., Harper, M. A., & Rapp, R. A. (1991). Codepositing elements by halide-activated pack cementation. *JOM*, 43(11), 68-73.
- [9] Miller, D. M., Kung, S. C., Scarberry, S. D., & Rapp, R. A. (1988). Simultaneous chromizing-aluminizing coating of austenitic stainless steels. *Oxidation of metals*, 29(3-4), 239-254.
- [10] Bianco, R., & Rapp, R. A. (1993). Pack cementation aluminide coatings on superalloys: codeposition of Cr and reactive elements. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4), 1181-1190.
- [11] Guide, T. U., & Version, Q. (2002). *ThermoCalc Software AB*. Stockholme, Sweden.
- [12] Bale, C. W., Chartrand, P., Degterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., ... & Petersen, S. (2002). *FactSage thermochemical software and databases*. *Calphad*, 26(2), 189-228.
- [13] David, N. (2010) *Utilisation de l'outil thermodynamique : application à la pack cémentation*, Ecole thématique : corrosion et protection des matériaux à haute température, Porquerolles, 51-57.
- [14] Zamoum, F. (2008). *Nouveaux matériaux à base de Niobium et de Molybdène pour turbines aéronautiques: relations de phases et oxydation; élaboration de nouveaux revêtements* (Doctoral dissertation, Nancy 1).

- [15] Knittel, S. (2011). Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d'alliages composites à base de niobium et de siliciures de type M_7Si_6 et M_8Si_7 envisagés comme revêtements protecteurs (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- [16] Chellah, N. (2013). Contribution à la compréhension de la dégradation chimique de barrières thermiques en zircone yttrée par les CMAS en vue de proposer une nouvelle composition céramique résistante dans le système $ZrO_2-Nd_2O_3$ (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [17] Portebois, L., Mathieu, S., Bouizi, Y., Vilasi, M., & Mathieu, S. (2014). Effect of boron addition on the oxidation resistance of silicide protective coatings: A focus on boron location in as-coated and oxidised coated niobium alloys. *Surface and Coatings Technology*.
- [18] Hovington, P., Drouin, D., & Gauvin, R. (1997). CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction. *Scanning*, 19(1), 1-14.
- [19] Drouin, D., Couture, A. R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., & Gauvin, R. (2007). CASINO V2. 42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning*, 29(3), 92-101.
- [20] Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- [21] Rodriguez-Carvajal, J. (1990). FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In "Satellite meeting on powder diffraction" of the XV congress of the IUCr (Vol. 127). Toulouse, France.
- [22] Rodríguez-Carvajal, J. (2001). Recent developments of the program FULLPROF. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter*, 26, 12-19.
- [23] Fitch, A. N. (2007). Applications of high-resolution powder X-ray diffraction. *Solid State Phenomena*, 130, 7-14.

Chapitre III : Effets microstructuraux sur l'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃

Comme mentionné au chapitre bibliographique, les récents travaux réalisés au laboratoire [1] [2] [3] ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation propres aux alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ et le rôle des éléments d'addition Si, Al et Ti. Ces derniers affectent les proportions de phases de Nb_{ss} et de Nb₅Si₃ et impactent fortement la partition des éléments dans ces deux phases. Pour autant, la comparaison des données de la littérature relatives à ces alliages est délicate car les matériaux ne sont pas tous élaborés par la même voie et n'ont donc pas tous la même microstructure.

La voie suivie au cours du projet HYSOP consiste à élaborer ces alliages par des techniques dites « net shape » qui présentent l'intérêt de réduire les opérations d'usinage menant à l'obtention d'une pièce définitive. Comme cela a été décrit au chapitre II, ces techniques se basent sur la métallurgie des poudres. Ce projet s'est révélé être une véritable opportunité pour comparer les données d'oxydation de ces matériaux composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ au regard de leur mode d'élaboration et de l'échelle de leur microstructure.

Afin de mener cette étude, il est indispensable de disposer d'alliages ne se différenciant que par leur taille de microstructure et non par la nature, par les compositions ou par les taux de phases des constituants. Cette nécessité implique de passer par des voies d'élaboration adaptées et de caractériser finement les matériaux bruts d'élaboration : la première partie de ce chapitre est dédiée à restituer la caractérisation menée sur ces alliages. Un second volet traitera de leurs propriétés en oxydation à deux températures représentatives des conditions vues en service. La première série d'essais est conduite pour des durées courtes d'exposition de 50 h à 1100°C, conditions permettant d'évaluer purement la réactivité chimique du composite [2]. La seconde série d'essais est réalisée à 815°C, température à laquelle la problématique de fissuration des siliciures (phénomène de peste) vient s'ajouter aux phénomènes d'oxydation.

I) Présentation des alliages utilisés au cours de ce travail

La composition de l'alliage Nb_{ss}-Nb₅Si₃ étudié dans le cadre du projet HYSOP a été définie à son démarrage : 44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si (% at.). Cette nuance a été élaborée à la fois par fusion à l'arc des éléments purs et par métallurgies des poudres. Dans ce second cas, deux plages de granulométries de poudres distinctes ont été extraites des lots de poudres élaborées par atomisation de billettes issues du lingot de fusion à l'arc. Les échantillons compressés isostatiquement à chaud à partir des poudres de diamètre initial inférieur à 25 µm seront désignés comme « HIP < 25 » (HIP pour hot isostatic pressing), tandis que ceux élaborés à partir de poudres dont le diamètre est compris entre 106 et 225 µm seront notés « HIP 106-225 » dans la suite du manuscrit. Ainsi trois alliages de taille de microstructure différente ont été étudiés au cours de ce travail. Précisons qu'afin de fluidifier les annotations, les siliciures de stœchiométrie 5-3 seront notés Nb₅Si₃ même si différents métaux se substituent au niobium et au silicium sur leurs sous réseaux respectifs.

Remarque : Les échantillons obtenus par la voie fusion ont été systématiquement traités thermiquement à 1200°C pendant 24 h sous vide secondaire (2.10^{-6} mbar) puis refroidis jusqu'à température ambiante en suivant l'inertie du four. Cette vitesse de refroidissement lente est comparable à celle ressentie par les échantillons à l'issue de l'étape de HIPing. Elle permet de stabiliser la variété quadratique basse température de Nb₅Si₃ (α -Nb₅Si₃, prototype structural Cr₅B₃), initialement cristallisée sous la forme haute température β -Nb₅Si₃ (prototype structural W₅Si₃) dans les échantillons bruts de solidification refroidis rapidement. Des essais non présentés ici ont permis de montrer que la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ -Nb₅Si₃ se déroulant lors du recuit n'engendre aucune autre modification ou réorganisation structurale (formation de pores, réprécipitation, etc.).

1) Microstructure et composition des phases en présence

Les microstructures des trois échantillons ont été caractérisées en microscopie électronique à balayage. La Figure III-1 présente une image électronique de chaque échantillon à grandissement identique, de façon à les comparer, et également à une taille plus adaptée à chaque microstructure. Les compositions des phases indexées en Figure III-1 sont regroupées dans le Tableau III-1. Elles correspondent à des valeurs moyennées sur au minimum 5 pointés EDS avec standards. Les domaines d'incertitudes précisés correspondent à l'écart le plus large à la valeur moyenne. Le dosage quantitatif des phases en présence dans les échantillons HIP a

été effectué de façon systématique sur des zones les plus larges possibles, et seuls les pointés associés à des totaux compris entre 99 % et 101 % ont été utilisés pour calculer les valeurs moyennes.

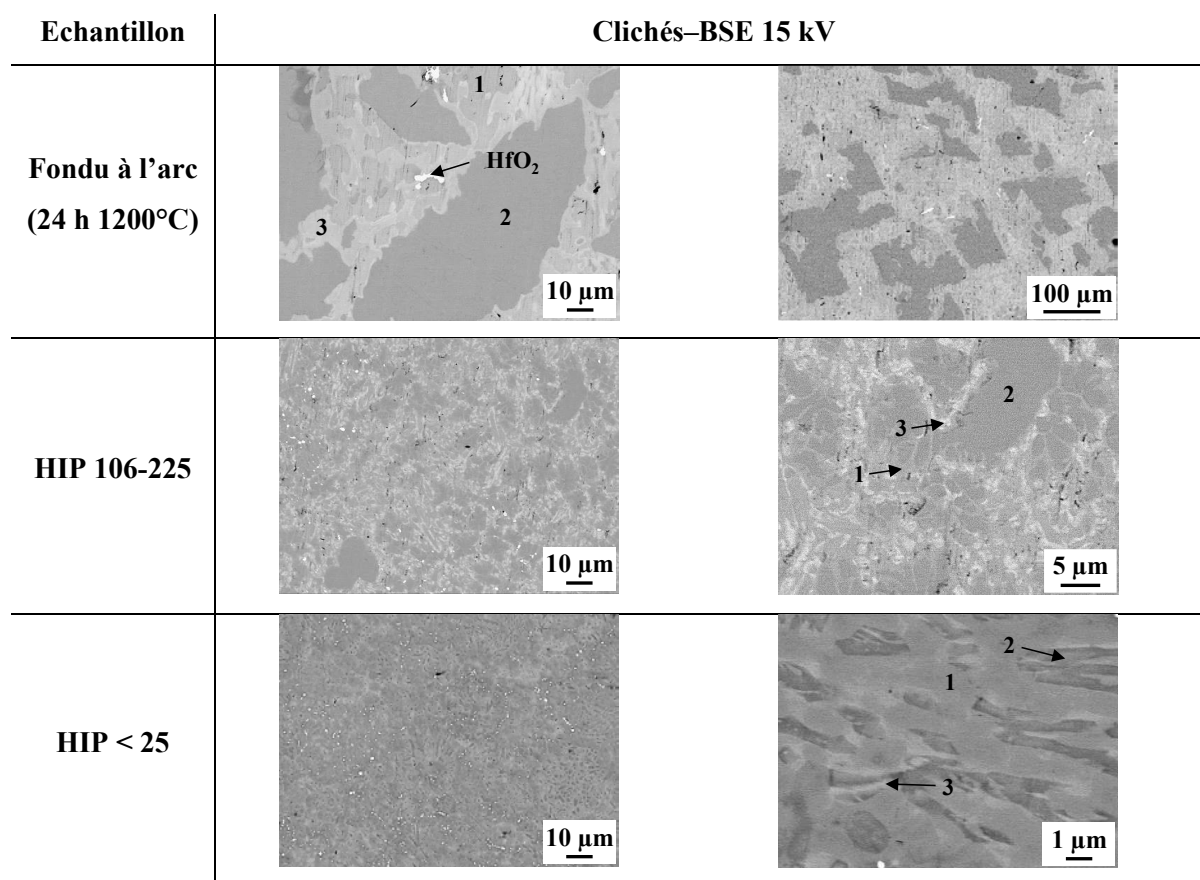


Figure III-1 : Comparaison des trois microstructures d'échantillons composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ (MEB-BSE) à différents grossissements

Tableau III-1 : Compositions (% at.) obtenues par EDS avec standards des phases mentionnées au Tableau III-1

Phase	Echantillon	Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si
1	Fondu à l'arc	52,0 ± 1,1	27,7 ± 0,4	2,8 ± 0,4	7,7 ± 0,9	9,8 ± 0,6	/
	HIP 106-225	52,2 ± 0,7	26,9 ± 0,6	3,0 ± 0,5	7,4 ± 0,7	10,5 ± 0,2	/
	HIP < 25	51,6 ± 0,8	27,9 ± 0,4	2,6 ± 0,7	7,7 ± 1,1	10,1 ± 0,2	/
2	Fondu à l'arc	42,9 ± 1,2	15,4 ± 0,6	4,4 ± 0,7	/	4,1 ± 0,4	33,3 ± 0,5
	HIP 106-225	41,7 ± 1,0	16,5 ± 0,7	4,4 ± 0,4	/	4,5 ± 0,5	32,8 ± 0,8
	HIP < 25	40,8 ± 1,1	17,2 ± 0,4	4,8 ± 1,0	/	3,9 ± 0,8	33,2 ± 0,4
3	Fondu à l'arc	32,0 ± 1,5	21,7 ± 0,6	7,6 ± 0,8	1,1 ± 0,5	4,4 ± 0,2	33,2 ± 0,6
	HIP 106-225	33,7 ± 1,2	21,5 ± 0,5	6,4 ± 0,4	1,0 ± 0,3	3,9 ± 0,3	33,5 ± 0,4
	HIP < 25	33,9 ± 1,4	21,4 ± 0,7	6,9 ± 0,5	0,6 ± 0,3	4,3 ± 0,2	32,8 ± 0,7

La Figure III-1 montre que les microstructures résultant des trois modes d'élaboration présentent des qualités métallurgiques tout à fait satisfaisantes. En effet, la cohésion entre les différentes phases constitutives est parfaite, aucune fissure n'est présente, très peu de pores sont visibles et les densités mesurées expérimentalement à 6,85 (principe d'Archimède) confirment que la densification est maximale et constante quel que soit l'échantillon.

Les clichés pris à grossissements constants montrent un affinement croissant de la taille de microstructure depuis les échantillons obtenus par fusion et solidification rapide vers les échantillons comprimés isostatiquement à chaud. Cet affinement est d'autant plus marqué que le diamètre initial des poudres est fin. En effet, les tailles de cristallites au sein des échantillons fondus à l'arc sont de l'ordre de la centaine de micromètres, celles des échantillons HIP (106-225) sont comprises entre 10 et 20 μm , et celles des spécimens HIP < 25 μm de l'ordre de quelques micromètres. Remarquons qu'au sein des alliages HIP (106-225) quelques blocs de dimensions comparables à ceux formés dans les alliages fondus à l'arc sont présents.

Les contrastes de phases obtenus sur l'ensemble des clichés BSE traduisent que les microstructures consistent en un équilibre entre trois phases largement majoritaires (notées phases 1, 2 et 3), et quelques précipités au contraste très clair sont également détectés. Les compositions de ces phases présentées au Tableau III-1 confirment ces observations.

La composition de la phase 1 correspond à celle d'une solution solide de niobium Nb_{ss}. Elle ne contient pas de trace de silicium, et sa composition est similaire pour les trois familles d'échantillons : de 26,9 à 27,9 % at. de Ti, de 2,6 à 3,0 % at. de Hf, de 7,4 à 7,7 % at. de Cr et de 9,8 à 10,5 % at. de Al. Dans le cas de l'échantillon présentant la taille de microstructure la plus grossière (fondu à l'arc), le polissage de cette solution solide s'est révélé laborieux. Le cliché BSE pris à faible grossissement du Tableau III-1 montre la présence de rayures traversant cette solution solide, traduisant un écart de dureté important avec celle des autres phases.

Les phases 2 et 3, phases pour lesquelles la somme (% Si + % Al) est très proche de 37,5 % at., sont des siliciures de stœchiométrie 5-3 notés Nb₅Si₃. Leurs teneurs en aluminium s'étalent de 3,9 à 4,5 % at. quel que soit le siliciure analysé (2 ou 3). A l'inverse, le chrome est détecté uniquement dans la phase 3, à hauteur de 1 % at. Finalement, les éléments dont la

concentration varie le plus sont le titane et le hafnium (et par conséquent le niobium). Dans le siliciure 2, la somme (% Ti + % Hf) n'excède pas 22 % at. alors que dans le siliciure 3 elle est au minimum de 27,9 % at. De telles observations sont mentionnées dans les travaux de Knittel [3], où il a été montré que les valeurs de ces sommes sont directement liées à la variété cristallographique du siliciure en présence. Ainsi la phase 2, présentant le contraste le plus sombre en BSE, doit être un siliciure de variété α -Nb₅Si₃, alors que la phase 3 doit être un siliciure γ -Nb₅Si₃, ces structures cristallographiques restant à confirmer par diffraction des rayons X.

Le dosage des phases au contraste très clair montre qu'il s'agit d'oxydes HfO₂. Cependant, les teneurs en hafnium des autres phases sont en bon accord avec sa teneur initiale de 4 % at. Ainsi le hafnium reste peu oxydé au cours des différentes opérations menant aux microstructures observées. Aucun autre oxyde n'a été détecté dans les autres échantillons post élaboration. Aux vues des pressions d'équilibre en oxygène (Tableau III-2) des différents couples métal/oxyde susceptibles de se former à 1200°C (température à laquelle (i) les échantillons fondus à l'arc ont été recuits et (ii) où les spécimens HIP sont compactés), on peut affirmer que les atmosphères régnant lors de ces étapes d'élaboration sont particulièrement « propres ».

Tableau III-2 : Pressions d'équilibre en oxygène des différents couples métal/oxyde à 1200°C calculées à l'aide du logiciel HSC chemistry [4]

	Hf/HfO ₂	Al/Al ₂ O ₃	Ti/TiO ₂	Si/SiO ₂	Nb/NbO	Cr/Cr ₂ O ₃
$pO_2^{1200^\circ C}$ (atm)	$2,44.10^{-29}$	$2,97.10^{-29}$	$7,76.10^{-25}$	$9,98.10^{-24}$	$4,94.10^{-21}$	$2,27.10^{-18}$

A ce stade, le mode d'élaboration ne semble donc pas influencer la nature des phases en équilibre dans le composite Nb_{ss}-Nb₅Si₃, et aucune tendance ne se dégage quant à d'éventuelles variations de composition de ces dernières.

2) Nature et quantification des taux de phases

Les trois types d'échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de confirmer la nature des phases en présence. Les diffractogrammes (Figure III-2) ont été collectés sur des échantillons massifs car la pulvérisation des matériaux composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ avec des techniques non susceptibles de contaminer les échantillons est difficilement envisageable compte tenu de leur résistance mécanique particulièrement élevée à température

ambiante. A titre d'exemple, la valeur de la contrainte à la rupture en compression à température ambiante a été estimée par exemple à 2750 MPa pour les alliages HIP (106-225) par des partenaires du projet HYSOP de l'institut des technologies de Karlsruhe (KIT), alors que celle d'un superalliage CMSX-4 polycristallin est de l'ordre de 1000 MPa [5].

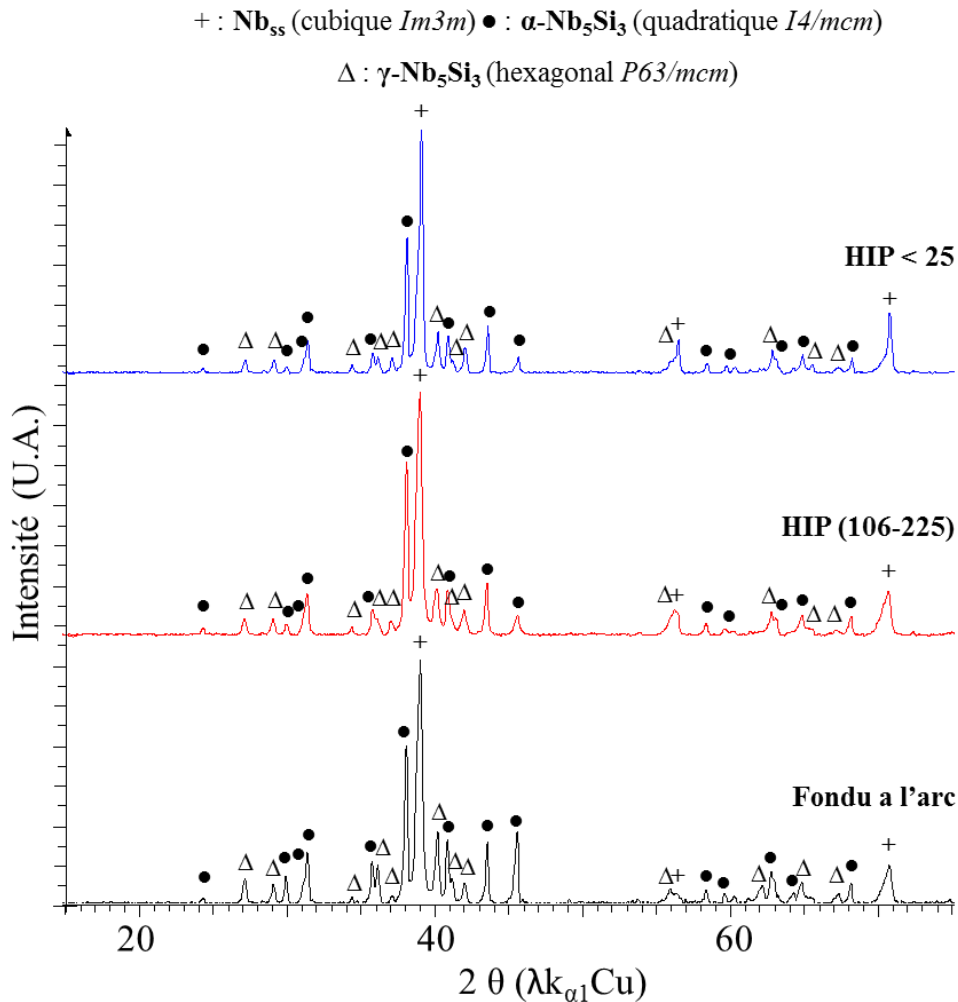


Figure III-2 : Diffractogrammes de rayons X mesurés sur des échantillons massifs de composite Nb_{ss}-Nb₅Si₃ (44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si % at.) élaborés par fusion à l'arc ou par métallurgie des poudres

Les diffractogrammes de la Figure III-2 apparaissent comme très similaires pour les trois alliages. Les raies caractéristiques confirment la présence de la solution solide de niobium Nb_{ss} (cubique *Im3m*) et des deux variétés de siliciures α- et γ-Nb₅Si₃ (respectivement quadratique *I4/mcm* et hexagonal *P63/mcm*). L'intensité et la largeur moyenne de quelques pics de diffraction diffèrent légèrement. La largeur moyenne apparaît plus faible quand la taille de la microstructure augmente, ce qui est parfaitement en accord avec l'effet attendu d'un affinement de taille de cristallite. Les raies caractéristiques de l'oxyde HfO₂, difficilement détectées, ne sont pas indexées sur cette figure.

Dans l'optique de déterminer les proportions de phases des échantillons élaborés par la métallurgie des poudres, des analyses radio-cristallographiques semi-quantitatives ont été réalisées avec l'aide du professeur M. François, membre du département P2M de l'institut Jean Lamour. Nous précisons que les conditions nécessaires à une évaluation quantitative des taux de phases ne sont pas parfaitement réunies dans notre cas puisqu'il serait nécessaire de réaliser la mesure sur poudre et en capillaire de façon à éviter les erreurs liées à l'absorption. Toutefois, l'allure des clichés de diffraction est tout à fait compatible avec un affinement par la méthode Rietveld [6] par le biais du logiciel Fullprof [7] [8].

C'est ce qui a été réalisé ici en tenant compte de la composition des phases constitutives présentées en Tableau III-1. Ceci permet d'améliorer la fiabilité des résultats obtenus, les calculs tenant également compte de la présence d'HfO₂. Un exemple de résultat d'affinement est présenté à la Figure III-3 pour l'échantillon HIP (106-225). Cette figure permet de comparer le diffractogramme expérimental (en noir) et le diffractogramme calculé (en rouge). La ligne bleue correspondant à la différence entre ces deux diffractogrammes.

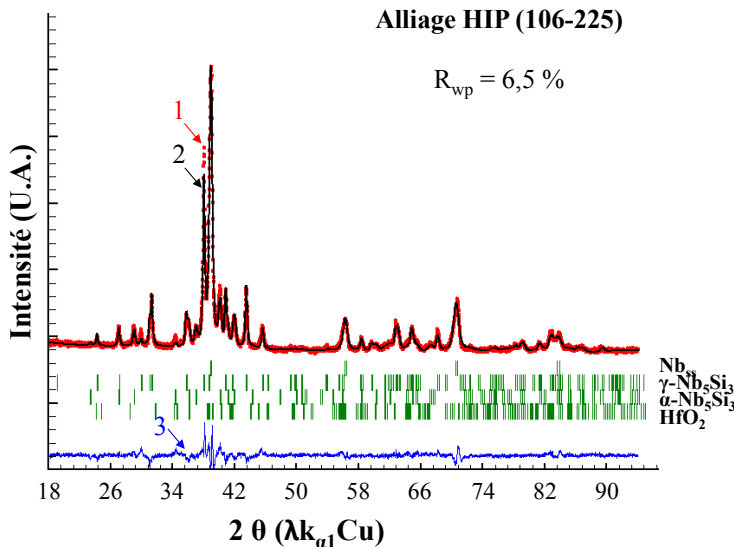


Figure III-3 : Cliché de diffraction expérimental (1), calculé (2) et différence (3) pour l'alliage HIP (106-225). Les barres verticales sont les positions de Bragg

Les résultats des analyses quantitatives réalisées par la méthode Rietveld pour les deux alliages élaborés par métallurgie des poudres sont rassemblés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Paramètres de maille, fractions massiques et facteurs d'accord R_{wp} & R_p déduits à partir de l'affinement Rietveld des clichés de diffraction des échantillons élaborés par métallurgie des poudres

Echantillon		Nb _{ss}	α -Nb ₅ Si ₃	γ -Nb ₅ Si ₃	HfO ₂
HIP (106-225)	R _{wp%} = 6,5 %m.	42,8	32,8	24,1	0,04
	R _{p%}	3,47	12,6	16,5	42,4
	Paramètres de maille a (Å)	3,2675	6,5718	7,5992	/
	c (Å)		11,9225	5,2184	/
HIP < 25	R _{wp%} = 8,4 %m.	47,6	33,6	18,1	0,7
	R _{p%}	2,5	13,6	21,3	38,6
	Paramètres de maille a (Å)	3,2574	6,5589	7,5806	/
	c (Å)	/	11,9100	5,2064	/

Globalement, les valeurs des facteurs de confiance R_{wp} et R_p confirment la validité du modèle structural utilisé. Précisons même que d'excellentes valeurs de facteur de confiance R_{wp} ont été obtenues pour les deux échantillons : 6,7 et 8,4 respectivement pour l'alliage HIP (106-225) et l'alliage HIP < 25. Ces résultats d'analyses semi-quantitatives traduisent que les fractions massiques des phases présentes dans les échantillons compressés isostatiquement à chaud sont tout à fait comparables. Il en est globalement de même pour les valeurs de leurs paramètres de maille.

A l'inverse, la microstructure des alliages fondus à l'arc, très grossière et potentiellement sujette à des effets de texture suite au refroidissement sur sole froide, se prête moins à un affinement de type Rietveld. Les phases étant nettement moins imbriquées que pour les échantillons HIP et les contrastes en BSE étant plus marqués, les fractions de phases ont été estimées par analyse d'image à l'aide du logiciel à code source ouvert Image J [9] (Image processing and analysis in Java). Dans la pratique, 10 clichés BSE pris à des grossissements suffisamment faibles pour être représentatifs ont été étudiés.

La Figure III-4 présente un exemple de la démarche suivie. Dans un premier temps, les clichés ont été « seuillés » de façon à sélectionner les phases Nb_{ss} et γ -Nb₅Si₃ pour obtenir par différence la fraction surfacique de α -Nb₅Si₃ (Figure III-4 b). Ensuite, seule la phase γ -Nb₅Si₃ a été « seuillée » permettant ainsi la détermination des fractions surfaciques des phases Nb_{ss} et γ -Nb₅Si₃, là encore par différence avec la valeur du « seuillage » obtenu à la première étape

(Figure III-4 c). Pour terminer, la fraction surfacique de HfO₂ a été aisément obtenue compte tenu de son contraste très brillant (Figure III-4 d).

Les valeurs des fractions surfaciques ont ensuite été transcrites en fractions volumiques, moyennant l'hypothèse d'une microstructure homogène dans les trois directions de l'espace. Puis, à partir des densités calculées selon la méthode précisée dans la note de bas de page §, les fractions massiques ont été obtenues (Tableau III-4) selon l'équation (1) :

$$\%m_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{\%vol_i \times \rho_i}{\sum \%vol_i \times \rho_i} \quad (1)$$

où % m_i représente la fraction massique de la phase i, m_i sa masse associée, ρ_i sa densité et % vol_i sa fraction volumique.

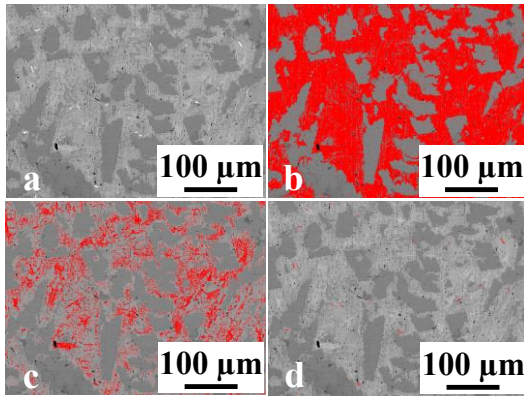


Figure III-4 : Exemple d'analyse d'image réalisée sur l'échantillon fondu à l'arc à l'aide du logiciel IMAGEJ [9] **a**) Cliché BSE brut **b**) Seuillage des phases Nb_{ss} + γ-Nb₅Si₃ **c**) Seuillage de la phase γ-Nb₅Si₃ **d**) Seuillage des précipités de HfO₂

Tableau III-4 : Fractions volumiques moyennées sur 10 valeurs déterminées par analyse d'image, densités calculées et fractions massiques déduites pour les phases en présence dans les échantillons fondus à l'arc (24 h – 1200°C)

Phase	% vol.	Densité	% m.
Nb _{ss}	43,5	7,21	45,4
α-Nb ₅ Si ₃	35,5	6,74	34,6
γ-Nb ₅ Si ₃	20,8	6,55	19,7
HfO ₂	0,2	10,20	0,3

Nous pouvons conclure de ces analyses que les valeurs des taux de phases associées à la solution solide Nb_{ss} (45,4 % m.), aux siliciures α- et γ-Nb₅Si₃ (respectivement 34,6 % m. et 19,7 % m.) et à HfO₂ (0,3 % m.) sont très proches de celles précédemment déterminées par affinement Rietveld pour les échantillons HIP.

Au final, il apparait que les étapes d'atomisation de l'alliage fondu à l'arc et celle de HIPping permettant l'élaboration des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ par métallurgie des poudres n'engendrent pas ou peu de différence quant à :

§ Les densités des phases formées dans les échantillons fondus à l'arc présentées dans le Tableau III-4 ont été calculées à partir de leur structure cristallographiques, de leurs compositions (Tableau III-1) et de leurs paramètres de maille expérimentaux (tirés de la Figure III-2) selon la formule $\rho = \frac{z \times M}{N \times V}$, où z représente le nombre de motifs par maille, M la masse molaire du composé, N la constante d'Avogadro et v le volume de la maille. La densité théorique du composite calculée à partir des densités ainsi obtenues et des fractions volumiques expérimentales est de 6,91, soit moins de 1 % d'écart avec la densité expérimentale (6,85).

- la nature des phases en présence,
- la composition chimique des phases présentes,
- les fractions massiques des phases.

Il en ressort que la seule différence notable réside dans la modification de la taille des microstructures. Ainsi, ces trois alliages nous permettent d'étudier exclusivement l'influence du facteur taille de microstructure sur les propriétés en oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃.

II) Evaluation des propriétés en oxydation des alliages

Le comportement en oxydation des trois types d'alliages a été étudié à deux températures distinctes : 815°C et 1100°C. La première température correspond à celle où les alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ sont sujets au phénomène de peste, la seconde à la température où s'exprime principalement l'effet de la chimie de l'alliage.

1) Comportement à 1100°C

Les cinétiques d'oxydation des alliages ont été évaluées par thermogravimétrie à 1100°C pour une durée d'exposition de 50 h en milieu air industriel. Des analyses post-mortem par diffraction des rayons X et en microscopie électronique à balayage ont été conduites de manière systématique.

a) Essais thermogravimétriques à 1100°C et caractérisations post-mortem

Les suivis thermogravimétriques enregistrés une fois le palier d'oxydation isotherme atteint sont présentés en Figure III-5 pour les trois échantillons. L'allure des courbes est de type parabolique, comportement attendu à cette température. Les prises de masse associées sont malgré tout élevées, et une hiérarchisation en termes de vitesse d'oxydation se dégage clairement. En effet, l'échantillon fondu à l'arc présente de loin la variation de masse la plus importante (+ 23,0 mg.cm⁻²), suivi par le spécimen HIP (106-225) (+ 14,1 mg.cm⁻²) puis par l'échantillon HIP < 25 (+ 12,3 mg.cm⁻²). Toutefois on notera que les vitesses d'oxydation de ces deux derniers échantillons HIP sont extrêmement voisines.

Aucun décrochement n'étant visible sur les courbes, les couches d'oxydes ne s'écaillent pas au cours de l'exposition à haute température. En revanche, la macrographie illustrant la morphologie typique d'un alliage Nb_{ss}- Nb₅Si₃ à l'issue des 50 h d'exposition à 1100°C

(Figure III-6) montre que lors du refroidissement les produits d'oxydation se désolidarisent totalement du substrat. Ces derniers ont été broyés manuellement, puis analysés par diffraction des rayons. Les diffractogrammes présentés en Figure III-6 sont quasiment superposables, et seules deux structures cristallographiques sont indexées : l'une monoclinique (*I2/m*) correspondant à l'espèce TiNb₂O₇, l'autre quadratique (*P4₂/mnm*) pouvant correspondre soit à TiO₂, soit à CrNbO₄ car les paramètres de mailles de ces oxydes iso-structuraux sont trop proches pour être différenciés sur les diffractogrammes. Aucune espèce cristallisée contenant du silicium n'a été détectée.

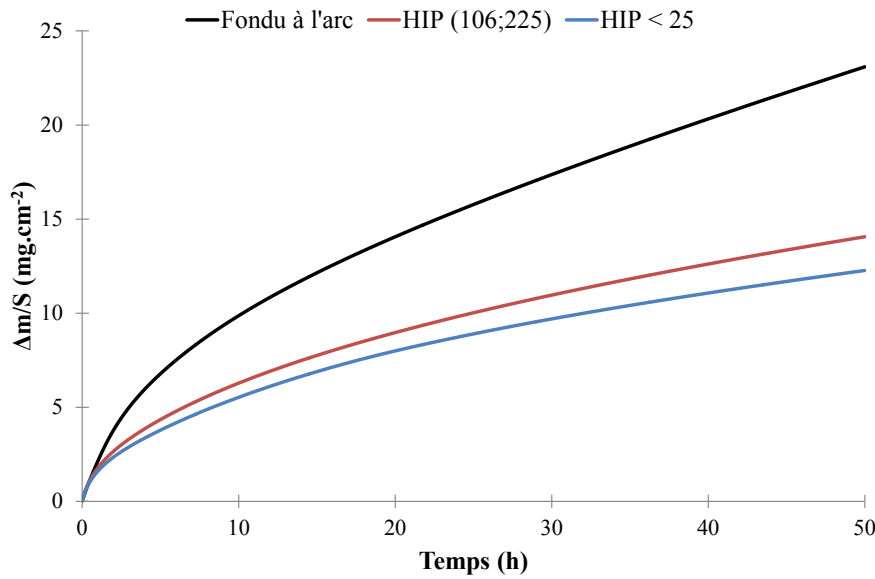


Figure III-5 : Courbes thermogravimétriques enregistrées lors de l'oxydation isotherme de 50 h à 1100°C des trois microstructures d'alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃

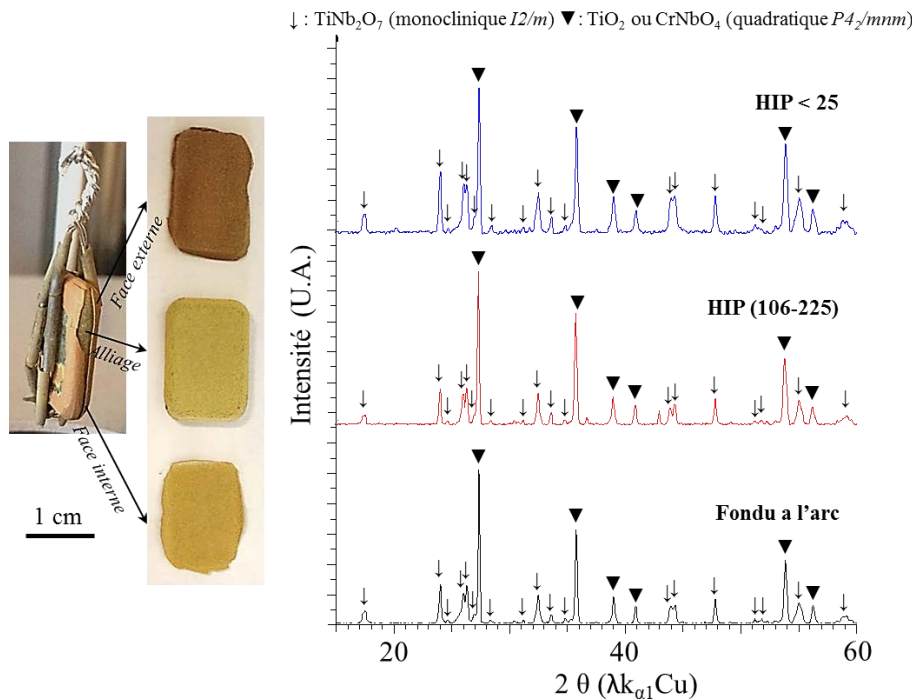


Figure III-6 : Morphologie typique d'un alliage Nb_{ss}-Nb₅Si₃ oxydé 50 h à 1100°C (à gauche) et diffractogrammes enregistrés sur les couches d'oxydes desquamées et broyées manuellement (à droite)

Les faciès d'oxydation des trois microstructures de composites sont regroupés en Figure III-7.

Clichés BSE (15 kV)

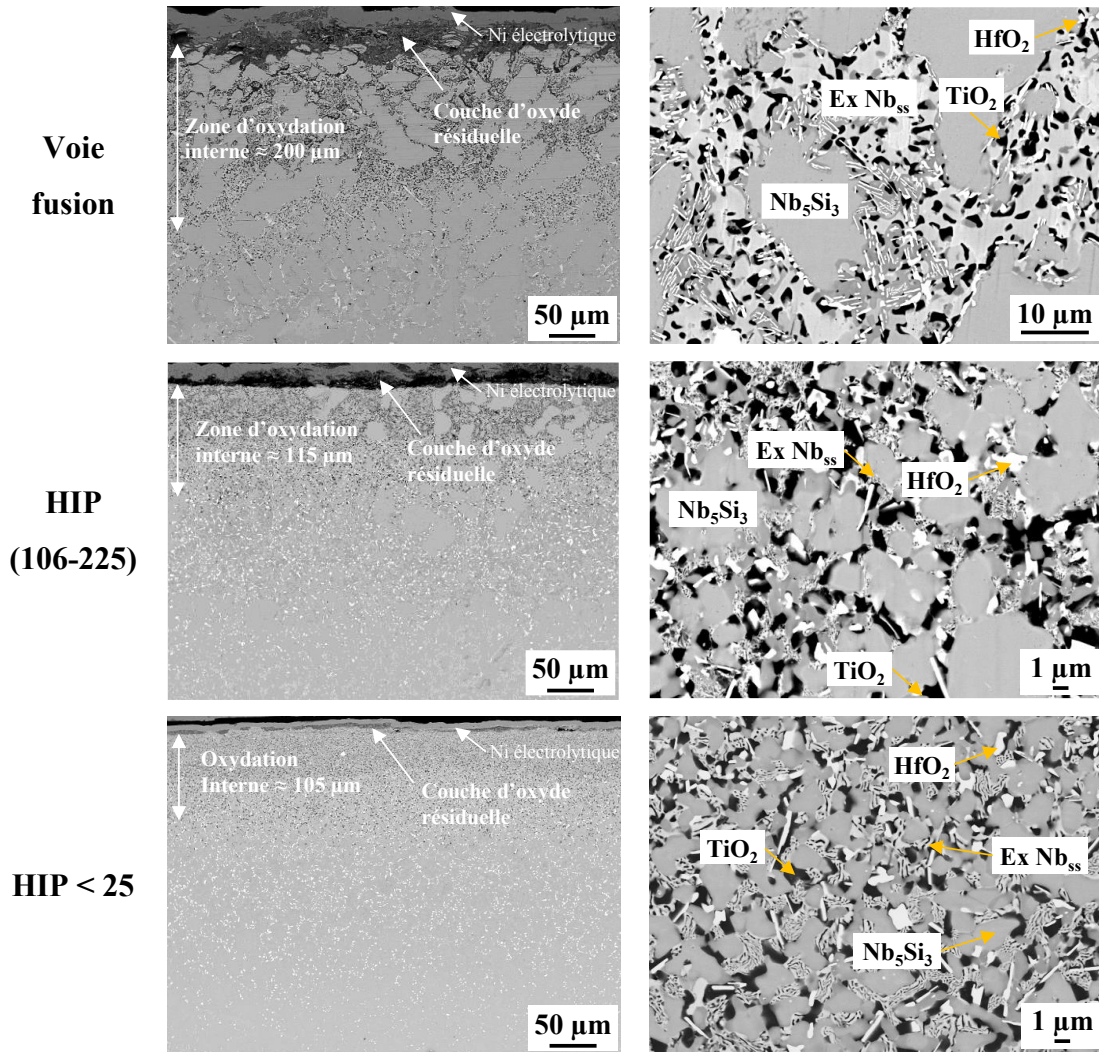


Figure III-7 : Faciès d'oxydation des trois microstructures de composites après 50 h à 1100°C (à gauche : vue d'ensemble à grandissement constant et à droite : focalisation sur la zone d'oxydation interne)

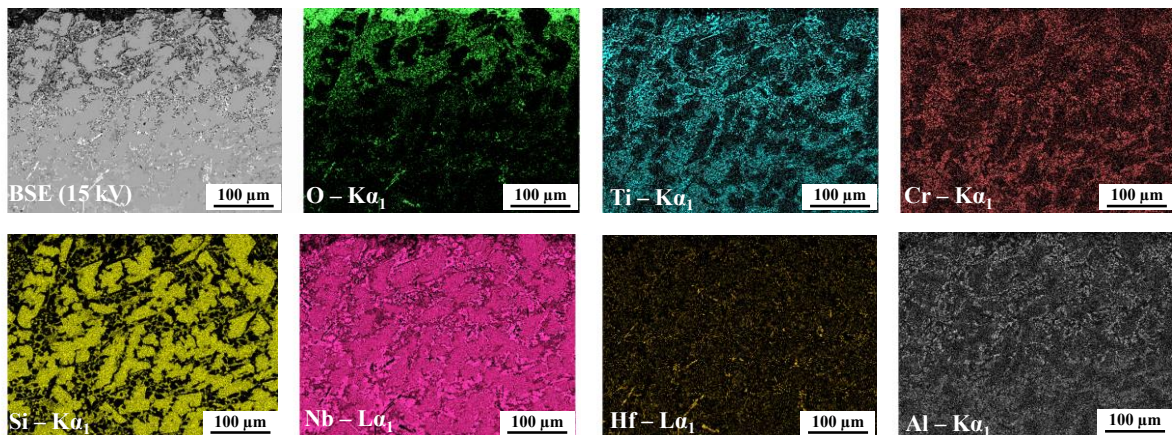


Figure III-8 : Cartographies X élémentaires de O, Ti, Cr, Si, Nb, Hf et Al (EDS-15 kV) sur le faciès d'oxydation du composite élaboré par la voie fusion oxydé 50 h en conditions isothermes à 1100°C

Les vues en coupe des échantillons oxydés confirment que les produits d'oxydation sont majoritairement desquamés après le refroidissement.

En accord avec les mécanismes d'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ présentés dans le chapitre I, des zones d'oxydation internes sont visibles sur les différentes sections polies. Elles apparaissent directement sous les couches d'oxydes, et les interfaces entre couche d'oxydes et zone d'oxydation interne semblent toutes relativement planes montrant une diffusion uniforme de l'oxygène dans l'échantillon. Les épaisseurs de ces zones d'oxydation interne sont élevées et celles-ci diminuent lorsque la taille de la microstructure diminue (respectivement de l'ordre de 200 µm, 115 µm et 105 µm pour les échantillons fondus à l'arc, HIP (106-225) et HIP < 25).

Les observations à fort grandissement sur ces zones illustrent qu'indépendamment de la finesse de la microstructure, les siliciures sont intacts (non affectés) et entourés par l'exsolution solide qui apparait quant à elle fortement modifiée. En effet, cette dernière ne contient plus les éléments Hf, Ti et Al, qui sont les éléments du système les plus réactifs vis-à-vis de l'oxygène (Tableau III-2). Ces éléments sont présents dans le voisinage de la solution solide sous forme d'oxydes HfO₂, TiO₂ et Al₂O₃. Ces deux derniers forment les zones noires sur les micrographies alors que le numéro atomique élevé du hafnium conduit à des précipités très clairs voire blancs pour HfO₂. Notons que les oxydes d'aluminium sont difficilement repérables dans ces microstructures. Compte tenu de la teneur initialement basse en aluminium du composite (6 % at.), leur répartition doit être effectivement extrêmement fine.

Les cartographies X élémentaires de l'ensemble des éléments contenus dans le système sont rassemblées en Figure III-8 pour un échantillon fondu à l'arc à l'issue des 50 h d'exposition à 1100°C. Elles illustrent indiscutablement que la répartition des éléments du composite Nb, Ti, Hf, Cr, Si, Al n'est pas ou peu modifiée dans la zone d'oxydation interne. On remarquera sur l'image X correspondant au titane (Figure III-8) qu'il existe un léger contraste entre la partie haute et basse de l'image. Dans la partie basse le titane est en solution solide dans le niobium, dans la partie haute il a diffusé à courte distance pour former des précipités de TiO₂ et apparaît ainsi localement plus concentré. Il en est de même de l'aluminium avec un contraste moins marqué. La teneur en oxygène de cette zone d'oxydation interne est élevée mais difficilement quantifiable ici. Les zones bien définies et noires sur l'image X de l'oxygène en lieu et place

des siliciures présents dans la zone d'oxydation interne attestent que ces phases intermétalliques n'y sont pas affectées par l'oxydation.

b) Analyse et discussion des résultats

Les caractérisations menées sur les échantillons composites de finesse microstructurale différente et oxydés en conditions isothermes 50 h à 1100°C corroborent les mécanismes d'oxydation proposés récemment pour les matériaux Nb_{ss}-Nb₅Si₃ à microstructures grossières [1] [2]. En effet, le processus global d'oxydation correspond bien à la somme de deux processus distincts, continus et se déroulant simultanément. Ces réactions sont toutes deux cinétiquement contrôlées par la vitesse de diffusion de l'oxygène en phase solide, les autres éléments présents ne diffusant qu'à très courte distance.

Le premier processus correspond au développement d'une couche d'oxydes peu protectrice dont la croissance est cinétiquement limitée par la conversion des siliciures de la zone d'oxydation interne en oxydes. La Figure III-9 présente une zone où des produits d'oxydation ne sont pas totalement desquamés sur un alliage HIP < 25 à l'issue de l'essai thermogravimétrique. La microstructure initiale du composite est conservée dans l'oxyde (zone sombre = ex siliciure ; zone plus claire = ex solution solide de Nb) et le front d'oxydation est parfaitement plan, confirmant qu'il ne se déplace que lorsque les siliciures sont convertis en oxydes.

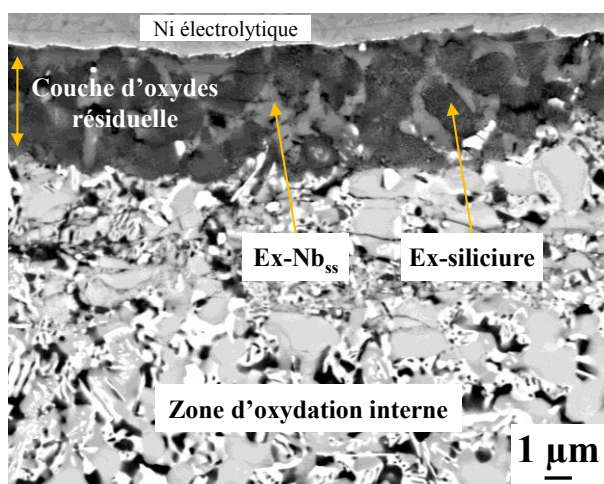


Figure III-9 : Vue en section de l'interface entre la couche d'oxydes résiduelle et la zone d'oxydation interne à l'issue d'une exposition 50 h à 1100°C d'un composite HIP < 25

Des analyses EDS réalisées sur les couches d'oxydes résiduelles ont confirmé la présence de silicium parmi les produits d'oxydation. Cette couche d'oxydes résultant de la conversion de l'ensemble des éléments sous forme d'oxydes doit nécessairement contenir des espèces silicatées et il est fort probable qu'un réseau de silicates amorphes (ou peu cristallisés) se soit formé lors des processus d'oxydation. Il assure la cohésion de l'ensemble des oxydes et n'est

pas détectable en diffraction des rayons X. La protection apportée par ces produits d'oxydation, aussi faible soit-elle, doit être en majeure partie liée à la présence de ce réseau silicaté. Il a été montré dans la première section de ce chapitre que seule la finesse de microstructure permet de différencier les échantillons étudiés, ainsi la nature identique des produits d'oxydation en découle. Seule une répartition plus homogène de la silice dans la couche d'oxydes est attendue lorsque la microstructure est affinée.

Le second processus réside dans la formation de la zone d'oxydation interne. Dans cette dernière, seuls les éléments Hf, Al et Ti y sont présents à l'état d'oxyde, et la microstructure initiale est là aussi conservée (Figure III-8). Un seul temps d'oxydation a été entièrement caractérisé ici, mais l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxydation selon un mécanisme purement diffusionnel a été établie précédemment [2]. Les présentes caractérisations montrent que le seul effet notable concerne l'épaisseur des zones d'oxydation interne. Celles-ci diminuent de presque un facteur 2 lorsque la taille de la microstructure diminue.

Ces constats conduisent à traiter l'ensemble des thermogrammes de la Figure III-5 en utilisant la représentation de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps applicable dans le cas de processus limités par la diffusion (Figure III-10). La linéarité des tracés confirme le caractère parabolique associé à l'oxydation de tous les échantillons.

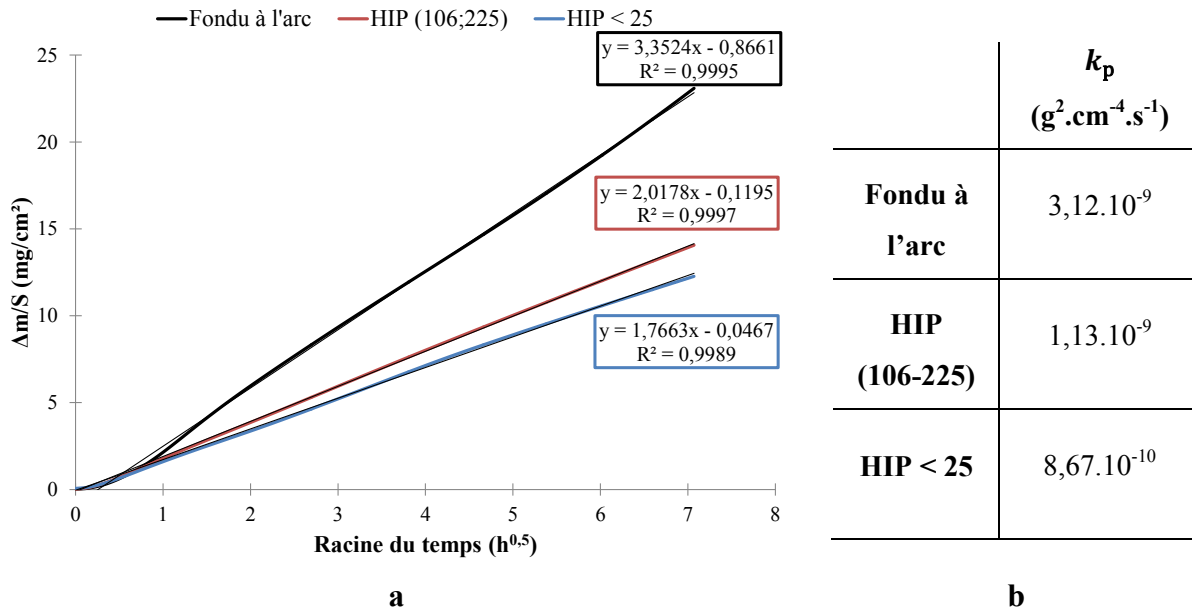


Figure III-10 : a) Suivis thermogravimétriques des trois alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ au cours des 50 h à 1100°C tracés en fonction de la racine carrée du temps et **b)** Valeurs des constantes d'oxydation paraboliques globales déduites de la valeur des coefficients directeurs des segments linéaires

Les valeurs des constantes d'oxydation k_p ont été déduites des pentes des droites présentées en Figure III-11. La valeur de k_p obtenue pour l'alliage fondu à l'arc est trois fois supérieure à celles des alliages à plus fine microstructure.

Ces constantes doivent être considérées comme des constantes d'oxydation parabolique globales associées à la fois à la croissance de la couche d'oxydes $k_{p_{ox}}^{1/2}$ et à celle de la zone d'oxydation interne $k_{p_{int}}^{1/2}$ selon le modèle présenté au chapitre I.I.5.a (Eq. 2) :

$$k_p^{1/2} = k_{p_{ox}}^{1/2} + k_{p_{int}}^{1/2} \quad (\text{Eq. 2})$$

Il est délicat à ce stade d'estimer clairement dans quelle mesure la microstructure affecte l'une ou l'autre des valeurs des constantes $k_{p_{ox}}^{1/2}$ et $k_{p_{int}}^{1/2}$ et quel mécanisme est responsable de la diminution de k_p globale. Cependant, quelques hypothèses peuvent être avancées compte tenu des résultats obtenus :

- L'affinement des grains contribue à augmenter le nombre de joints de grains et donc le nombre de court-circuits de diffusion. Une augmentation de l'épaisseur de la zone d'oxydation interne aurait donc été attendue pour des microstructures plus fines. Toutefois les observations montrent qu'à la température d'essai de 1100°C, température supérieure à 0,5 T_{fusion} de l'alliage, la contribution de la diffusion de l'oxygène aux joints de grains est négligeable devant la diffusion de ce dernier en volume. Ainsi la taille de grain n'ajoute pas de contribution aux processus diffusionnels,
- Mathieu et al. [1] ont montré que la prise de masse associée à l'oxydation interne était significativement plus importante que la prise de masse associée à l'oxyde superficiel à 815°C comme à 1100°C. Aussi, la diminution nette de la prise de masse des échantillons HIP (prise de masse divisée par 2 après 50 h par rapport au composé élaboré par la voie fusion) doit être principalement associée à la réduction de l'oxydation interne. Un bilan matière n'est pas réalisable à cette température mais l'épaisseur d'oxydation interne est effectivement divisée par 2 environ. Ainsi, la valeur de $k_{p_{int}}^{1/2}$ doit être significativement affectée par la diminution de taille de microstructure,

- La chimie des phases et la proportion de phases étant strictement les mêmes dans ces alliages comme démontré dans la première partie de ce chapitre et la diffusion de l'oxygène s'opérant en volume, la diminution observée de valeur de $k_{p_{int}}^{1/2}$ ne peut pas être liée à une modification de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'alliage.
- Ainsi, ce qui apparait limiter la vitesse de pénétration de l'oxygène dans l'alliage est la disponibilité de l'oxygène à l'interface zone d'oxydation interne – couche d'oxydes, et par conséquent l'importance du flux d'oxygène à travers la couche d'oxydes. La constante d'oxydation parabolique $k_{p_{ox}}$ associée à la croissance de la couche d'oxydes est donc affectée par la finesse de microstructure. On a pu noter que la répartition des espèces oxydes est d'autant plus fine que la microstructure initiale de départ est affinée et qu'une meilleure distribution du réseau silicaté peut être obtenue. Cet affinement peut également conduire à densifier les produits d'oxydation et donc à augmenter leur caractère protecteur. Il semblerait ainsi qu'une microstructure fine permette *in fine* de diminuer la diffusivité de l'oxygène à travers les produits d'oxydation, et par conséquent de réduire les vitesses de croissance des deux processus simultanément : celui lié à la croissance de la couche d'oxydes et celui lié au développement de la couche d'oxydation interne.

En définitif, l'affinement de la microstructure conduit à réduire les constantes de vitesse d'oxydation globales de ces alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ d'un facteur 3. Elles restent toutefois élevées pour l'application visée puisqu'elles sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, valeurs à comparer aux constantes de vitesse des superalliages base nickel alumino-formeurs de l'ordre de $10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à la même température.

2) Comportement aux températures intermédiaires (815°C)

L'évaluation de l'influence de la finesse des microstructures sur le comportement en oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ doit également être menée aux températures intermédiaires, typiquement à 815°C. A cette température, la plasticité des siliciures étant nettement moins importante qu'à 1100°C, le gonflement provoqué par la formation des oxydes au sein de la zone d'oxydation interne conduit à la fissuration des siliciures [1]. Des effets mécaniques viennent ainsi s'ajouter aux phénomènes chimiques lors des processus d'oxydation.

a) Essais d'oxydation isotherme et caractérisation post-mortem

Des essais à 815°C ont été conduits en thermobalance pour des durées de 100 h et également en four tubulaire pour des durées d'exposition allant jusqu'à 2000 h. Dans ce second cas, plusieurs échantillons par taille de microstructure ont été testés afin d'en prélever un après 9 h, 25 h, 100 h, 450 h, 1000 h et 2000 h pour caractériser les faciès d'oxydation. Les échantillons ont été parfois retirés du banc d'essais au regard de leur état de dégradation. Les variations de masse correspondantes, que ce soit par suivi thermogravimétrique ou par pesée manuelle, sont présentées respectivement en Figure III-11a) et Figure III-11b). Les variations de masse des échantillons fondus à l'arc après 9 h, 25 h et 100 h ne sont pas présentées en Figure III-11b. Elles sont parfaitement comparables aux valeurs obtenues en thermobalance.

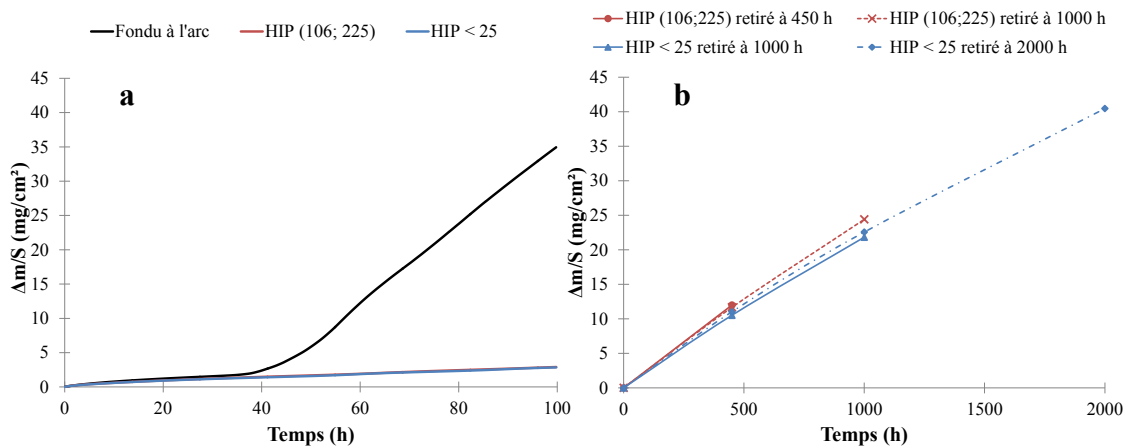


Figure III-11 : a) Courbes thermogravimétriques enregistrees en continu lors de l'oxydation isotherme de 100 h à 815°C des trois microstructures d'alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ b) Variations de masse mesurées manuellement au cours de l'exposition à 815°C sur le long terme pour les alliages élaborés par métallurgie des poudres

Au cours des 37 premières heures d'oxydation, les suivis thermogravimétriques (Figure III-11a) sont globalement similaires pour les trois alliages, l'allure des courbes est de type parabolique et les prises de masse associées sont faibles, de l'ordre de 1 mg.cm⁻². Les macrographies des faciès d'oxydation prises après 9 h et 25 h d'exposition à 815°C confirment que leur aspect macroscopique est également parfaitement comparable (Figure III-12). En revanche au-delà de 37 h d'exposition, les variations de masse de l'échantillon élaboré par fusion à l'arc s'accroissent brusquement pour devenir linéaires, traduisant que le processus limitant initialement dû à des phénomènes diffusionnels à l'état solide, devient fonction des réactions d'interface. La prise de masse finale de l'échantillon après 100 h d'essai atteint 35 mg.cm⁻².

Des vues macroscopiques des trois types d'échantillons après différentes durées d'oxydation isothermes sont rassemblées en Figure III-12.

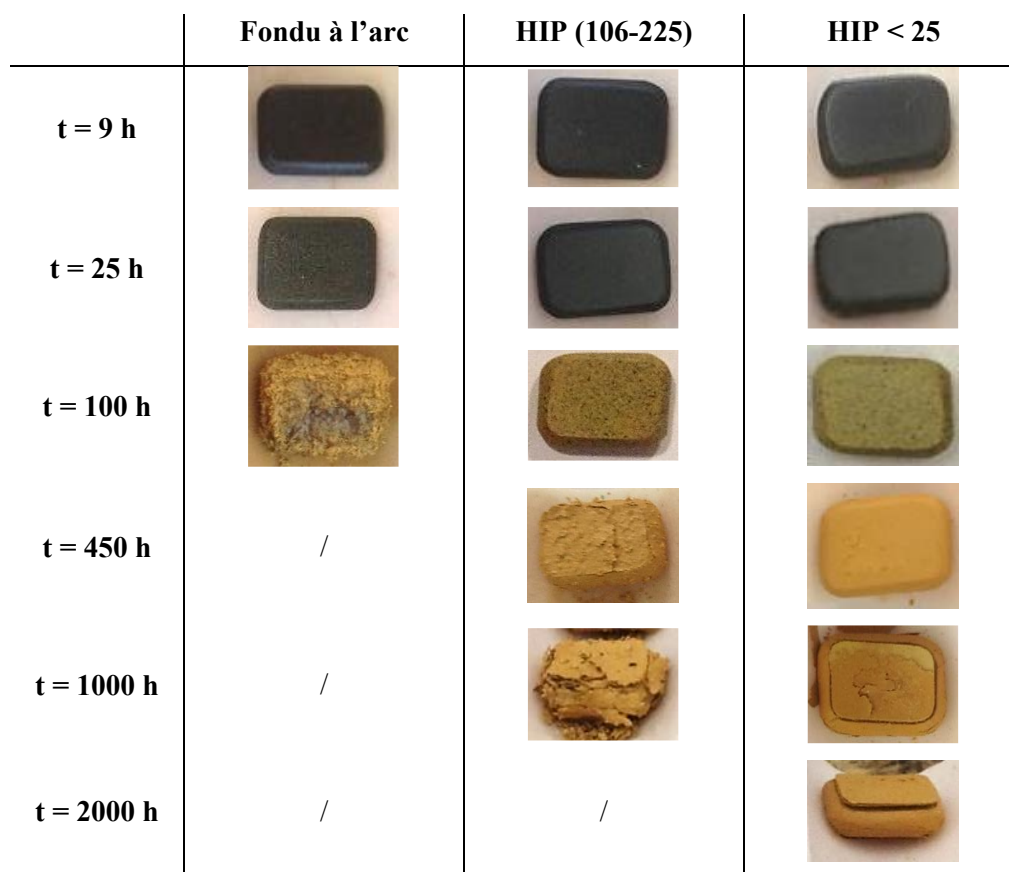


Figure III-12 : Vues macroscopiques des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ après différents temps d'expositions à 815°C

La macrographie de l'alliage fondu à l'arc prise après 100 h d'essai révèle que ce dernier est en partie pulvérisé, contrairement aux alliages HIP en surface desquels les produits d'oxydation demeurent parfaitement compacts et couvrants. Les variations de masse finales des échantillons HIP après 100 h d'exposition à 815°C en thermobalance atteignent 2,89 mg.cm⁻² et 2,85 mg.cm⁻² respectivement pour l'alliage HIP (106-225) et HIP < 25 μm. Les allures des variations de masse mesurées lors des essais conduits en four pour des durées allant jusqu'à 1000 h pour les alliages HIP (106-225) et 2000 h pour les alliages HIP < 25 ne sont plus paraboliques. Les variations de masse associées à l'échantillon HIP (106-225) sont en moyenne de 11,8 mg.cm⁻² et 24,4 mg.cm⁻² après respectivement 450 h et 1000 h. Il apparaît qu'à partir de 450 h, la morphologie des couches d'oxydes visibles sur la Figure III-12 devient moins homogène, moins couvrante et associée à de la desquamation. A l'inverse, bien que les produits d'oxydation formés en surface des alliages HIP < 25 s'écaillent, ils demeurent plus compacts et homogènes jusqu'à 2000 h d'exposition. Les prises de masse sont de 10,76 mg.cm⁻², 22,18 mg.cm⁻² et 40,46 mg.cm⁻² après respectivement 450 h, 1000 h et 2000 h.

La Figure III-13 rassemble les faciès d'oxydation après différentes durées d'exposition à 815°C pour les trois types d'alliages.

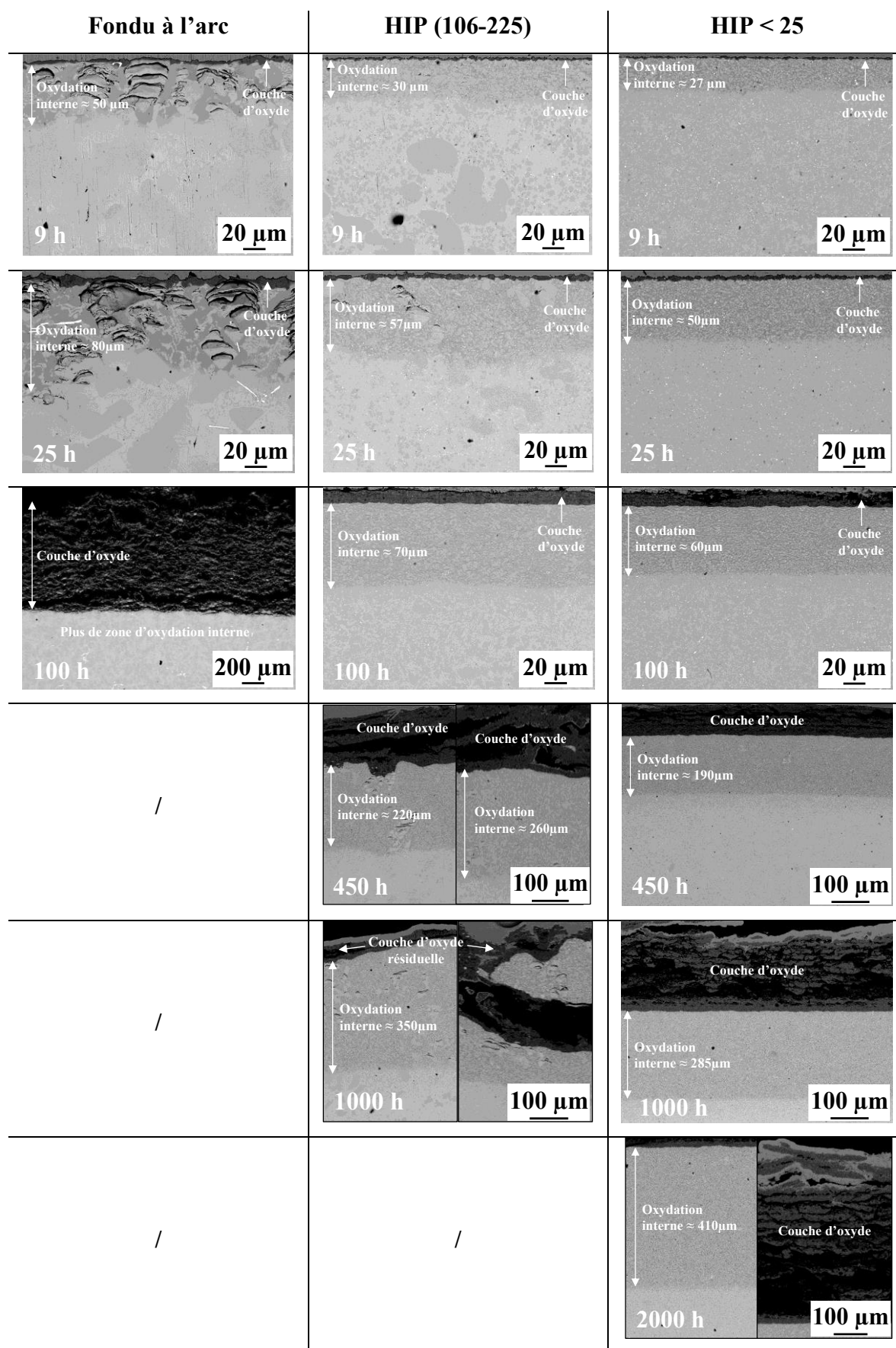


Figure III-13 : Vue en section des alliages Nb₅₅-Nb₅Si₃ après différentes durées d'oxydation isotherme à 815°C

Les vues en coupe confirment que les couches d'oxydes demeurent adhérentes à l'issue des refroidissements lorsque les états de dégradation ne sont pas trop avancés. Les caractérisations par diffraction des rayons X (non présentées) conduites en surface des plaquettes oxydées traduisent à la fois que les produits d'oxydation sont identiques pour les trois microstructures, mais également qu'ils sont parfaitement comparables à ceux formés à 1100°C : il s'agit de TiNb₂O₇ et TiO₂ ou CrNbO₄.

Des zones d'oxydation interne sont là encore développées sous les couches d'oxydes, et les sections polies présentées en Figure III-14 confirment que les microstructures initiales des composites y sont visibles. Toutefois, les siliciures présents dans cette zone y apparaissent fissurés et ce de façon parallèle à la surface des échantillons. Du fait du mécanisme de croissance lié exclusivement à la diffusion de l'oxygène dans ces alliages, les fissures se retrouvent ensuite dans les couches d'oxydes formées.

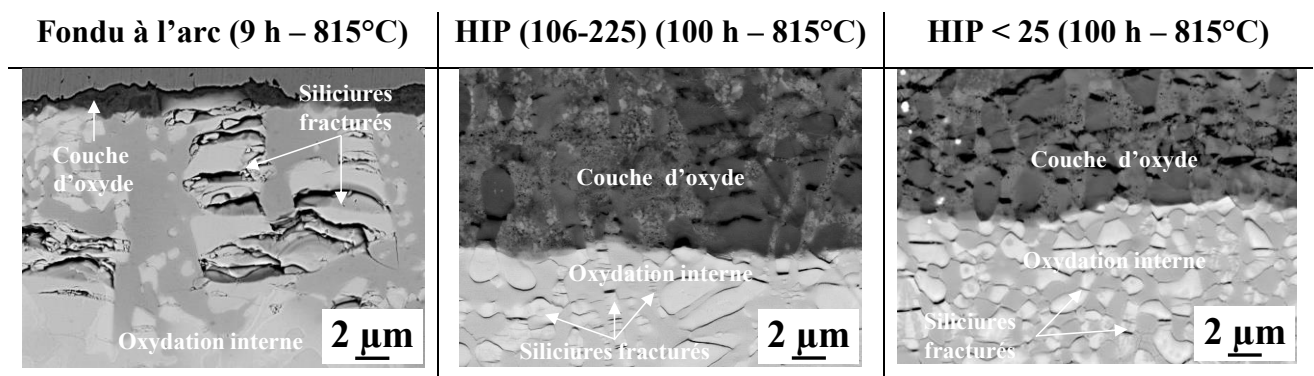


Figure III-14 : Vue en coupe de l'interface couche d'oxydes – zone d'oxydation interne pour les trois microstructures d'alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ oxydés à 815°C

Notons qu'à l'issue des 100 h d'essai à 815°C (Figure III-13), la zone d'oxydation interne n'est plus présente dans l'échantillon fondu à l'arc. Seule une épaisse couche de produits d'oxydation très poreux y est visible. A l'inverse, cette zone d'oxydation interne demeure quelle que soit la durée d'exposition pour les deux échantillons HIP.

Le comportement de ces deux échantillons HIP se différencie seulement après 450 h d'essai. En effet, des variations importantes de profondeur atteinte par la zone d'oxydation interne ont été relevées en fonction de la localisation sur la section polie de l'échantillon HIP (106-225). Des morceaux de composite de surface $\gg 100 \mu\text{m}^2$ sont désolidarisés du reste de l'échantillon, notamment après 1000 h d'essai.

Dans le cas des échantillons HIP < 25, les épaisseurs de produits d'oxydation et de zone d'oxydation interne demeurent parfaitement égales quelle que soit la zone de l'échantillon observée à durée d'exposition fixée.

b) Analyse et discussion des résultats

Le bénéfice apporté par la finesse de la microstructure sur le comportement en oxydation apparaît beaucoup plus nettement à cette température intermédiaire. Dans le cas de la microstructure la plus grossière, les composites souffrent en effet d'un phénomène d'oxydation de type « breakaway » après seulement 37 h d'exposition, alors qu'avant cette rupture la vitesse d'oxydation de cet alliage est globalement similaire à celle des alliages HIP. Ce phénomène bien connu depuis les années 60 est typique de l'oxydation d'alliage de métaux réfractaires comme le niobium, le tantale ou le zirconium [10] [11] [12]. Dans le cas présent, l'apparition de ce régime est due à l'accumulation de contraintes provoquées par l'expansion volumique de la solution solide qui conduit à l'éclatement des volumineux blocs de siliciures [1]. Les produits d'oxydation formés en surface perdent alors totalement leur caractère protecteur, et l'oxygène accède directement au substrat, conduisant à des cinétiques d'oxydation linéaires limitées par la réaction d'interface de l'oxygène avec le substrat (tous les éléments s'oxydent simultanément et aucune couche d'oxydes protectrice n'en résulte). La valeur de la constante d'oxydation linéaire a pu être estimée comme étant de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Une fois le régime de « breakaway » atteint, il n'y a plus de réversibilité possible, et le substrat est consommé très rapidement quelle que soit la durée de l'essai. On remarquera que la réaction d'interface est alors plus rapide que l'oxydation interne puisque celle-ci n'est plus observée sur les temps longs d'oxydation.

Au regard des résultats obtenus, et même si l'oxydation des alliages HIP semble linéaire pour les durées d'exposition prolongées, les composites élaborés par métallurgie des poudres ne sont pas sujets au phénomène d'oxydation catastrophique subi par l'échantillon fondu à l'arc. La fissuration des siliciures semble cette fois mieux accommodée compte tenu de leur répartition plus fine dans la solution solide ductile.

A partir de 450 h d'essai, le comportement entre ces deux composites se différencie localement. Pour comprendre cette différence, il faut revenir aux résultats de caractérisation des microstructures initiales où avait été observée la persistance de siliciures particulièrement larges dans les échantillons HIP (106-225). Leur présence s'avère d'une importance

déterminante ici puisque leur fissuration induit à l'échelle locale des vitesses d'oxydation accélérées menant parfois à la rupture de morceaux entiers de composite.

Le traitement des courbes obtenues par suivis thermogravimétriques de ces alliages HIP à l'aide du modèle parabolique classique ne permet pas de modéliser convenablement les variations de masse expérimentales comme c'était le cas à 1100°C sur 50 h. Une contribution linéaire ($k_1 \sim 5.10^{-9} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) doit être ajoutée au modèle pour décrire l'évolution des courbes thermogravimétriques au-delà d'environ 50 h d'oxydation. Son sens physique est délicat à évaluer, mais quelques remarques peuvent être faites qui permettent *in fine* de proposer un modèle d'oxydation pour les échantillons HIP à cette température.

- La constante d'oxydation linéaire est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle observée dans le cas de l'alliage fondu à l'arc ($1,6.10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). La composition de l'alliage étant identique dans chaque cas, la constante linéaire mesurée pour les échantillons HIP au-delà de 50 h ne peut pas être représentative du même mécanisme, à savoir de la réaction directe de l'oxygène avec l'alliage.
- La croissance de la zone d'oxydation interne se poursuit de manière parabolique comme le reflète la Figure III-15 où sont tracées les épaisseurs relevées à la Figure III-13 en fonction de la racine carrée du temps. Ce constat montre que la vitesse d'oxydation à l'interface métal-oxyde reste lente devant la vitesse liée au phénomène d'oxydation interne. De plus ce résultat démontre que les deux processus linéaire et parabolique se déroulent simultanément à partir d'une cinquantaine d'heure.

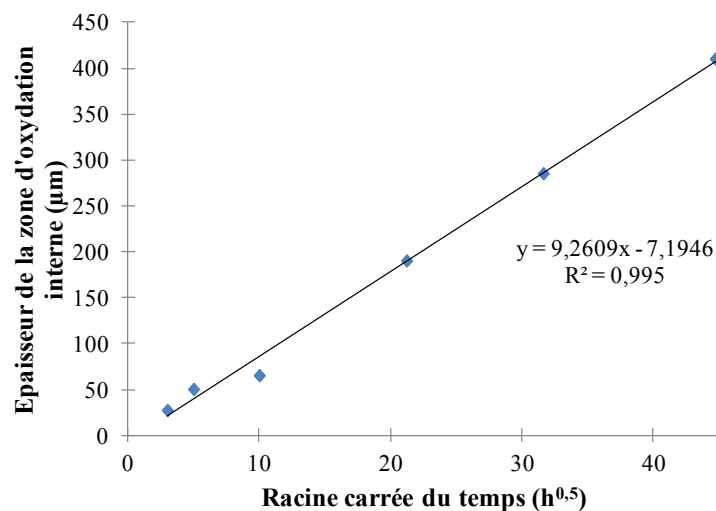


Figure III-15 : Evolution de l'épaisseur de la zone d'oxydation interne en fonction de la racine carrée du temps à 815°C pour l'alliage HIP < 25

- Au regard de l'évolution des prises de masse aux temps longs (Figure III-11b) enregistrée pour les échantillons HIP, il apparaît que la constante parabolique d'oxydation déterminée aux temps courts peut quasiment être négligée pour estimer la prise de masse aux temps longs. Les prises de masses des échantillons HIP sont en effet tout à fait en accord avec les valeurs extrapolées de la constante linéaire déterminée sur les courbes thermogravimétriques aux temps courts.
- Enfin, quel que soit le temps d'exposition, une couche d'oxydes dense et d'épaisseur globalement constante est visible (Figure III-13) à la surface des échantillons HIP observés en section.

Par conséquent, les phénomènes d'oxydation se déroulant sur les alliages HIP (à l'exception des zones présentant des attaques locales) se produisent de manière parfaitement continue avec le temps. Les observations faites ne semblent pas pouvoir être expliquées par un jeu de séquences successives de « formation de couche protectrice + rupture ».

Au lieu de cela, nous pensons que la rupture de la couche d'oxydes se localise dans la partie externe de cette dernière une fois qu'une certaine épaisseur est atteinte. Par conséquent, la couche d'oxydes dense et protectrice demeure d'épaisseur constante et le régime de diffusion à travers elle est permanent. Le flux d'oxygène à travers cette couche est alors constant expliquant une évolution para-linéaire de la prise de masse globale avec le temps. La Figure III-16 schématise le mécanisme d'oxydation proposé :

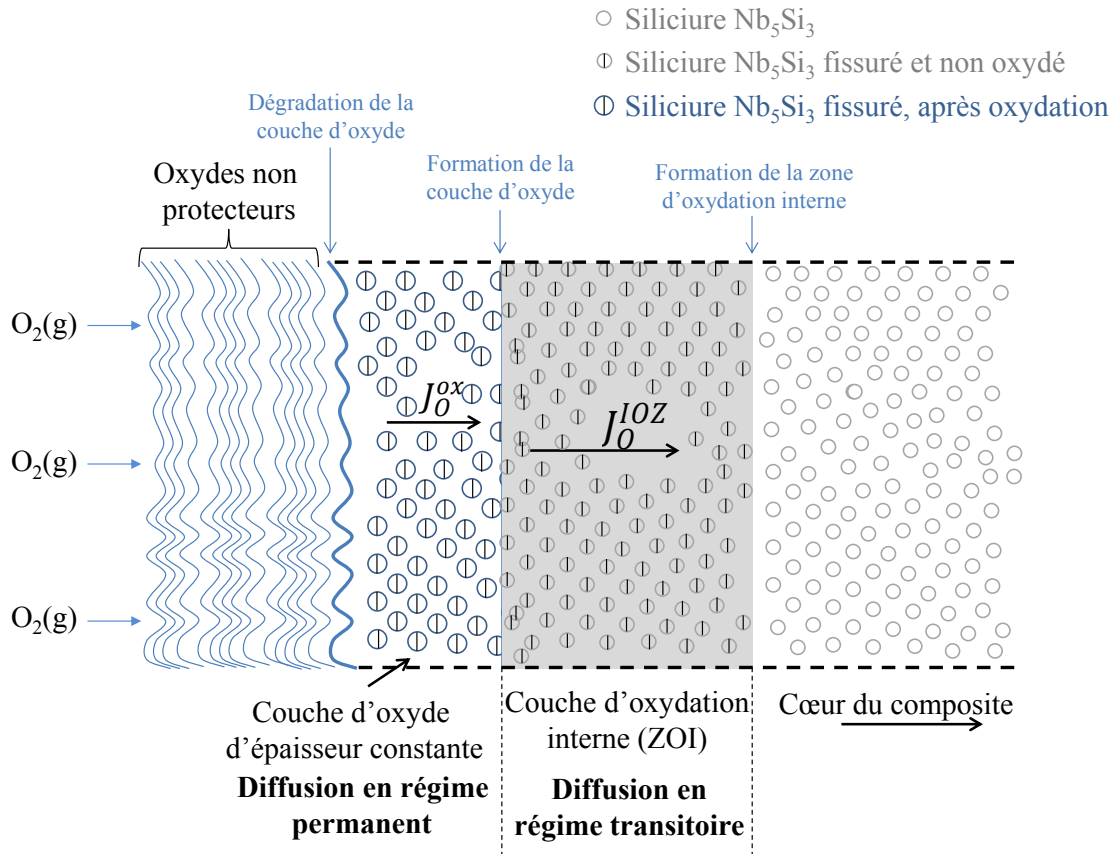


Figure III-16 : Schéma récapitulatif du mécanisme d'oxydation de l'alliage HIP<25 à 815°C

Il en résulte que la vitesse d'oxydation d'un échantillon HIP est assez lente et qu'elle peut être exprimée comme la somme de deux contributions : l'une associée à la diffusion de l'oxygène en régime permanent à travers la couche d'oxydes d'épaisseur constante et l'autre à la diffusion de l'oxygène en régime semi-infini à travers la solution solide de niobium de l'alliage. Le premier terme est linéaire en fonction du temps alors que le second évolue en racine carrée du temps :

$$\frac{\Delta m}{S}(t) = k_l t + \sqrt{k_p t}$$

Les résultats obtenus ont été simulés à l'aide de cette loi en utilisant des valeurs de k_l et k_p respectivement de $4,72 \cdot 10^{-9} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $4,58 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. La courbe calculée (Figure III-17) permet de rendre parfaitement compte de la cinétique de prise de masse enregistrée expérimentalement.

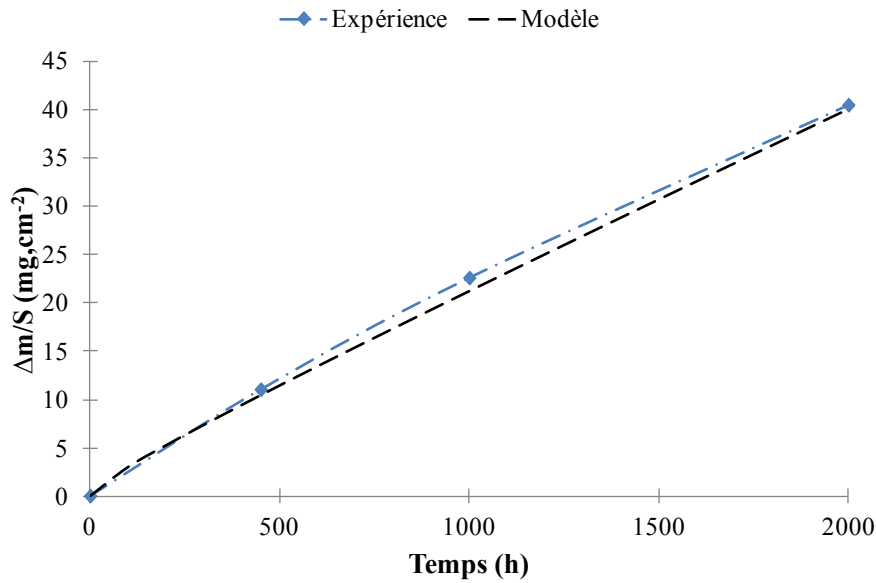


Figure III-17 : Evolution de l'épaisseur de la zone d'oxydation interne en fonction de la racine carrée du temps à 815°C pour l'alliage HIP <25

On mentionnera enfin que, quelle que soit la taille de la microstructure du composite, les effets mécaniques liés au gonflement de la solution solide viennent se surimposer aux processus diffusionnels gouvernant l'oxydation de ces matériaux à 815°C. L'intensité des contraintes ainsi générées doit être considérable, à tel point que les contraintes d'origine thermique provoquées lors d'essais en conditions cycliques s'avèrent finalement n'avoir que peu voire pas d'influence sur le comportement de ces matériaux. Pour illustrer ce propos, des essais cycliques ont été conduits à 815°C (cycle d'une heure) pendant 50 h, et les variations de masse mesurées ainsi que l'aspect macroscopique pour les trois familles d'échantillons au cours de l'essai sont présentés en Figure III-18.

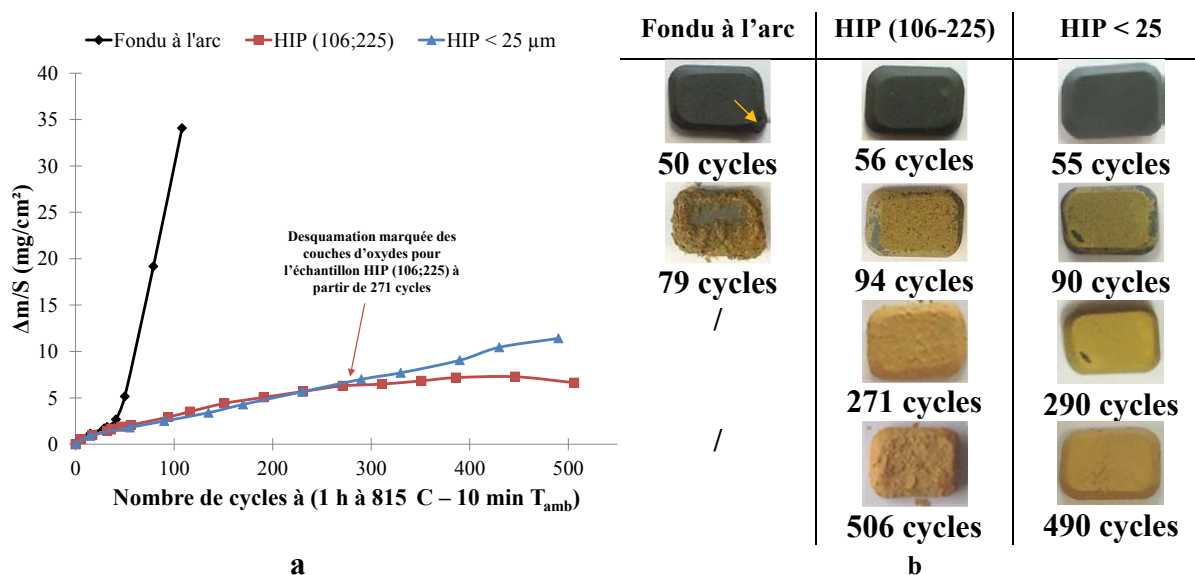


Figure III-18 : a) Variations de masse mesurées pour les trois familles d'échantillons au cours d'essais cycliques (1 h à 815°C suivi de 10 min à température ambiante) b) Aspect macroscopique des échantillons en cours de cyclage

Il apparaît que l'amplitude des prises de masse, l'apparition du régime « breakaway » pour l'échantillon fondu à l'arc, l'aspect des produits d'oxydation, etc. sont en tout point comparables à ce qui a été observé en conditions isothermes.

Conclusions

Le travail mené dans le cadre du projet HYSOP nous a permis de disposer d'échantillons de même composition et préparés selon deux voies d'élaboration, fusion et métallurgie des poudres. Nous avons pu vérifier que ces modes d'élaboration n'affectait ni la composition des phases ni leur proportion, mais conduisait à des microstructures plus ou moins affinées.

Au cours de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'influence de la microstructure sur les propriétés en oxydation. D'autres partenaires du projet ont pu caractériser les propriétés mécaniques de ces alliages obtenus par métallurgie des poudres.

Les propriétés en oxydation de ces alliages ont été étudiées en fonction de la taille de la microstructure à 815°C et à 1100°C. Ces essais ont permis de mettre en lumière l'effet bénéfique d'un affinement de la microstructure sur la résistance à l'oxydation quelle que soit la température d'essai. Ce gain est particulièrement significatif à 815°C puisque les alliages de fines microstructures ne sont plus sujets au phénomène de peste alors que l'échantillon préparé par fusion à l'arc peste après seulement 37 h d'exposition isotherme. La rupture des

siliciures suite au gonflement de la solution solide reste observée dans tous les cas mais elle n'est pas à l'origine d'une accélération des cinétiques d'oxydation dans le cas des alliages HIP. Les résultats obtenus ont permis de proposer un mécanisme d'oxydation ainsi qu'une loi de vitesse de type para-linéaire permettant de rendre compte de ce mécanisme.

A 1100°C, il a été montré que les cinétiques d'oxydation, purement paraboliques sur les 50 h d'essai, sont ralenties d'un facteur 3 lorsque la finesse de la microstructure augmente. Les mécanismes d'oxydation développés par Mathieu et *al.* [2] pour des microstructures grossières restent valables sur les échantillons élaborés par métallurgie des poudres. Le modèle développé par Zhou et al. [13] proposant d'exprimer la constante parabolique d'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ comme étant uniquement fonction des fractions de phases en présence (chapitre I) et notamment de la fraction de solution solide doit donc être définitivement rejeté car il ne rend pas compte de la réalité physique du processus d'oxydation de ces matériaux composites.

De plus, ce travail a permis de montrer que le résultat d'un essai d'oxydation, mené à 1100°C sur 50 h, est représentatif non seulement d'une composition chimique donnée mais également d'un état microstructural particulier. Ce résultat démontre ainsi la nécessité absolue de comparer les résultats d'oxydation pour des microstructures de tailles comparables.

Au final malgré ces nouvelles optimisations les cinétiques d'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ sont globalement toujours trop élevées pour envisager une utilisation de ces matériaux à l'état non revêtu. Compte tenu de la disponibilité limitée des échantillons élaborés par HIPping, les revêtements étudiés dans la suite de ce manuscrit seront déposés à la surface de l'alliage fondu à l'arc.

Références bibliographiques

[1] Mathieu, S., Knittel, S., Berthod, P., Mathieu, S., & Vilasi, M. (2012). On the oxidation mechanism of niobium-base in situ composites. *Corrosion science*, 60, 181-192.

[2] Mathieu, S., Knittel, S., François, M., Portebois, L., Mathieu, S., & Vilasi, M. (2014). Towards the improvement of the oxidation resistance of Nb-silicides in situ composites: A solid state diffusion approach. *Corrosion Science*, 79, 119-127.

[3] Knittel S., Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d'alliages composites à base de niobium et de siliciures de type M₇Si₆ et M₈Si₇ envisagés comme revêtements protecteurs, thèse de l'université de Nancy I (2011).

- [4] Roine, A. (1999). Outokumpu HSC chemistry for windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori, Finland: Outokumpu.
- [5] Seemüller, C., Heilmaier, M., Hartwig, T., Mulser, M., Adkins, N., & Wickins, M. (2013, January). Influence of microstructure and processing on mechanical properties of advanced Nb-silicide alloys. In MRS Proceedings (Vol. 1516, pp. 317-322). Cambridge University Press.
- [6] Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- [7] Rodriguez-Carvajal, J. (1990, July). FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr (Vol. 127). Toulouse, France.
- [8] Rodríguez-Carvajal, J. (2001). Recent developments of the program FULLPROF. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter*, 26, 12-19.
- [9] Rasband, W. S., & ImageJ, U. S. (2009). Bethesda, Md, USA.
- [10] Norman, N., Kofstad, P., & Krudtaa, O. J. (1962). Metallic oxide phases of niobium and tantalum II. Metallographic studies. *Journal of the Less Common Metals*, 4(2), 124-137.
- [11] McLintock, C. H., & Stringer, J. (1963). The pressure dependence of the linear oxidation of niobium in the temperature range 450°–1050° C. *Journal of the Less Common Metals*, 5(3), 278-294.
- [12] Bradhurst, D. H., & Heuer, P. M. (1970). The influence of oxide stress on the breakaway oxidation of zircaloy-2. *Journal of nuclear materials*, 37(1), 35-47.
- [13] Yao, D., Cai, R., Zhou, C., Sha, J., & Jiang, H. (2009). Experimental study and modeling of high temperature oxidation of Nb-base in situ composites. *Corrosion Science*, 51(2), 364-370.

Chapitre IV : Optimisation des revêtements protecteurs $(\text{Ti},\text{X},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ (avec $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni) pour les alliages $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$

Les travaux de thèse de Zamoum [1] et Knittel [2] ont permis de déterminer les conditions d'élaboration de revêtements protecteurs pour les alliages $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Il a été établi que les revêtements composés de siliciures complexes contenant dans leurs strates externes des phases $(\text{Ti},\text{X},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ (ou $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni) sont parmi les plus performants pour protéger ces alliages de l'oxydation. La nature du métal de transition X conditionne à la fois la microstructure des revêtements et leur résistance à l'oxydation [3]. Il a été montré que les dépôts où $\text{X} = \text{Fe}$ sont particulièrement fragiles et qu'ils supportent mal les sollicitations thermomécaniques. Par contre la substitution du fer par le cobalt et surtout par le nickel conduit à augmenter significativement la résistance des systèmes revêtus en conditions de cyclage thermique à 1100°C . Toutefois, à haute température (1300°C), les revêtements au nickel et au cobalt semblent présenter une interdiffusion trop marquée avec le substrat pour satisfaire à l'application visée.

Les travaux menés lors de mon stage de Master 2, portant sur l'étude des transformations microstructurales et des propriétés en oxydation des siliciures complexes $(\text{Ti},\text{X},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ (ou $\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni) à l'état de phases pures, ont permis de lier cette interdiffusion marquée à une baisse de réflectivité des revêtements lors de la substitution du fer par le cobalt et le nickel. Les températures de fusion des composés $(\text{Ti},\text{X},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ décroissent en effet du fer vers le nickel ($1410^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, $1375^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ et $1310^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ respectivement pour $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni). La publication [4] contenant ces résultats est reproduite en annexe 1.

Dans ce chapitre une synthèse des résultats des nombreux essais d'oxydation menés sur les revêtements est présentée. Ces derniers ont pour vocation de classer et de qualifier ou non ces revêtements protecteurs pour les parties les plus chaudes des turbines aéronautiques.

La première partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude du comportement des systèmes revêtus sur des temps d'oxydation longs à haute température (200 h 1200°C) de façon à confirmer définitivement les résultats obtenus par Knittel [2]. Après avoir sélectionné la composition de

revêtement la plus compatible avec des expositions de longue durée à haute température, la deuxième partie du chapitre présentera les pistes suivies afin d'optimiser les performances en oxydation. Ces dernières seront tout d'abord caractérisées sur la plage de températures 815°C - 1200°C dans des conditions isothermes et cycliques. Puis, le comportement en oxydation et la stabilité structurale du système présentant le meilleur compromis entre résistance à l'oxydation et résistance aux contraintes thermomécaniques seront évalués sur de longues durées d'expositions à 1200°C et à 1300°C dans différentes atmosphères (air, air chargé en vapeur d'eau). Pour finir l'influence d'un dépôt de verre silicaté de type CMAS sera évaluée.

I) Comportement des systèmes revêtus par (Ti,X,Cr)₇Si₆ sur des temps longs à 1200°C

Compte tenu des objectifs fixés dans le cadre du projet HYSOP en termes de température d'emploi et de durée de vie des systèmes revêtus à ces températures, il était indispensable d'évaluer le comportement des systèmes étudiés par Knittel *et al.* [2] [3] sur des temps plus longs que ceux qu'il avait pu tester (50 h).

S'appuyant sur les conditions de dépôt établies dans [1] et [2], les revêtements M₇Si₆ ont été déposés ici sur des substrats de composition 44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si (% at.) élaborés par fusion pendant 24 h à 1200°C par la technique de cémentation activée **. Le comportement en oxydation des systèmes revêtus a été évalué sur des temps longs. Deux échantillons par composition de revêtement ont été testés à 1200°C à l'air (flux d'air de 2,5 L/h), l'un étant prélevé après 100 h et l'autre après 200 h d'essai. Les macrographies des échantillons, les prises de masse et les vues en coupe sont présentées à la Figure IV-1.

** Les travaux précédemment réalisés dans [1] [2] ont été menés sur des alliages de type MASC (Metal And Silicide Composites) de composition 47Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si (% at.). Cette dernière est différente de celle mise en œuvre dans la présente étude. Par conséquent, les fractions de solution solide et de siliciures qu'elles contiennent sont différentes. En revanche, la taille des microstructures demeure constante, les échantillons étant élaborés dans des conditions strictement identiques. L'influence de la composition des substrats sur la microstructure des revêtements et sur leurs propriétés en oxydation a été évaluée au cours de ce travail mais ne sera pas reportée ici pour ne pas alourdir le propos. Nous avons pu vérifier que les prises de masse à l'issue des dépôts, la nature des phases présentes dans le revêtement et la tenue à l'oxydation des échantillons revêtus n'étaient pas influencées significativement par la composition du substrat.

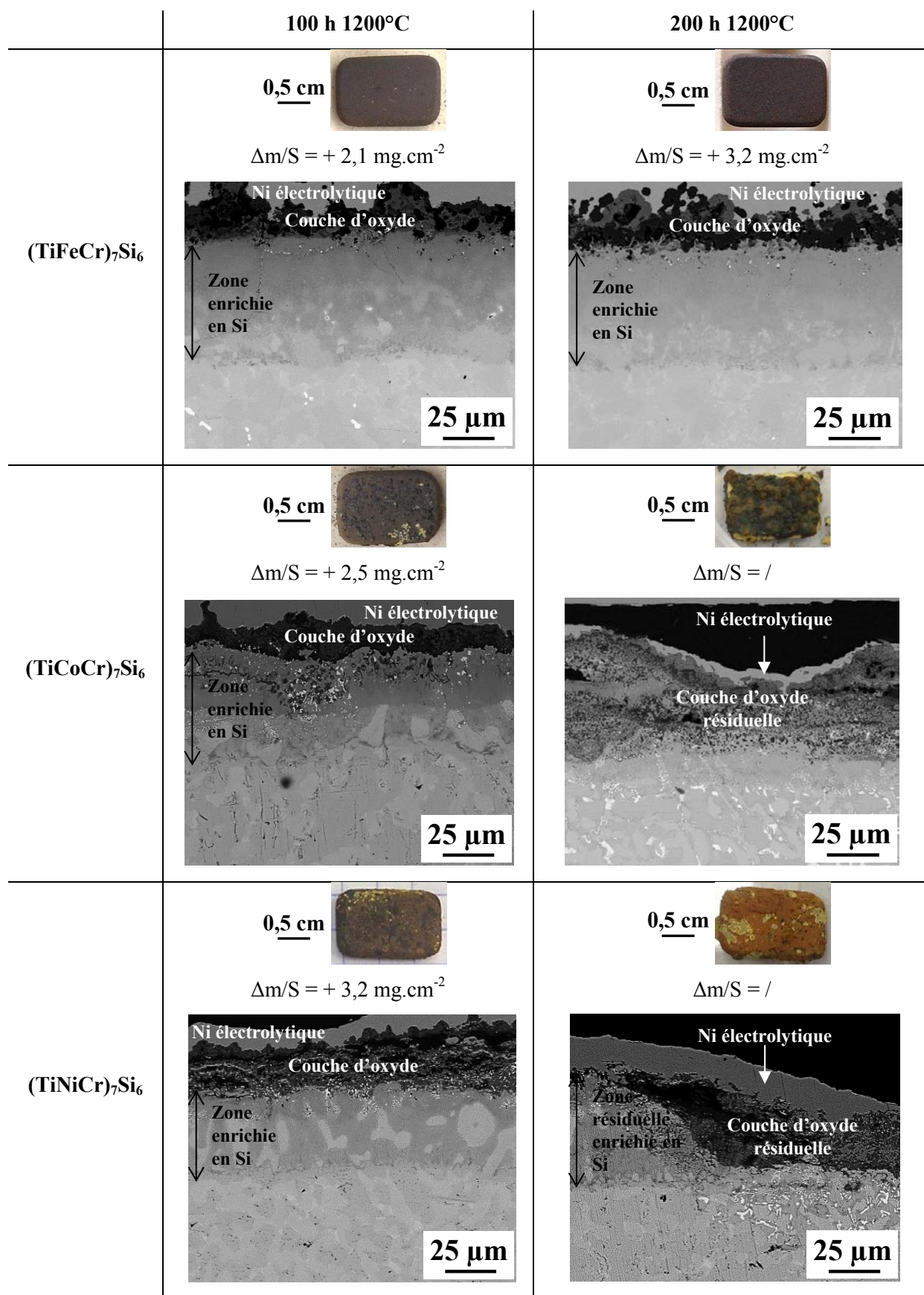


Figure IV-1 : Macrographies, prises de masse et vues en coupe (MEB - BSE 15 kV) des alliages $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ revêtus par les phases $(\text{Ti},\text{X},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ (ou $\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni) après 100 h et 200 h d'oxydation à 1200°C.

A l'issue de 100 h d'oxydation, les prises de masse sont faibles, respectivement de + 2,1 mg.cm⁻², + 2,5 mg.cm⁻² et + 3,2 mg.cm⁻² pour les échantillons au fer, au cobalt et au nickel. La confrontation entre les diffractogrammes et les résultats des analyses locales réalisées par EDS (non présentés dans le manuscrit) montrent que les oxydes protecteurs majoritairement formés sont la silice SiO₂ (cristobalite *P4₁2₁2*) et la chromine Cr₂O₃ (rhomboédrique *R-3c*). L'oxyde TiCr₂O₅ (monoclinique *C2/c*) est également présent lorsque X = Fe ou Co. Ces résultats sont en parfait accord avec les produits d'oxydation formés après 50 h d'oxydation à 1200°C [3]. De petits îlots d'oxydes de couleur jaunâtre relatifs aux oxydes de niobium sont visibles sur les macrographies des échantillons au cobalt et au nickel. Cela traduit la perte locale du caractère protecteur des revêtements et justifie l'accroissement des prises de masse comparativement à celles des échantillons au fer.

Après 200 h d'essai, les systèmes au cobalt et au nickel souffrent de dégradations sévères puisque l'oxyde de niobium (attaque du substrat) est abondant à la surface des échantillons. Les vues en coupe correspondantes montrent une consommation quasi-totale des revêtements. Les analyses EDS des strates de siliciures résiduels révèlent des teneurs en silicium n'excédant pas 37,5 % at., et l'ensemble du chrome contenu initialement dans le revêtement est consommé. Compte tenu du taux de desquamation élevé des couches d'oxydes, les valeurs des prises de masse associées au processus d'oxydation ne sont volontairement pas précisées pour ces deux types de revêtements.

A l'inverse, la macrographie de l'échantillon au fer et la valeur de la prise de masse (+ 3,2 mg.cm⁻²) illustrent le caractère protecteur des produits d'oxydation formés sur le revêtement (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ au cours des 200 h 1200°C d'exposition. La couche d'oxydes est parfaitement adhérente à l'issue du refroidissement. L'épaisseur totale « revêtement + couche d'oxydes » demeure globalement constante entre 100 h et 200 h d'exposition à 1200°C, montrant qu'à cette température d'essai le revêtement protecteur est principalement consommé par le phénomène d'oxydation. D'ailleurs la composition de la strate la plus superficielle du revêtement, s'étalant sur une quarantaine de micromètres, correspond toujours à celle de la phase M₇Si₆. La couche d'oxydes apparaît particulièrement bien ancrée à la surface de l'échantillon. Sa morphologie et sa composition sont identiques à ce qui a été déterminé après 100 h d'oxydation. Des teneurs en fer de l'ordre de quelques pourcents atomiques ont été mesurées au cours des analyses ponctuelles menées sur les oxydes Cr₂O₃ et TiCr₂O₅ présents dans la couche d'oxydes.

La comparaison des prises de masse du revêtement au fer avec celles calculées à partir des constantes paraboliques d'oxydation déterminées à 1200°C par Knittel sur échantillon revêtu [3] et lors de mon stage de mon stage de Master 2 pour les phases pures (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ [4] sont en très bon accord.

Ainsi, le revêtement au fer présente une stabilité thermique et une résistance à l'oxydation significativement plus marquées que ses homologues au cobalt et au nickel à 1200°C. La stabilité thermique doit être à associer à la plus grande réfractarité du composé M₇Si₆ au fer [4] alors que la meilleure tenue à l'oxydation est à attribuer à la proportion de silice formée plus importante [2,4]. Ainsi, nos travaux se sont concentrés par la suite sur l'optimisation des revêtements au fer.

II) Modifications apportées aux revêtements (Ti,Fe,Cr)₇Si₆

La principale limitation des revêtements de type (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ repose sur leur fragilité lors de sollicitations cycliques à 1100°C. Dans ces conditions la durée de vie de ce revêtement n'excède pas 80 cycles [3]. L'objectif étant qu'il résiste à minima à un millier de cycles à cette température pour satisfaire à l'application aéronautique, une augmentation significative de la performance en condition cyclique est requise.

1) Voies suivies et conditions d'élaboration des revêtements modifiés

Trois pistes ont été suivies afin d'améliorer le comportement de ces revêtements à 1100°C :

Voie 1 : Introduire une faible proportion de nickel en substitution du fer. Cette voie est motivée par les performances atteintes par les revêtements (Ti,Ni,Cr)₇Si₆ en cyclage thermique à 1100°C puisque leur durées de vie dépassent 2600 cycles [3]. Pour ce faire, un dépôt par pack cémentation en une seule étape de 24 h à 1200°C a été réalisé. Les ciments permettant le dépôt des revêtements au fer et au nickel ont été mélangés dans des proportions équivalentes. La composition du pack est présentée dans le Tableau IV-1.

Voie 2 : Le deuxième type d'optimisation vise à enrichir superficiellement la phase (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ en silicium dans l'objectif de former des composés à forte teneur en silicium de type MSi₂. En effet, la résistance à l'oxydation des di-siliciures des métaux présents dans la partie externe du revêtement (majoritairement titane, fer et chrome) semble, au regard de la

littérature, particulièrement intéressante. Celle-ci signale que les cinétiques d'oxydation de ces composés sont parfaitement paraboliques [5]. FeSi₂ est toutefois le seul de ces siliciures à former exclusivement de la silice pure [6]. Les composés TiSi₂ et CrSi₂ ont montré quant à eux des résistances élevées au cyclage thermique [7] [8]. Enfin, ces di-siliciures ne souffrent pas du phénomène de peste lors d'exposition aux températures intermédiaires [7].

Afin de former ces composés, une étape de siliciuration haute activité (à partir de silicium pur) d'une durée de 3 h à 1000°C (Tableau IV-1) est appliquée après le dépôt de la phase M₇Si₆. L'activation par les fluorures lors de cette seconde étape permet de ne pas dégrader la surface du revêtement (Ti,Fe,Cr)₇Si₆, les espèces TiF_x, FeF_x et CrF_x ayant des pressions partielles très inférieures (5 ordres de grandeur) à celles des fluorures de silicium SiF_x [1].

Voie 3 : La dernière voie d'optimisation a consisté à enrichir superficiellement les revêtements au fer par du bore. La littérature mentionne fréquemment l'effet bénéfique de ce métalloïde sur le comportement en oxydation des composés silice-formeurs [1] [9-10]. Il conduirait à la formation d'un mélange boro-silicaté (B₂O₃-SiO₂) plus fluide que la silice et améliorerait ainsi le caractère protecteur des oxydes formés. De plus, les fissures formées lors des cyclages thermiques pourraient ainsi aisément être colmatées par ce mélange d'oxyde. Afin d'enrichir en bore la surface, une seconde étape de dépôt a été réalisée à l'issue de celle du revêtement M₇Si₆. Les conditions utilisées sont celles définies par Zamoum [1] où les fluorures sont utilisés pour déposer le bore. La stabilité des fluorures de silicium et de bore étant voisines, l'ajout de silicium au pack est nécessaire afin de ne pas trop diminuer la concentration de ce dernier dans la partie externe du revêtement. Aussi, cette seconde étape peut être considérée comme un codépôt de silicium et de bore.

Les conditions opératoires utilisées pour réaliser ces trois types de revêtement sont résumées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Conditions de dépôt mises en œuvre pour l'optimisation des revêtements (TiFeCr)₇Si₆

Nature du dépôt	Paramètres de dépôt	Composition des packs et ratios (% m.)
Introduction de Ni dans (TiFeCr) ₇ Si ₆	1) 1200°C – 24 h	(TiFeCr) ₇ Si ₆ + B20 Fe + (TiNiCr) ₇ Si ₆ + B20 Ni + SiO ₂ (+ CrCl ₃) (12,5 : 12,5 : 12,5 : 12,5 : 50,0)
Siliciuration de (TiFeCr) ₇ Si ₆	1) 1200°C – 24 h	(TiFeCr) ₇ Si ₆ + B20 Fe (+ CrCl ₃) (25,0 : 25,0 : 50,0)
	2) 1000°C – 3 h	Si + Al ₂ O ₃ (+ KBF ₄) (50,0 : 50,0)
Boro-siliciuration de (TiFeCr) ₇ Si ₆	1) 1200°C – 24 h	(TiFeCr) ₇ Si ₆ + B20 Fe (+ CrCl ₃) (25,0 : 25,0 : 50,0)
	2) 1000°C – 3 h	Si + B + Al ₂ O ₃ + Fluorures (25,0 : 25,0 : 50,0)

2) Caractérisation des revêtements modifiés

Les plaquettes revêtues selon les conditions décrites dans le Tableau IV-1 ont été caractérisées en surface par diffraction des rayons X (Figure IV-2) et en coupe par microscopie électronique (Figure IV-3). La Figure IV-3 présente l'aspect général des échantillons, les vues en coupe correspondantes et les images X élémentaires des « éléments d'additions » introduits (Ni, Si et B). Le Tableau IV-2 réunit les compositions des phases indexées dans les strates constitutives des revêtements. Nous mentionnerons que la quantification des compositions locales est délicate suite, d'une part, à la finesse des microstructures, mais aussi du fait que les phases formées (les siliciures notamment) peuvent exister sur des domaines de compositions plus ou moins larges selon les éléments présents. Aussi, le Tableau IV-2 présente les résultats de ces analyses en donnant un domaine de composition plutôt qu'une valeur moyenne qui n'a pas vraiment de sens ici. L'étendue des gammes de composition a été fixée sur la base d'au moins cinq pointés EDS (avec standards) par phase.

+ M_7Si_6 (tetragonal $P4_2/mbc$) ; ● TiFeSi_2 (orthorombique $Pbam$) ; ↓ FeSi_2 (quadratique $P4/mmm$) ;
 † et †† MB_2 (hexagonal $P6/mmm$) ; ▲ SiO_2 (quadratique $P4_12_12$) ; ■ Al_2O_3 (trigonal $R-3c$)

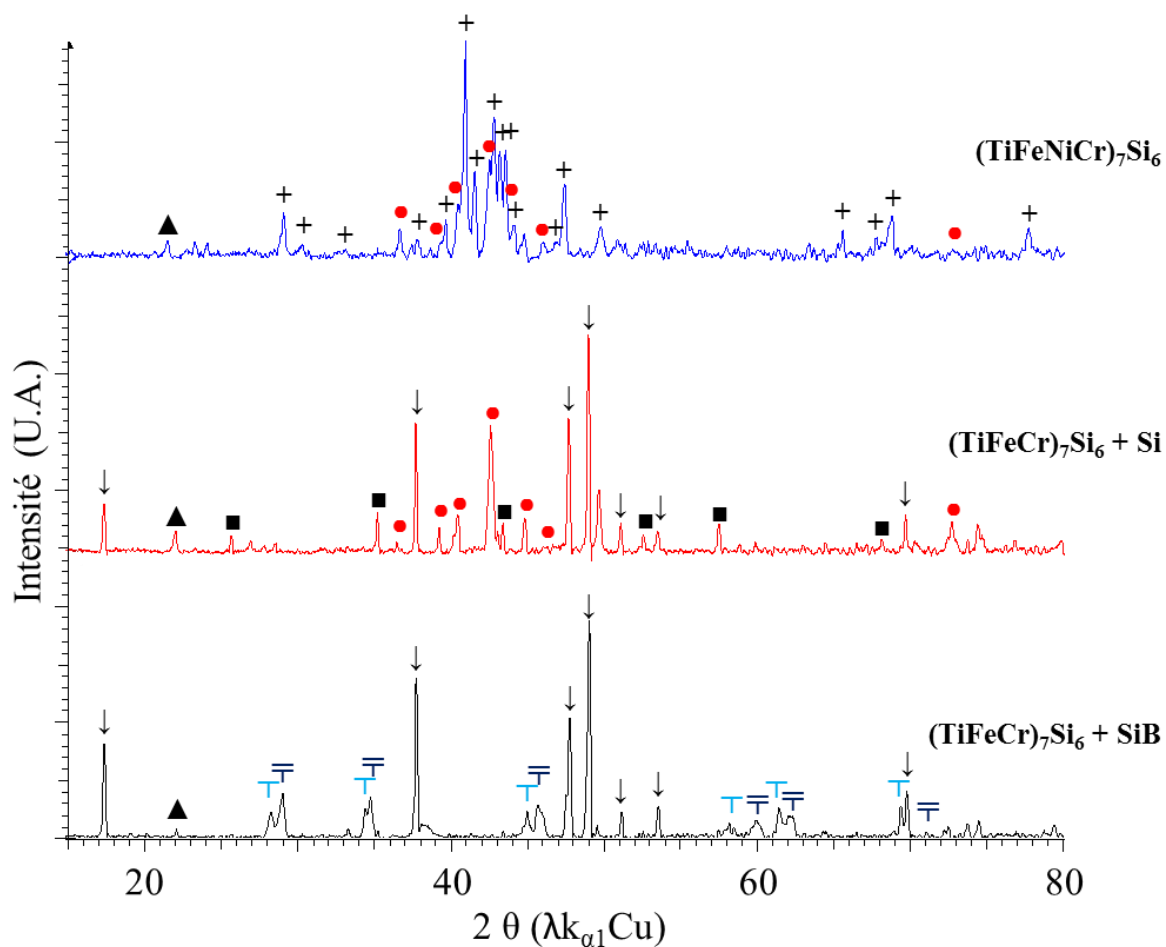


Figure IV-2 : Diffractogrammes de rayons X mesurés en surface des échantillons revêtus à partir des conditions de dépôt du Tableau IV-1


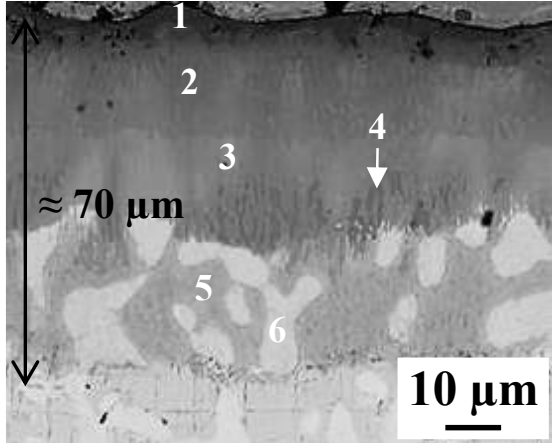
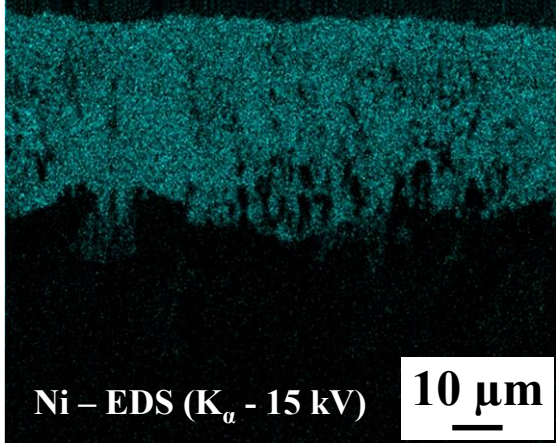

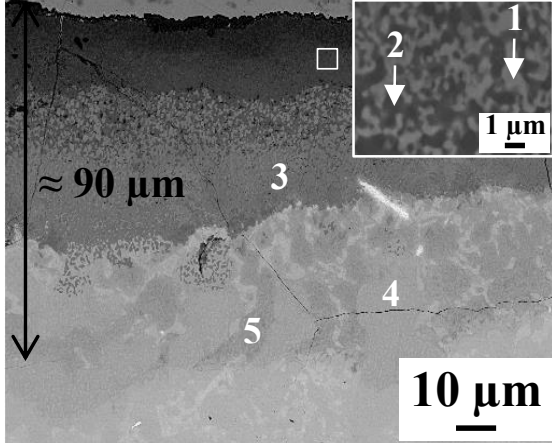
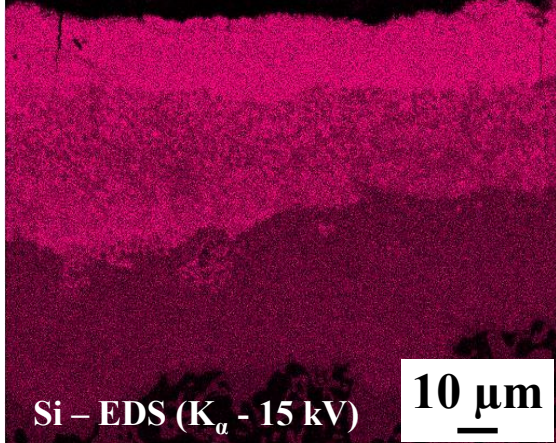

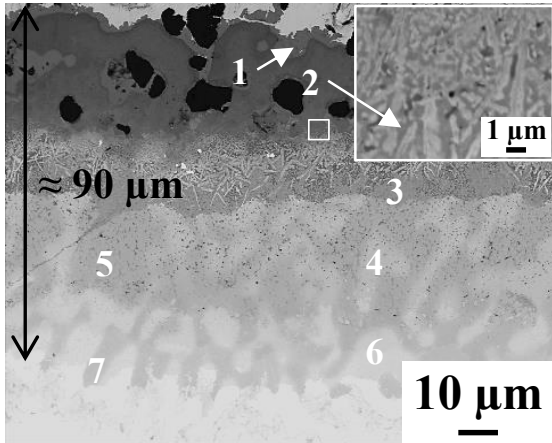
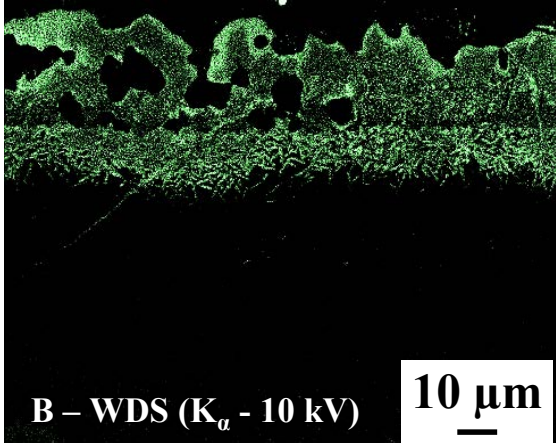
Nature du dépôt	Vue en coupe (MEB – Mode BSE)	Image X élémentaire
<p>Introduction de Ni dans $(\text{TiFeCr})_7\text{Si}_6$</p>  <p>0,5 cm</p>	 <p>$\approx 70 \mu\text{m}$</p> <p>10 μm</p>	 <p>Ni – EDS (K_α - 15 kV)</p> <p>10 μm</p>
<p>Siliciuration de $(\text{TiFeCr})_7\text{Si}_6$</p>  <p>0,5 cm</p>	 <p>$\approx 90 \mu\text{m}$</p> <p>10 μm</p> <p>1 μm</p>	 <p>Si – EDS (K_α - 15 kV)</p> <p>10 μm</p>
<p>$\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFe}$ + SiB</p>  <p>0,5 cm</p>	 <p>$\approx 90 \mu\text{m}$</p> <p>10 μm</p> <p>1 μm</p>	 <p>B – WDS (K_α - 10 kV)</p> <p>10 μm</p>

Figure IV-3 : Vues en coupe des échantillons (MEB mode BSE 15 kV) revêtus à partir des conditions de dépôt du Tableau IV-1 et cartographies X élémentaires

Tableau IV-2 : Nature et composition des phases identifiées dans les strates constitutives des revêtements présentés à la Figure IV-3

	Phase	Composé	Gamme de composition (% at.)
Introduction de Ni dans (TiFeCr) ₇ Si ₆	1	M ₃ Si ₃	[14-15] Nb [21-22] Ti [19-20] Cr [37-38] Si [4-5] Fe [0-1] Ni
	2	M ₇ Si ₆	[12-13] Nb [9-11] Ti [1-3] Hf [8-9] Cr [46-47] Si [14-15] Fe [3-4] Ni
	3	MM'Si ₂	[13-14] Nb [7-8] Ti [1-3] Hf [1-2] Cr [48-49] Si [15-16] Fe [5-6] Ni
	4	MSi ₂	[27-28] Nb [3-4] Ti [64-65] Si [2-3] Fe [0-1] Ni
	5	M ₃ Si ₄	[30-31] Nb [15-17]Ti [2-3] Hf [0-1] Cr [44-45] Si
	6	M ₃ Si ₄	[19-23] Nb [21-23]Ti [8-9] Hf [0-1] Cr [44-46] Si
Siliciuration de (TiFeCr) ₇ Si ₆	1	MM'Si ₂	[1-2] Nb [15-16] Ti [7-8] Cr [54-56] Si [18-19] Fe
	2	MSi ₂	[0-1] Nb [3-5] Ti [3-4] Cr [65-66] Si [22-26] Fe
	3	MM'Si ₂	[10-11] Nb [9-10] Ti [0-1] Hf [5-6] Cr [50-51] Si [21-26] Fe
	4	M ₃ Si ₄	[24-26] Nb [21-22] Ti [5-7] Hf [1-2] Cr [44-45] Si
	5	M ₁₁ Si ₈	[30-32] Nb [15-17] Ti [1-2] Hf [2-4] Cr [41-43] Si [2-3] Fe [0-1] Al
Boro-siliciuration de (TiFeCr) ₇ Si ₆	1	MSi ₂	[0-1] Nb [0-1] Ti [0-1] Cr [66-67] Si [31-33] Fe
	2	MB ₂	Zone enrichie en B (≈ 66 % at) , Ti, Cr et Nb
	3	MM'Si ₂	[9-11] Nb [4-6] Ti [6-7] Cr [55-57] Si [19-21] Fe
	4	MM'Si ₂	[9-10] Nb [7-8] Ti [4-5] Hf [5-6] Cr [51-53] Si [19-21] Fe
	5	MM'Si ₂	[13-14] Nb [8-9] Ti [0-1] Hf [5-6] Cr [51-53] Si [18-20] Fe
	6	M ₃ Si ₄	[23-24] Nb [18-19] Ti [8-9] Hf [0-1] Cr [44-46] Si [0-1] Fe
	7	M ₁₁ Si ₈	[30-32] Nb [14-15] Ti [3-4] Hf [2-3] Cr [41-43] Si [2-3] Fe

Les macrographies (Figure IV-3) des échantillons après dépôt montrent que les échantillons revêtus sont homogènes, exempts de défauts majeurs comme des décollements ou du cloquage. Quelques grains de diluant (SiO₂ et/ou Al₂O₃) sont présents en surface comme le traduisent également les clichés de diffraction des rayons X (Figure IV-2). Leur présence est due au contact du ciment avec le substrat au cours de l'exposition à haute température en configuration « in pack ».

Les vues en coupe attestent que les revêtements sont denses et que la continuité métallurgique avec le substrat est assurée. La microstructure initiale du substrat est visible dans la quasi-totalité des différents revêtements montrant que la croissance de ces derniers est majoritairement due à la diffusion des espèces dans le substrat et que la diffusion des éléments du substrat reste faible au cours du dépôt.

Une description de chacun de ces revêtements est développée ci-dessous :

1- Introduction de Ni dans (TiFeCr)₇Si₆

Le traitement de 24 h à 1200°C conduit au développement d'un revêtement multicouche sur une épaisseur de l'ordre de 70 µm. Au regard des informations récoltées par la diffraction des rayons X en surface de l'échantillon (Figure IV-2), deux phases constituent principalement les strates externes. L'une est celle visée, de structure type M₇Si₆ (quadratique *P4₂/mbc*). C'est elle qui présente les intensités relatives les plus importantes sur le diffractogramme et qui est donc le siliciure majoritairement formé en surface. L'autre phase possède une structure type TiFeSi₂ (orthorombique *Pbam*). La nature de ces phases est en parfait accord avec les compositions mesurées pour les strates externes du revêtement (Tableau IV-2). En effet, la phase contenant 46 à 47 % at. de silicium (**phase notée 2 sur la Figure IV-3**) est la phase M₇Si₆ tandis que celle stabilisée à environ 49 % at. de silicium (**phase 3**) est la phase MM'Si₂ ou M = Nb+Ti et M' = Fe majoritairement. Ces deux phases contiennent à la fois les éléments fer et nickel, montrant que l'objectif consistant à co-déposer ces deux métaux de transition au sein du revêtement est atteint. La cartographie X élémentaire du nickel confirme cette répartition au sein des 40 premiers micromètre du revêtement. Les teneurs mesurées en EDS sont respectivement de 3 à 4 % at. et 5 à 6 % at. de nickel pour les phases M₇Si₆ et MM'Si₂. Les teneurs en fer de ces mêmes phases sont quant à elles de l'ordre de 15 % at.

L'étude des coupes transverses a permis de révéler également un fin liseré externe (< 3µm) correspondant à une phase de stœchiométrie 5-3 (**phase 1**), riche en chrome (19 à 20 % at.) et

non détectée par DRX probablement du fait de sa trop faible épaisseur ou du recouvrement de ces raies caractéristiques par celles des phases majoritaires.

Sous la strate formée de M₇Si₆ et de (Ti,Fe)Si, quelques précipités de phase MSi₂ (**phase 4**) ont été détectés au sein d'un mélange avec une phase de type M₅Si₄. Enfin, jusqu'au substrat, le revêtement est composé uniquement de M₅Si₄. Deux gammes de compositions ont été mesurées pour ces siliciures 5-4, correspondant à la siliciuration de l'ex solution solide (**phase 5**), et à celle des ex-siliciures M₅Si₃ (**phase 6**).

2- Siliciuration de (Ti,Cr,Fe)₇Si₆

La coupe transverse de ce revêtement (Figure IV-3) montre qu'à l'issue des deux étapes de dépôt l'épaisseur totale du revêtement atteint 90 μm. Des fissures traversant l'ensemble des strates de siliciures sont visibles. L'indexation du diffractogramme met en avant la présence de deux siliciures de structures cristallographiques distinctes. L'une d'entre elles est une phase FeSi₂, quadratique (*P4/mmm*) alors que l'autre correspond à un siliciure de structure TiFeSi₂ (orthorombique *Pbam*). Comme le montre l'image à fort grandissement de la Figure IV-3, la finesse de la microstructure de la strate la plus externe du revêtement peut limiter la précision des analyses EDS. Cependant, des régions contenant des phases de dimensions supérieures situées au sein de la même strate ont permis de réaliser des dosages quantitatifs. Les compositions mesurées sont en accord avec la nature des phases indexées en diffraction des rayons X : la **phase 1** du Tableau IV-2 correspond à la phase TiFeSi₂ (ou MM'Si₂). La teneur en silicium de l'ordre de 55 % at., bien qu'élevée, s'est avérée parfaitement reproductible sur les différents pointés. Les données diagrammatiques disponibles dans le système Cr-Fe-Si proposées par Raghavan [11] montrent qu'à 1027°C, la teneur en silicium de la phase (Fe,Cr)Si peut atteindre 53 % at., ce qui ne serait pas incompatible avec la composition déterminée pour 1200°C. Toutefois on ne peut exclure que ces valeurs élevées en Si résultent d'une limitation liée à la technique d'analyse mise en œuvre. La composition mesurée pour la **phase 2** est celle de FeSi₂ au sein de laquelle quelques pourcents atomiques de fer sont substitués par du chrome ou du titane.

Sous cette strate biphasée, une autre phase de type MM'Si₂ est présente (**phase 3**). Elle contient cette fois de l'ordre de 50 % at. de silicium. La cartographie X du silicium illustre qu'en dessous de cette dernière, l'enrichissement en silicium diminue nettement. Les analyses attestent qu'effectivement les phases assurant la liaison avec le substrat sont des siliciures

moins riches en silicium de stœchiométrie M₅Si₄ (≈ 45 % at. de Si) et M₁₁Si₈ (≈ 42 % at. de Si).

3- Boro-siliciuration de (Ti,Cr,Fe)₇Si₆

Les phases détectées en surface des plaquettes après les deux étapes de dépôts (Figure IV-2) sont soit des di-siliciures MSi₂ (quadratique *P4/mmm*), soit des di-borures MB₂ (hexagonal *P6/mmm*). Le diffractogramme montre un dédoublement des pics correspondant à la structure des borures, qui traduit l'existence de deux populations présentant des compositions différentes et donc des paramètres de maille différents : une des populations possède des paramètres de maille de l'ordre de $a = 2,9900 \text{ \AA}$ et $c = 3,0810 \text{ \AA}$ et l'autre $a = 3,0223 \text{ \AA}$ et $c = 3,1881 \text{ \AA}$. Les valeurs des paramètres de maille expérimentaux sont compris entre ceux de NbB₂ ($a = 3,0900 \text{ \AA}$ et $c = 3,3300 \text{ \AA}$) et CrB₂ ($a = 2,9730 \text{ \AA}$ et $c = 3,0709 \text{ \AA}$), confirmant que les deux phases formées résultent de l'association de plusieurs éléments sur le site M de la structure MB₂.

A l'identique de ce qui a été vu sur l'échantillon siliciuré, la microstructure de la strate externe (Figure IV-3) est biphasée et particulièrement fine, mais une fois encore certaines zones présentent des phases de taille importante permettant l'analyse quantitative de **phase 1**. Sa composition correspond à celle de la phase FeSi₂. Cette fois, la teneur en autres métaux présents en substitution du fer comme le titane, le chrome ou le niobium est très faible (< 1 % at.). Ces derniers doivent donc être stabilisés au sein de borures mixtes type de MB₂, notés **phase 2**. Des simulations de Monte Carlo des trajectoires électroniques [12,13] pour des compositions susceptibles de refléter celles de phases analysées (NbB₂, TiB₂, CrB₂) ont été réalisées. Les volumes d'interaction électrons-matières à 15 kV ont été ainsi estimés comme étant supérieurs à 1 μm³ pour NbB₂, borure présentant la densité électronique la plus élevée et donc le volume d'interaction le plus faible. L'analyse quantitative des borures formés dans cette zone n'est donc pas envisageable compte tenu de la très petite taille des phases présentes.

La cartographie X du bore (en WDS) présentée en Figure IV-3 montre que l'enrichissement en bore est effectif sur les 40 premiers micromètres du revêtement [14] ††. Sous cette zone, les

†† Nous mentionnerons que la méthodologie mise en œuvre pour permettre une analyse des phases contenant du bore ne sera pas présentée ici. Les conditions opératoires utilisées au cours de ces travaux de thèse ont été affinées en collaboration avec le Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X de la

composés MM'Si₂ (**phases 3, 4 et 5**) se développent sur une hauteur totale de l'ordre de 40 µm. Ces siliciures sont soit stabilisés à 56 % at. de silicium, soit à 51 % at., comme ce qui a été vu précédemment pour les mêmes revêtements mais siliciurés. De plus, les phases présentes à l'interface avec le substrat sont des siliciures de stœchiométrie M₅Si₄ (≈ 45 % at. de Si) et M₁₁Si₈ (≈ 42 % at. de Si).

Enfin, quelles que soient les conditions de dépôt considérées, les teneurs en aluminium dans ces strates se sont révélées plus faibles que les limites de détection autorisées par les conditions analytiques mises en œuvre (inférieur à 0,1 % at. En EDS). Sachant que le composite Nb_{ss}-Nb₅Si₃ en contient initialement 6 % at., l'aluminium n'est donc que très peu soluble dans ces siliciures complexes. Aussi l'aluminium est repoussé dans le substrat au cours des dépôts où il se dissout dans la solution solide de niobium.

III) Performances en oxydation des revêtements modifiés à 815°C – 1100°C – 1200°C

Au regard des objectifs fixés qui, pour rappel, étaient d'améliorer nettement le comportement en oxydation des revêtements au fer à 1100°C en condition cyclique, le comportement en oxydation a été évalué de 815°C à 1200°C. Ce domaine de température correspond à un domaine de température critique où les alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ sont déjà très réactifs au contact de l'oxygène et où la protection apportée par les revêtements doit être efficace.

Dans cette partie, les systèmes revêtus ont été exposés à 815°C et à 1100°C en conditions cycliques (1 h à température suivie de 15 min à T_{amb}) et à 1200°C jusqu'à 200 h en conditions isothermes (flux d'air à 2,5 L/h). De manière systématique, les échantillons ont été photographiés en cours d'essais, leurs variations de masse ont été suivies, et des analyses post-mortem ont été menées à la fois en DRX et en microscopie électronique (lorsque cela a été jugé utile, des traits pointillés ont été tracés sur les clichés MEB (BSE) comme guide à la lecture de ces faciès). Quel que soit l'essai considéré, la reproductibilité des comportements a été vérifiée en testant au minimum deux échantillons par composition. Les variations de masse sont enregistrées à l'aide d'une balance de précision dont l'erreur instrumentale est de l'ordre de 10⁻⁴ g.

1) Tests d'oxydation cyclique à 815 C

Les variations de masse des échantillons enregistrées au cours des cycles à 815°C sont présentées en Figure IV-4. Les revêtements ayant subi deux étapes de dépôt « M₇Si₆ + siliciuration » et « M₇Si₆ + boro-siliciuration » souffrent de durées de vie très limitées dans ces conditions. Ils affichent en effet respectivement des variations de masse de + 1,6 mg.cm⁻² après 30 cycles et de + 2,5 mg.cm⁻² après 40 cycles. Les macrographies mettent en évidence que les revêtements protecteurs sont largement fissurés, et ont une forte propension à la desquamation. Les vues en coupe (MEB-mode BSE) confirment ces observations. De nombreuses fissures traversent les revêtements dans leur intégralité, et il apparaît également que la rupture provoquant leur desquamation est localisée à l'interface avec le substrat. Les morceaux de revêtements littéralement désolidarisés du composite présentent une microstructure strictement identique à celle observée après dépôt : les épaisseurs de revêtements, les compositions des phases constitutives, les très petites phases finement entremêlées dans les strates supérieures n'ont pas évolué. Les épaisseurs d'oxydes formées en surface de ces derniers après de si courtes durées d'exposition sont trop fines (<< 1 μm) pour être analysées en microscopie électronique à balayage ou par diffraction de rayons X. A l'inverse, les clichés pris à des grossissements plus élevés mettent en évidence l'oxydation du substrat. Les faciès d'oxydation sont parfaitement comparables à ce qui a été vu dans le chapitre précédent concernant l'oxydation des alliages nus à 815°C : au-dessus du front d'oxydation, l'ensemble du composite est converti en oxydes volumineux, et en-dessous la solution solide Nb_{ss} est gorgée d'oxygène. Les siliciures Nb₅Si₃ présents dans la zone d'oxydation interne sont totalement fracturés parallèlement à la surface.

A l'opposé, les revêtements (Ti,Fe,Ni,Cr)₇Si₆ élaborés en une seule étape affichent une résistance particulièrement élevée dans ces conditions. La prise de masse après plus de 3000 cycles atteint seulement 0,28 mg.cm⁻². Les vues macroscopiques illustrent que les couches d'oxydes formées restent parfaitement adhérentes à la surface des revêtements et témoignent de la résistance élevée du système revêtu à cette température. Elles montrent en effet qu'aucune fissure n'atteint le substrat lors de l'essai. La couche d'oxydes, composée de silice et de rutile, est parfaitement continue. Son épaisseur comprise entre 1 et 3 μm est cohérente avec la valeur de la prise de masse finale. Les différentes strates de siliciures n'ont subi aucune modification ; seuls quelques oxydes décorant les joints de grains sous la couche d'oxydes sont présents après l'essai.



Echantillon	Vue en coupe (MEB –BSE 7 ou 15 kV)	
$(\text{TiFeNiCr})_7\text{Si}_6$ 3040 cycles		
$(\text{TiFeCr})_7\text{Si}_6$ + Si 30 cycles		
$(\text{TiFeCr})_7\text{Si}_6$ + SiB 40 cycles		

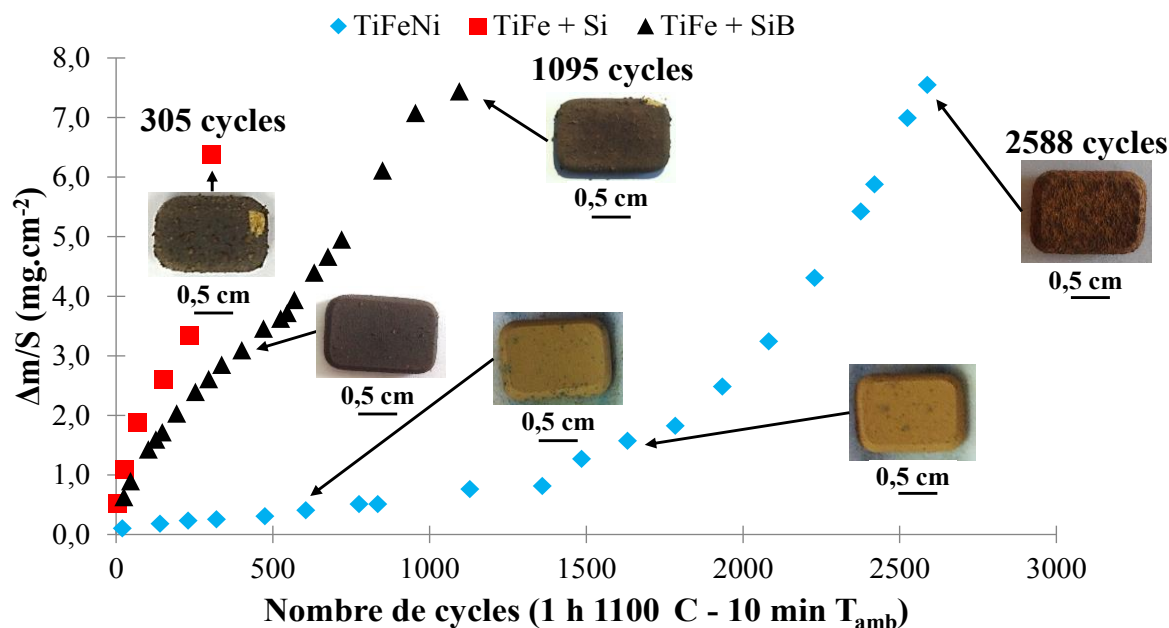
Figure IV-4 : a) Variations de masse et macrographies des échantillons revêtus par $(\text{TiFeNiCr})_7\text{Si}_6$, $(\text{TiFeCr})_7\text{Si}_6$ + Si et $(\text{TiFeCr})_7\text{Si}_6$ + SiB en fonction du nombre de cycles à 815°C b) Vues en coupe (MEB-mode BSE 7 ou 15 kV) des échantillons après respectivement 3000, 10 et 30 cycles à 815°C

2) Tests d'oxydation cyclique 1100 C

La Figure IV-5 rassemble les données liées aux essais d'oxydation cyclique menés à 1100°C. Avec quatre échantillons retirés du four de cyclage après au maximum 305 cycles (compte tenu de leur état de dégradation), les revêtements (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ siliciurés présentent clairement les durées de vie les plus courtes. Globalement ces systèmes souffrent de desquamations principalement localisées au niveau des arêtes de l'échantillon. Les observations des sections polies montrent qu'un grand nombre de fissures ont été formées dans le revêtement, mais elles sont majoritairement stoppées avant d'atteindre le substrat. Le couplage entre analyse EDS et diffraction des rayons X a permis de déterminer la nature des oxydes formés au sein de la couche d'oxydes dont l'épaisseur est de l'ordre de 20 µm : Elle est majoritairement composée de SiO₂, TiO₂, TiCr₂O₅ et Cr₂O₃ finement entremêlés. L'épaisseur totale revêtement + couche d'oxydes a peu évolué comparée à l'état initial (95 µm contre 90 µm), mais la nature des strates externes est différente. La phase MSi est présente sur une hauteur de l'ordre de 50 µm là où FeSi₂ était initialement en équilibre avec MSi. La partie inférieure n'a pas évolué.

Les revêtements (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ boro-siliciurés affichent quant à eux des durées de vie nettement supérieures dépassant systématiquement les 1000 cycles à 1100°C. Les échantillons ont dû être retirés du banc de cyclage après 1000 cycles suite à des phénomènes de dégradations localisés mais la majorité de la pièce demeurait protégée. Les vues en coupe montrent que des fissures traversent là aussi les strates de siliciures. Ces fissures s'arrêtent systématiquement avant celles formées dans les revêtements siliciurés. La couche d'oxydes formée est comparable à celle précédemment décrite. Ici aussi l'épaisseur totale revêtement et couche d'oxydes a peu évolué comparativement à l'état initial. La strate externe a subi des modifications importantes : le bore n'est plus présent en sub-surface de l'échantillon, et il ne l'est pas non plus au sein de la couche d'oxydes formée [14]. Il ségrège sous forme de précipités en aiguilles de type (Nb_xTi_{1-x})B₂ au cœur de la couche

Les revêtements issus du co-dépot Fe-Ni au sein de la phase M₇Si₆ affichent des durées de vie comparables à celle des revêtements au nickel développés par Knittel [2]. Les variations de masse enregistrées sont particulièrement faibles lors des 1500 premiers cycles. Les vues en coupes confirment que ces systèmes sont très peu sujets à la fissuration. Les couches d'oxydes sont de nature similaire à celles développées en surface des deux autres systèmes. Cette fois les revêtements n'ont pas subi de modifications structurales, si ce n'est leur consommation par des phénomènes d'oxydation.



Echantillon	Vue en coupe (MEB – BSE 7 ou 15 kV)	
(TiFeNiCr) ₇ Si ₆ a) 320 cycles b) 2588 cycles		
(TiFeCr) ₇ Si ₆ + SiB a) 676 cycles b) 1095 cycles		

Figure IV-5 : a) Variations de masse et macrographies des échantillons revêtus par (TiFeNiCr)₇Si₆, (TiFeCr)₇Si₆ + Si et (TiFeCr)₇Si₆ + SiB en fonction du nombre de cycles à 1100°C b) Vues en coupe (MEB-mode BSE 15 kV) des échantillons après respectivement 320 & 2588 cycles, 320 cycles et 676 & 1095 cycles à 1100°C


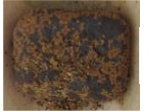




3) Tests d'oxydation isotherme 1200 C

Les macrographies post mortem ainsi que les valeurs des prises de masse sont présentées après 100 h et 200 h d'oxydation isotherme à l'air à 1200°C à la Figure IV-6 .

Ces données attestent que la résistance globale des trois systèmes demeure assez proche après 100 h à cette température. Seule la présence de quelques petits plots d'oxydes jaunâtres traduit une perte de protection locale des revêtements contenant le nickel. Toutefois après 200 h d'essai, des différences plus nettes sont observées. Le revêtement contenant du nickel a fortement souffert (+ 10,2 mg.cm⁻² de prise de masse). L'observation de la section polie confirme que la couche d'oxydes est presque totalement desquamée. Il est donc probable que l'oxydation mène dans ce cas à la formation d'une couche épaisse et contrainte. Des zones d'oxydation interne ont également été observées. L'épaisseur du revêtement atteint 90 µm contre 70 µm initialement. Ainsi, l'interdiffusion entre substrat et revêtement est une nouvelle fois particulièrement marquée lorsque le nickel est présent. Les phases M₂Si (33 % at. de Si) et M₅Si₃ (37,5 % at. de Si) observées dans le revêtement à l'issue du test sont trop pauvres en silicium pour espérer de ces composés un rôle protecteur de l'oxydation.

A l'opposé, les revêtements M₇Si₆ siliciurés ou boro-siliciurés affichent des comportements semblables associés au développement de couches d'oxydes denses et particulièrement protectrices. Les prises de masses à l'issue des 200 h d'exposition à 1200°C sont faibles, de l'ordre de + 4,2 mg.cm⁻². Les analyses EDS menées sur les coupes transverses après l'essai ont confirmé que les revêtements étaient encore constitués des phases MSi₂ et M₇Si₆. Ainsi, l'interdiffusion substrat-revêtement reste faible.

Des pores apparaissent dans les deux types de revêtements au niveau de l'interface avec la couche d'oxyde, mais ils ne semblent pas néfastes à l'accroche de cette dernière. La nature des couches d'oxydes consiste en un mélange de SiO₂, TiO₂, des solutions solides TiCr₂O₅-TiFe₂O₅ et Cr₂O₃-Fe₂O₃. Les concentrations en fer mesurées lors des pointés EDS n'excèdent pas 8 % at. A l'image de ce qui a été vu à 1100°C, le bore est de nouveau concentré dans de fins borures (Nb_xTi_{1-x})B₂ répartis dans la couche externe du revêtement.

Echantillon	100 h 1200°C	200 h 1200°C
(TiFeNiCr) ₇ Si ₆	 0,5 cm + 2,7 mg.cm ⁻²	 0,5 cm + 10,2 mg.cm ⁻²
(TiFeCr) ₇ Si ₆ + Si	 0,5 cm + 2,4 mg.cm ⁻²	 0,5 cm + 4.1 mg.cm ⁻²
(TiFeCr) ₇ Si ₆ + SiB	 0,5 cm + 2,5 mg.cm ⁻²	 0,5 cm + 4,3 mg.cm ⁻²

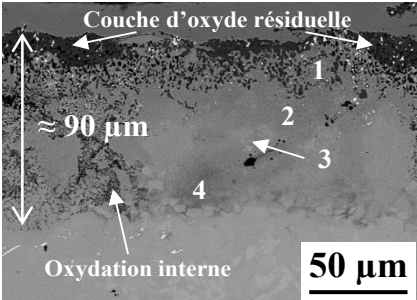
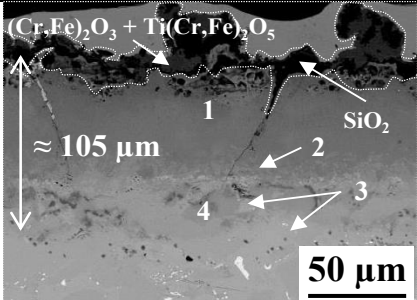
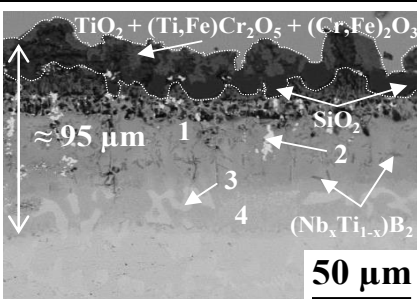
Echantillon	Vue en coupe (MEB –BSE 15 kV)	Nature des phases indexées										
(TiFeNiCr) ₇ Si ₆	 50 μm	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Phase</th> <th>Composé</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>M₂Si (≈ 33 % at. Si)</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>M₅Si₃ (≈ 37,5 % at. Si)</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>M₁₁Si₈ (≈ 41 % at. Si)</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>M₅Si₃ chargée en Ti (≈ 37,5 % at. Si)</td> </tr> </tbody> </table>	Phase	Composé	1	M ₂ Si (≈ 33 % at. Si)	2	M ₅ Si ₃ (≈ 37,5 % at. Si)	3	M ₁₁ Si ₈ (≈ 41 % at. Si)	4	M ₅ Si ₃ chargée en Ti (≈ 37,5 % at. Si)
Phase	Composé											
1	M ₂ Si (≈ 33 % at. Si)											
2	M ₅ Si ₃ (≈ 37,5 % at. Si)											
3	M ₁₁ Si ₈ (≈ 41 % at. Si)											
4	M ₅ Si ₃ chargée en Ti (≈ 37,5 % at. Si)											
(TiFeCr) ₇ Si ₆ + Si	 50 μm	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Phase</th> <th>Composé</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>MSi (≈ 50 % at. Si)</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>M₁₁Si₈ (≈ 42% at. Si)</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>M₅Si₃ (≈ 37,5 % at. Si)</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>M₁₁Si₈ (≈ 42% at. Si)</td> </tr> </tbody> </table>	Phase	Composé	1	MSi (≈ 50 % at. Si)	2	M ₁₁ Si ₈ (≈ 42% at. Si)	3	M ₅ Si ₃ (≈ 37,5 % at. Si)	4	M ₁₁ Si ₈ (≈ 42% at. Si)
Phase	Composé											
1	MSi (≈ 50 % at. Si)											
2	M ₁₁ Si ₈ (≈ 42% at. Si)											
3	M ₅ Si ₃ (≈ 37,5 % at. Si)											
4	M ₁₁ Si ₈ (≈ 42% at. Si)											
(TiFeCr) ₇ Si ₆ + SiB	 50 μm	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Phase</th> <th>Composé</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>M₇Si₆ (≈ 46,5 % at. Si)</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>HfO₂</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>M₅Si₄ (≈ 45 % at. Si)</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>M₅Si₃ (≈ 37,5 % at. Si)</td> </tr> </tbody> </table>	Phase	Composé	1	M ₇ Si ₆ (≈ 46,5 % at. Si)	2	HfO ₂	3	M ₅ Si ₄ (≈ 45 % at. Si)	4	M ₅ Si ₃ (≈ 37,5 % at. Si)
Phase	Composé											
1	M ₇ Si ₆ (≈ 46,5 % at. Si)											
2	HfO ₂											
3	M ₅ Si ₄ (≈ 45 % at. Si)											
4	M ₅ Si ₃ (≈ 37,5 % at. Si)											

Figure IV-6 : a) Variations de masse et macrographies des échantillons revêtus après 100 h et 200 h d'oxydation isotherme à 1200°C b) Vues en coupe (MEB-BSE) et nature des phases en présence à l'issue des 200 h à 1200°C

Au final, il apparaît qu'aucune des compositions optimisées ne permet de couvrir la gamme $815^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ pour de longues durées d'exposition. Ces résultats illustrent l'importance de tester ce type de revêtements dans des conditions variées afin d'évaluer de façon exhaustive leur comportement en oxydation. On ne soulignera pas assez le nombre de publications rapportant des résultats toujours plus prometteurs de revêtements de compositions proches de ceux développés ici ([15] [16] [17] [18] [19] [20] [21]), et se bornant systématiquement à tester ces revêtements aux températures les plus élevées, et dans des conditions isothermes (le plus souvent 50 h - 1250°C)

Tenant compte des objectifs fixés dans le projet HYSOP (développer des matériaux réfractaires et résistants aux plus hautes températures, déposer une barrière thermique à leur surface) et des présents résultats, les investigations se sont par la suite focalisées sur les revêtements contenant du bore. Ces derniers présentent en effet le meilleur compromis entre résistance sur le long terme à 1200°C et tenue en cyclage à 1100°C . De plus, même si leur résistance à 815°C est limitée, les systèmes ne semblent pas souffrir de passages répétés par cette température lors des essais cycliques à 1100°C .

Aussi, seuls les revêtements obtenus par la double étape de dépôt «élaboration de $(\text{Ti},\text{Fe},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ puis boro-siliciuration » seront testés dans la partie suivante. Ils seront notés $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$ dans la suite de ce chapitre.

IV) Performances en oxydation des revêtements $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$ à 1200°C et 1300°C

Les observations menées après plus de 1000 h d'exposition à 1100°C (Figure IV-5) permettent d'affirmer qu'à cette température la stabilité structurale du système est parfaitement adaptée. Par contre à plus haute température cette stabilité reste à valider sur les temps longs. De plus, diverses espèces comme la vapeur d'eau ou les dépôts à base de verre silicatés type CMAS sont susceptibles d'interagir avec le revêtement lors de leur utilisation si la barrière thermique déposée à leur surface est dégradée. L'effet de ces espèces sur le comportement en oxydation du revêtement $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$ est évalué dans cette partie.

1) Evaluation de la stabilité structurale substrat-revêtement

L'objectif de cette section va consister à évaluer la stabilité thermique entre le composite Nb_{ss}-Nb₅Si₃ et les revêtements M₇Si₆-TiFeB. Pour ce faire, les échantillons ont été exposés à 1200°C et à 1300°C dans différentes conditions. La stabilité thermique sera discutée en comparant la nature des phases constituant le revêtement et les épaisseurs totales (revêtement + couche d'oxyde) au regard de celles de l'état initial (Figure IV-3). En effet, il n'est pas envisageable ici, vue la complexité de ce système, d'estimer précisément les vitesses de diffusion ni la nature des phases formées au cours de l'exposition à haute température.

a) Essais d'oxydation de 500 h à 1200°C sous air sec et sous vapeur d'eau

Un essai a été conduit en milieu air additionné de vapeur d'eau (7,5 % d'humidité absolue, flux de 2,5 L/h) pour une durée de 500 h à 1200°C à l'aide du montage présenté dans le chapitre II. Un autre essai a été réalisé sous air sec dans des conditions de température et de flux strictement identiques et dans le même dispositif. Les échantillons ont été pesés manuellement après 100 h, 200 h et 500 h d'exposition. La Figure IV-7 rassemble les macrographies des échantillons ainsi que les variations de masse mesurées en fonction du temps dans ces deux atmosphères.

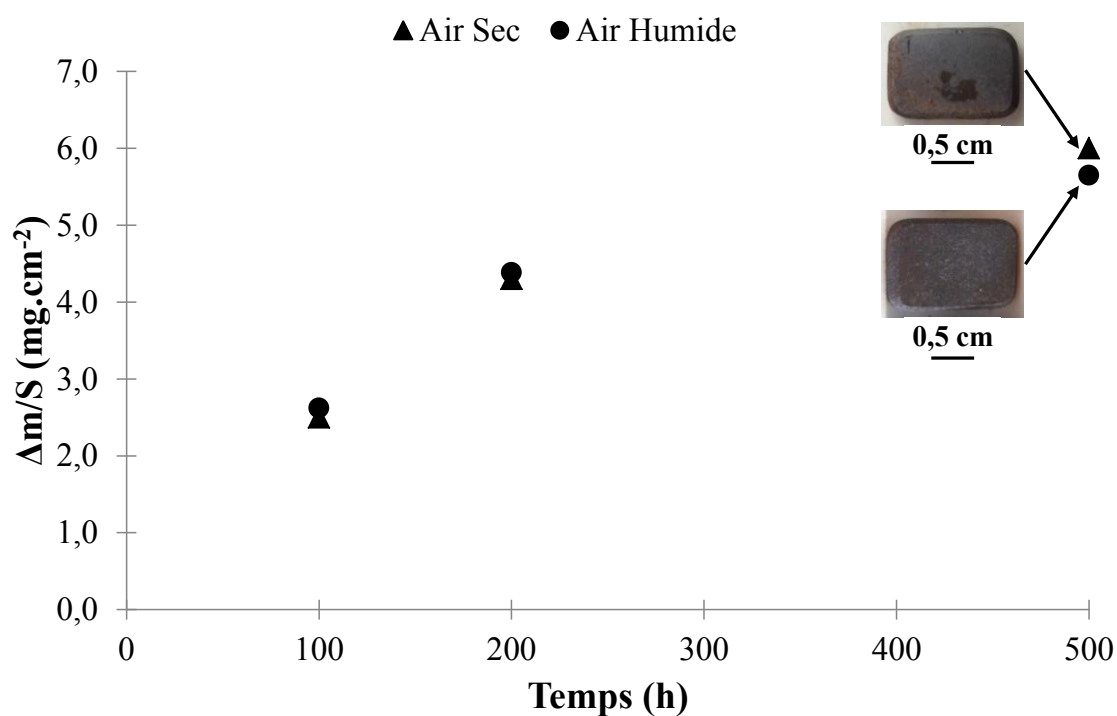


Figure IV-7 : Variations de masse des échantillons revêtus par M₇Si₆-TiFeB après 100 h, 200 h et 500 h d'oxydation à 1200°C sous air ou sous air + 7,5 % d'humidité absolue

Globalement les gains de masse mesurés au cours des tests sont faibles et d'allure parabolique quelle que soit l'atmosphère oxydante. Les couches d'oxydes formées restent protectrices pendant les 500 h d'essai. Ni l'aspect macroscopique des échantillons à l'issue du test, ni les prises de masses ne permettent d'identifier un quelconque effet de la vapeur d'eau sur le comportement des systèmes revêtus.

La Figure IV-8 rassemble les vues en coupe des échantillons post-mortem ainsi que les compositions des phases indexées. Il apparaît clairement que ces faciès d'oxydation sont en tous points comparables : les épaisseurs, les morphologies et la nature des phases en présence dans la couche d'oxydes et dans les strates de revêtements sont quasi-identiques. La consommation du revêtement semble due uniquement aux phénomènes d'oxydation. Cette consommation est assez marquée puisque le revêtement sous la couche d'oxydes ne possède plus que 33 % at.Si.

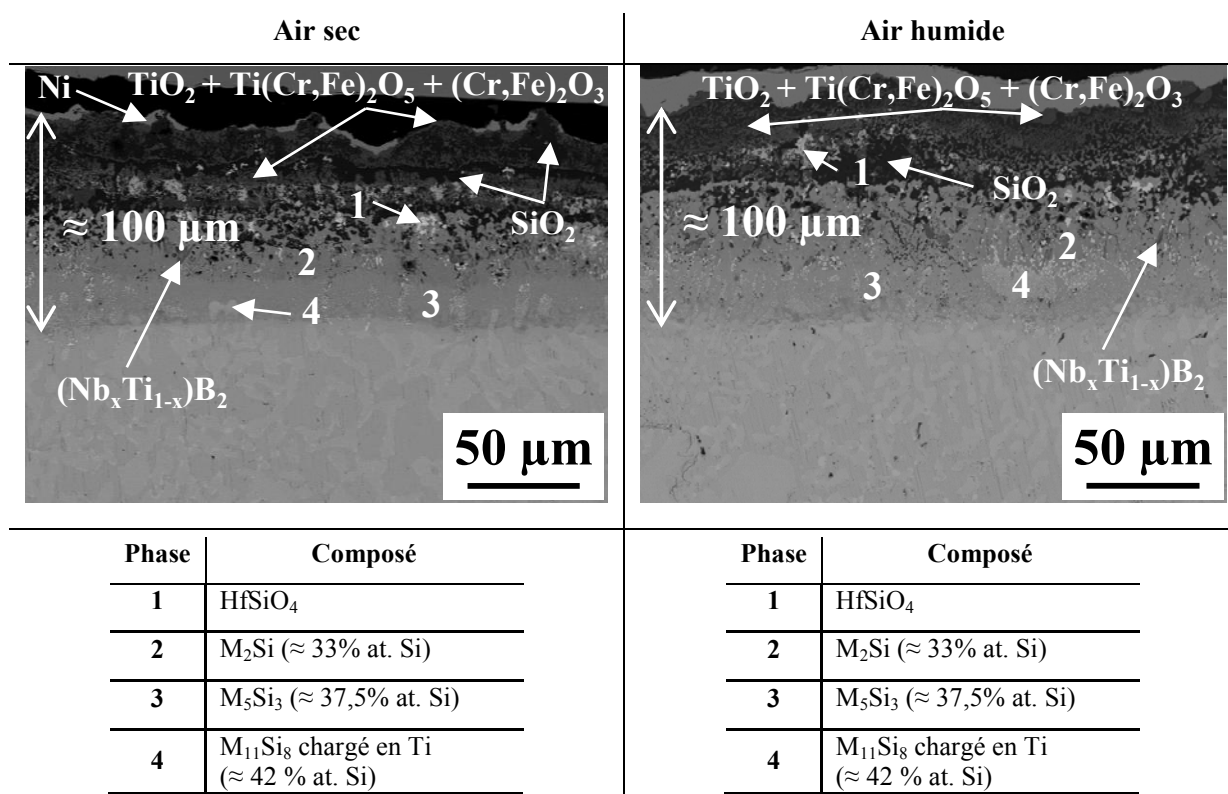


Figure IV-8 : Vue en coupe des échantillons revêtus par M₇Si₆-TiFeB après 500 h d'oxydation à 1200°C sous air ou sous air + 7,5 % d'humidité absolue, nature et composition des phases en présence

b) Oxydation et vieillissement sous air et sous argon à 1300°C

Des essais de 300 h à 1300°C ont été réalisés sur les systèmes revêtus par la phase M₇Si₆-TiFeB en milieu air, mais également sous argon. Cette seconde atmosphère a été utilisée afin d'évaluer l'évolution du système en s'affranchissant de l'effet de l'oxydation. Les tests ont été

réalisés avec des flux de 2,5 L/h, des getters d'hafnium ont été utilisés lors de l'essai sous argon, HfO₂ étant l'oxyde présentant l'enthalpie de formation la plus basse comparée à celles des autres oxydes de métaux présents en surface du revêtement. Des macrographies des échantillons après les 300 h de tests ainsi que les vues en coupe sont présentées en Figure IV-9.

La vue macroscopique de l'échantillon oxydé 300 h à 1300°C montre que le caractère protecteur apporté par le revêtement est perdu sur un volume non négligeable de la plaquette, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon vieilli sous argon.

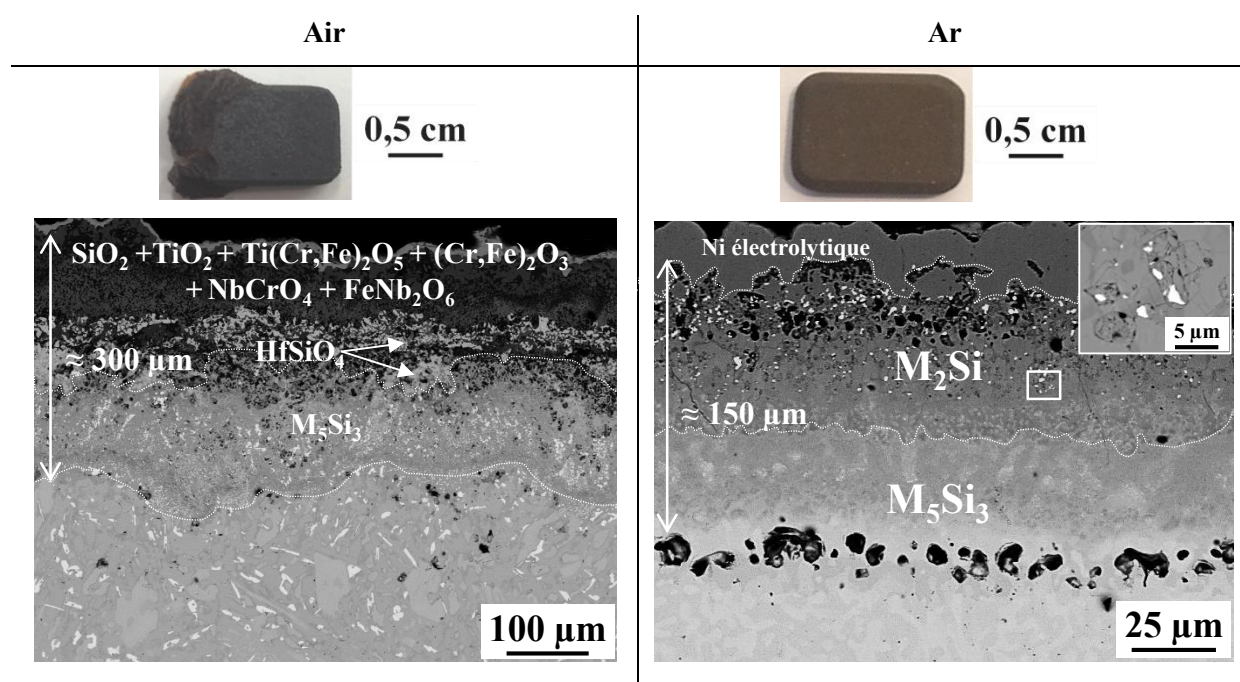


Figure IV-9 : Macrographies et vues en coupe des échantillons revêtus par M₇Si₆-TiFeB après 300 h d'exposition à 1300°C à l'air ou sous argon

Que ce soit pour le système traité sous air ou sous argon, les microstructures observées sont très différentes des morphologies initiales.

Les 300 h d'oxydation à l'air ont conduit à la formation d'une couche d'oxydes particulièrement épaisse (de l'ordre de 140 μm) constituée des mêmes produits d'oxydation que ceux observés à 1200°C. Des oxydes contenant du niobium (NbCrO₄ et FeNb₂O₆) sont également présents. Les strates de siliciures résiduelles s'étalent sur 160 μm (contre 90 μm initialement), et elles ne sont plus constituées que de phases M₅Si₃ présentant des variations de composition notamment en niobium, titane et hafnium responsables des contrastes visibles

en imagerie d'électrons rétrodiffusés. De nombreux pores sont localisés à l'interface revêtement – couche d'oxydes.

Les 300 h de traitement thermique sous argon ont également mené à un étalement du revêtement, sur une épaisseur atteignant 150 μm . La partie supérieure de ce dernier apparaît perturbée, notamment à travers la présence de porosités, mais aucune couche d'oxydes n'est visible confirmant que la pression d'oxygène est restée très basse au cours de l'essai. Les analyses MEB-EDS montrent que le revêtement est constitué de deux strates d'épaisseurs voisines. En partie haute, la composition est assez homogène, de l'ordre de [32-33]Si [14-15]Ti [9-10]Cr [24-25]Fe [18-19]Nb [1-2]Hf (en % at.), correspondant à un siliciure M_2Si . Les nombreux pores micrométriques ($\varnothing < 3\mu\text{m}$) visibles en partie haute de cette couche semblent corrélés aux cellules de même taille observables dans la partie centrale (image dans l'encart à droite à fort grossissement de la Figure IV-9), dans lesquelles le composé est complètement fracturé.

En partie basse de cette zone, des précipités plus clairs apparaissent. Ils correspondent à une phase de type M_5Si_3 qui constitue également la partie inférieure du revêtement. La microstructure initiale du composite y est encore visible, et la composition du siliciure peut être décrite comme [36,5-37,5]Si [24-25]Ti-[0-2]Cr[31-32]Nb-[5-7]Hf (en % at.). Au niveau de l'interface avec le composite, de nombreuses porosités de diamètre compris entre 8 et 20 μm sont réparties de façon homogène sur l'ensemble de l'échantillon.

Nous mentionnerons que malgré une caractérisation fine au MEB-FEG de ces coupes transverses, aucune phase contenant du bore n'a été observée à l'issue de ces traitements à 1300°C.

2) Interaction avec un mélange CMAS à 1250°C et 1300°C

L'augmentation des températures régnant au sein des turbines aéronautiques conduit à de nouvelles formes de corrosion en présence de phases fondues. Ainsi les alliages revêtus doivent nécessairement être testés en présence de ces phases qui résultent de l'ingestion de particules de sable, de cendres volcaniques, etc. Sachant qu'une barrière thermique (BT) doit être déposée à la surface des revêtements (qui serviront alors de protection antioxydante et de

couche de liaison avec la BT), les CMAS traversant la BT doivent rencontrer un revêtement présentant à sa surface une couche d'oxydes préétablie.

Aussi, les plaquettes revêtues M₇Si₆-TiFeB ont été dans un premier temps pré-oxydées 50 h à 1250°C afin de développer une couche d'oxydes protectrice. A ce stade, l'épaisseur de celle-ci avoisine 55 µm et le revêtement est étalé sur 140 µm.

Ensuite, le CMAS broyé (41,5SiO₂-27,5CaO-14,0Al₂O₃-7,0MgO-10,0Fe₂O₃ en %m. présenté en chapitre II) est déposé à hauteur de 30 mg.cm⁻² au contact des produits d'oxydation du revêtement pré-oxydé.

Les traitements thermiques sont alors conduits à 1250°C et à 1300°C à l'air pendant 50 h. Une fois le palier isotherme terminé, les échantillons sont refroidis au sein du four. Les vitesses de descente en température sont rapides jusqu'à 900°C (> 30 K/min), et diminuent ensuite. Ce protocole est appliqué afin de maintenir au mieux la couche de corrosion en surface des pièces car l'écart entre les coefficients de dilation du verre et ceux des siliciures est très important. Une trempe à l'air aurait engendrée des dégradations importantes du système.

Les macrographies des échantillons, les vues en section (MEB-mode BSE) ainsi que la nature des phases en présence dans la couche de corrosion du côté où le CMAS broyé avait été initialement déposé sont rassemblées en Figure IV-10.

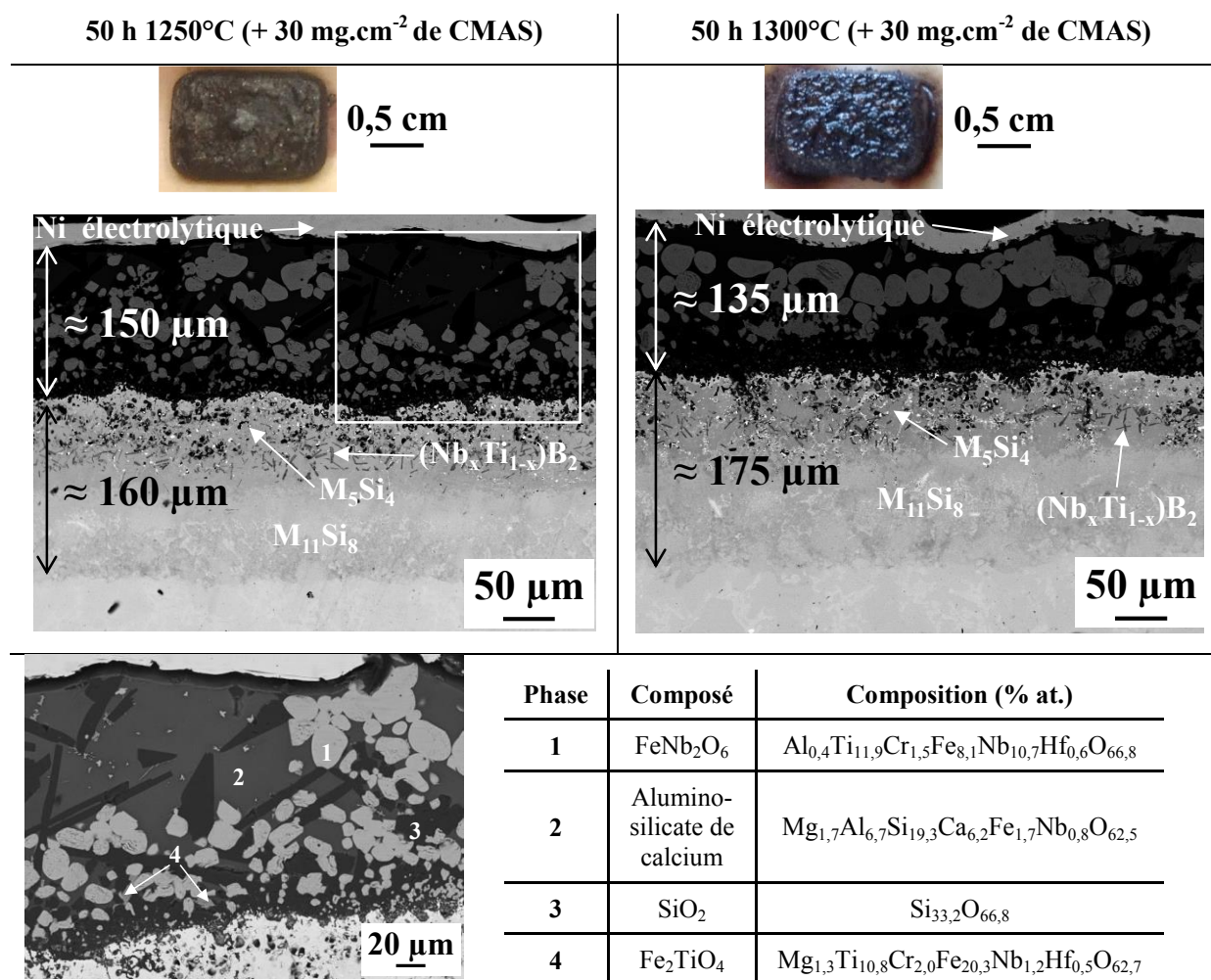


Figure IV-10 : Vues de surface et en coupe des échantillons revêtus par M₇Si₆-TiFeB à l'issue des tests de corrosion par les CMAS (30 mg.cm⁻²) à 1250°C et 1300°C pendant 50 h et focus sur la couche de corrosion et composition des phases indexées

Les vues macroscopiques attestent qu'après refroidissement, les couches superficielles restent parfaitement adhérentes à la surface des plaquettes. Les échantillons sont d'ailleurs totalement recouverts par la couche vitreuse (des deux côtés de l'échantillon), confirmant que la viscosité du CMAS aux températures d'essai est très faible et que le CMAS mouille parfaitement l'échantillon.

Les observations en microscopie électronique révèlent que la température de test n'influe que très peu sur la morphologie des revêtements. L'interface revêtement - couche d'oxydes reste parfaitement plane. On retrouve dans les deux cas une zone externe consistant en une phase M₅Si₄ (≈ 44 % at. Si) qui contient les borures (Nb_xTi_{1-x})B₂. En dessous, la phase assurant la liaison avec le composite est de stœchiométrie M₁₁Si₈ (42 % at. de Si). Seules les épaisseurs des revêtements diffèrent finalement entre les deux échantillons puisqu'elles atteignent

respectivement 160 μm et 175 μm pour des températures d'essai de 1250°C et 1300°C. Aucune infiltration de CMAS dans le revêtement n'est observée.

Les morphologies des couches de corrosion sont également similaires entre les deux températures d'essai. Précisons que ces dernières sont présentes (Figure IV-10) dans leur totalité puisqu'aucune desquamation n'a été notée à l'issue du refroidissement. L'épaisseur de cette couche vitreuse est de 150 μm et 135 μm respectivement après les essais à 1250°C et 1300°C. Cette différence d'épaisseur doit être liée à la plus grande fluidité du CMAS à 1300°C qui le conduit à s'écouler de manière plus marquée sur la face opposée de l'échantillon.

L'image en électrons rétrodiffusés de cette couche mêlant produits d'oxydation et CMAS révèle la présence de quatre phases de nature chimique et de cristallinité différentes. La phase 1 de morphologie globulaire est répartie sur toute la hauteur de la couche. Le couplage entre analyse EDS et diffraction des rayons X a permis de conclure qu'il s'agit du composé FeNb_2O_6 cristallisant dans la structure quadratique $P-42_1m$. Cette phase correspond aux pics d'intensités les plus élevées du cliché de diffraction. La composition de la phase 2 correspond à un alumino-silicate de calcium : il s'agit du mélange vitreux de CMAS résiduel qui n'est pas identifiable par DRX. Elle contient la majeure partie du calcium, de l'aluminium et du magnésium initialement présents dans le CMAS. La phase 3, formant des aiguilles assez grossières, possède la composition d'une silice parfaitement pure. Elle a été détectée en diffraction des rayons X comme étant cristallisée sous la forme de cristobalite (quadratique $P4_12_12$). La phase 4, présente sous forme de petits précipités principalement en partie basse correspond à l'oxyde Fe_2TiO_4 de structure cubique $Fd-3m$ également identifiée par DRX.

Les éléments constitutifs du revêtement sont ainsi détectés dans la couche de corrosion. Le chrome se singularise toutefois par sa présence en faible teneur dans les différentes phases formées. Cependant, l'ajout de CMAS à hauteur de 30 mg/cm^2 à la surface d'un échantillon revêtu de la phase $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-FeB}$ pré-oxydé n'a pas eu de manifestation de conséquence sur la vitesse à laquelle le revêtement se consomme. Aucune pénétration du CMAS à travers le revêtement n'a été identifiée, les produits d'oxydation ont été dissous dans le CMAS et certains ont re-précipité pour former des composés riches en Fe, Ti et Nb.

V) Discussion

Au cours de ce travail, nous avons pu valider les résultats obtenus par Knittel [2] sur des temps longs à 1200°C pour les revêtements (Ti,X,Cr)₇Si₆ (ou X=Fe, Co ou Ni). Si les ajouts de nickel apportent un gain significatif en termes de résistance à l'oxydation cyclique sur la gamme 815-1100°C, ils s'avèrent négatifs lorsque les alliages revêtus sont exposés au-delà de 1200°C. La substitution de Fe par Co et Ni conduit à une baisse de la réfractarité du système, si bien que le silicium des revêtements exposés 200 h à 1200°C dans ce travail se dissout rapidement dans le substrat et ne permet plus la formation d'oxydes protecteurs. Seul l'échantillon revêtu par (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ reste protégé à l'issue de ce test. Aussi, nos tentatives d'amélioration se sont portées sur ce type de revêtement afin notamment d'améliorer la résistance en condition cyclique à 815 et 1100°C. Les modifications apportées ont consisté en i) des co-dépôts de phase (Ti,Fe,Ni,Cr)₇Si₆ contenant à la fois le fer et le nickel, ii) un traitement de siliciuration post dépôt (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ et iii) un traitement de boro-siliciuration post dépôt (Ti,Fe,Cr)₇Si₆.

1) Microstructure des revêtements

Les essais ont montré que le co-dépôt de nickel et de fer par pack-cémentation en vue de former les phases (Ti,X,Cr)₇Si₆ est possible. Les mêmes phases que celles observées après le revêtement (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ sont observées. L'épaisseur totale de revêtement pour un traitement de 24 h à 1200°C atteint 70 µm contre 50 µm lorsque seul le ciment au fer est utilisé. Cette observation va dans le sens d'une augmentation de la vitesse de diffusion du silicium lorsque le nickel est présent. Avec un ciment contenant initialement les mêmes teneurs en fer et en nickel, le dépôt présente près de 15 % at. de fer et jusqu'à 5-6 % at. de nickel. Cette forte teneur en fer induit la formation de la phase TiFeSi₂ et non celle des composés de type M₄M'₄Si₇ comme c'est le cas avec les systèmes au nickel et au cobalt [4].

Concernant les revêtements obtenus après siliciuration ou boro-siliciuration, effectués après un dépôt « classique » (Ti,Fe,Cr)₇Si₆, les dépôts sont de bonne qualité dans les deux cas. Le second traitement induit la formation d'un revêtement dont l'épaisseur totale atteint 90 µm en moyenne. Ces revêtements contiennent en extrême surface jusqu'à 66 %at. Si (dans la phase FeSi₂). Des fissures ont été systématiquement repérées après découpe de l'échantillon siliciuré montrant que ce type revêtement est assez fragile. Par contre, dans le cas des revêtements boro-siliciurés, les fissures formées lors de la première étape de dépôt sont

colmatées au cours du second traitement comme le montre une image X du bore (Figure IV-11) dans ce revêtement. Ce dernier se concentre dans les 30-40 premiers micromètres du revêtement où il forme des borures de type (Nb,Ti)B₂ au côté de la phase FeSi₂.

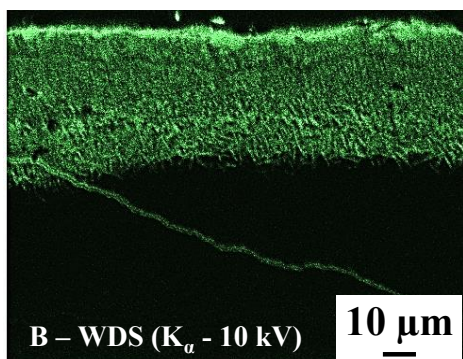


Figure IV-11 : Image X du bore obtenu après 3 h de boro-siliciuration à 1000°C d'un revêtement (Ti,Fe,Cr)₇Si₆

La formation de ces borures de titane, de niobium et de chrome est tout à fait en accord avec les valeurs des enthalpies libres de formation des borures à partir des éléments majoritairement présents dans les strates superficielles du système (Tableau IV-3). Précisons que le composé FeB₂ n'existe pas dans le diagramme binaire Fe-B [22].

Tableau IV-3 : Enthalpies libres de formation (kJ.mol⁻¹) des borures de Nb, Ti, Cr et Fe à 1000°C calculées à l'aide du logiciel HSC, par rapport à une mole de bore

	NbB ₂ (g)	TiB ₂ (g)	CrB ₂ (g)	FeB (g)
$\Delta_f G^0$	-129,0	-119,2	-41,87	-26,8

Au vu des valeurs de ces enthalpies, la formation de FeSi₂ s'explique compte tenu de la grande stabilité des borures de Nb, Ti et Cr face à celle des borures de Fe.

2) Comportement en oxydation des systèmes revêtus par des revêtements modifiés

Dans un premier temps notre attention s'est portée sur l'effet de ces modifications de composition sur le comportement en oxydation cyclique à 815 et à 1100°C, des conditions où le revêtement (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ présente une très faible résistance.

A 815°C, les prises de masse des revêtements siliciurés ou boro-siliciurés sont presque aussi élevées que celles des alliages non revêtus (Chapitre III) oxydés dans les mêmes conditions. La formation de fissures conduit irrémédiablement à l'oxydation du substrat dont les produits d'oxydation caractéristiques sont visibles après quelques cycles seulement. Aucun effet bénéfique des borures n'a été observé. Un traitement de préoxydation de 2 h à 1200°C (non montré ici) a également été mené au cours de ce travail, il n'a eu aucun effet sur la tenue en

cyclage à 815°C. Ainsi, étant donné que les phases pures de type M₇Si₆ ne sont pas affectées par le phénomène d'oxydation catastrophique de type « peste » à 815°C [2] [4], le comportement des revêtements siliciurés ou boro-siliciurés semble principalement lié à leur fragilité intrinsèque à 815°C. Les variations de coefficient de dilatation (CTE) entre substrat et revêtement induisent la formation de fissures qui ne peuvent être colmatées par des produits d'oxydation protecteurs à cette température. Ces fissures se propagent jusqu'au substrat et conduisent à son oxydation. En revanche, le revêtement contenant 5 à 6 % at. Ni ne présente aucun signe d'oxydation catastrophique à l'issue de 3000 cycles à 815°C. Les prises de masse sont d'ailleurs très faibles et le matériau est protégé par un mélange de silice et de rutile. Ces résultats sont donc à attribuer à une augmentation de ductilité du revêtement lors de l'ajout de Ni

A 1100°C, le comportement du revêtement associant le fer et le nickel est encore très bon puisque l'essai a pu être mené sur plus de 2500 cycles. Après une période d'incubation de 1500 cycles au cours de laquelle le cyclage thermique n'a aucune influence sur les cinétiques d'oxydation (prises de masse comparable aux essais isothermes), la prise de masse évolue de manière presque exponentielle (Figure IV-5). Le revêtement a résisté encore 1000 cycles avant d'atteindre la limite fixée à environ 8 mg.cm⁻². Après ces 2500 h d'exposition le revêtement est encore visible sous la couche d'oxydes (Figure IV-5).

Par contre, dès les premiers cycles, les prises de masse sont relativement plus élevées pour les échantillons siliciurés et boro-siliciurés. Ces prises de masse sont d'ailleurs bien supérieures à ce qui est attendu d'un revêtement silice formeur. Néanmoins les revêtements siliciurés et boro-siliciurés atteignent la limite fixée respectivement après 308 et 1095 cycles. On rappellera ici qu'un revêtement (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ de 50 µm d'épaisseur ne dépasse pas 80 cycles.

Ce qui différencie les revêtements siliciurés et boro-siliciurés, c'est essentiellement la formation de borures présents jusqu'à 60 µm sous la couche d'oxyde lors des expositions à haute température. Nous noterons qu'au cours de nos investigations visant à établir l'effet du bore au cours de ces essais d'oxydation, ce dernier n'a jamais été identifié de manière claire dans les produits d'oxydation. Les analyses menées à Rouen par B. Lefez à l'aide de techniques très sensibles de spectroscopie infrarouge ont permis d'observer que du bore était présent mais dans des quantités très faibles qui laissent supposées que les produits d'oxydation sont peu affectés par la présence de bore, et qu'en aucun cas un boro-silicate ne

se forme à la surface des échantillons revêtus. Par contre, sa présence doit affecter la vitesse à laquelle se cicatrise la couche d'oxydes lorsqu'une fissure est formée et qu'elle rencontre un borure MB_2 lors de sa propagation.

Les essais menés sur ces revêtements à 1200°C en condition isotherme ont permis de trancher une fois de plus sur l'intérêt des modifications réalisées. En effet, il a pu être observé que, malgré une quantité faible de Ni dans les revêtements $(\text{Ti},\text{Fe},\text{Cr})_7\text{Si}_6$, ce dernier a un effet négatif. D'une part nous avons observé que ces quelques pourcents avaient pour conséquence d'augmenter les distances de diffusion du silicium lors du dépôt. D'autre part, bien que les teneurs initiales en Ni soient faibles, l'oxydation préférentielle des éléments ayant plus d'affinité que le nickel pour l'oxygène conduit à un enrichissement local en nickel qui est préjudiciable sur le long terme puisque il mène à un abaissement des températures de fusion. En conséquence, les phénomènes de transport impliqués dans l'interdiffusion élémentaire entre substrat et revêtement sont exacerbés.

A l'inverse les revêtements siliciurés ou boro-siliciurés se comportent globalement de la même manière à 1200°C . Les produits d'oxydation sont identiques et le nombre de fissures formées est plus faible qu'à 1100°C . Une nouvelle fois le bore n'a pas été observé dans les produits d'oxydation comme le démontre l'image X du bore (Figure IV-12) réalisée sur la section transverse de l'échantillon borosiliciuré après 100 h d'oxydation à 1200°C . Le bore est exclusivement présent au sein de borures de titane et de niobium [14]. L'interdiffusion moindre observée pour ce dernier échantillon pourrait être liée à la formation de cette couche de borures qui, bien que discontinue, pourrait atténuer la diffusion des espèces et notamment du silicium vers le substrat.

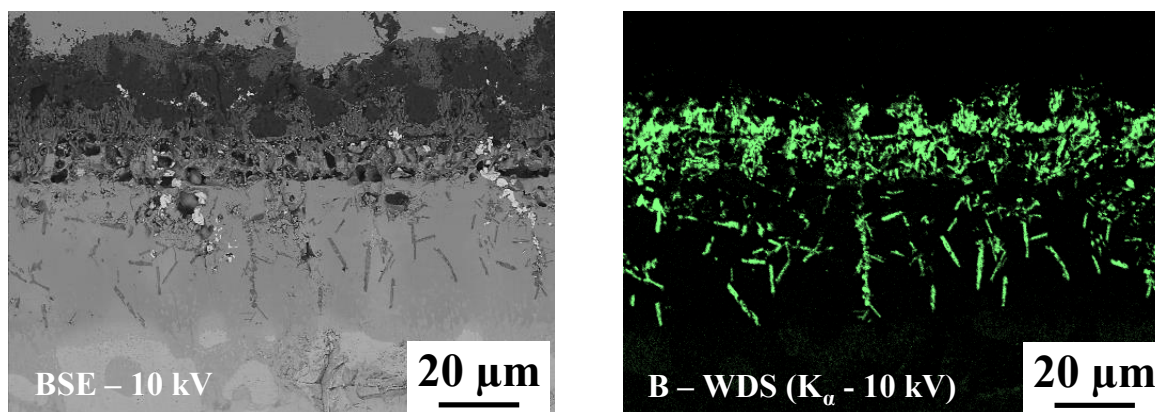


Figure IV-12 : Image BSE et cartographie de répartition X de la coupe transverse de l'échantillon boro-siliciuré après 100 h d'oxydation à 1200°C sous air

3) Stabilité structurale du système substrat-revêtement

La dernière série d'essais à très haute température et sur les temps d'exposition longs s'est focalisée sur les revêtements boro-silicurés.

Nous avons pu vérifier que l'interdiffusion est faible entre le composite et le revêtement à 1200°C sur 500 h. Par contre la vitesse d'oxydation du revêtement reste assez élevée. Aucun effet notable de la vapeur d'eau n'a été observé à cette température confirmant les résultats de l'étude menée sur les phases pures (Ti,Fe,Cr)₇Si₆ dans des atmosphères similaires au cours de mon stage de Master 2. Cela peut sembler *a priori* surprenant étant donné le comportement de la silice en présence de vapeur d'eau à ces températures [23]. Toutefois, comme les couches d'oxydes sont constituées superficiellement des oxydes TiO₂ et TiCr₂O₅, la faiblesse de la silice liée à sa vaporisation ne se manifeste pas car elle n'est jamais en contact direct avec l'atmosphère humide. De plus, la formation de solution solide Cr₂O₃-Fe₂O₃ permet également de diminuer l'activité du chrome dans la chromine et par conséquent sa volatilisation en CrO(OH)₂ [4].

A 1300°C, la microstructure des alliages revêtus évolue beaucoup plus rapidement qu'à 1200°C. Des essais en atmosphère oxydante et sous argon ont été menés pour évaluer l'interdiffusion de manière indépendante de l'oxydation. Il s'avère que la partie externe des revêtements ne possède pas moins de silicium à l'issue de l'essai d'oxydation que sous argon. Ceci montre que le phénomène le plus critique à cette température est bien l'interdiffusion. Celle-ci mène à différentes transformations de phases qu'il conviendra d'étudier plus en détail par la suite. Ces transformations peuvent être associées à des variations de volume, et générer ainsi des contraintes mécaniques localisées, et ce sans sollicitations thermiques. Aussi, il est envisageable que le couplage de ce phénomène avec des processus diffusionnels (du silicium notamment) soit lié à la formation des nombreux pores, d'une part dans la zone superficielle du revêtement, et d'autre part à l'interface fracturée entre revêtement et substrat (cellules fracturées visibles en Figure IV-9).

En résumé ces essais ont montré qu'il est nécessaire d'augmenter la stabilité thermique (la réfractarité) pour diminuer l'interdiffusion entre substrat et revêtement. Un certain nombre d'essais, non rapportés ici, ont été réalisés dans ce travail afin d'identifier des phases pouvant jouer le rôle de barrière de diffusion. Les voies d'amélioration tentées ont consisté à élaborer

une phase très réfractaire à la surface du matériau avant l'élaboration du revêtement protecteur. Les essais se sont portés sur l'élaboration d'une couche de borures de niobium (NbB_2 : $T_f=2964^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ [24]) ou d'aluminures de niobium (NbAl_3 : $T_f=1680^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ [25]) déposées par pack cémentation préalablement au dépôt visant à former le revêtement $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$. Si la faisabilité a pu être montrée, aucun effet vis à vis de la stabilité thermique à 1300°C n'a pu être déterminé. Une autre voie a consisté à réaliser un traitement thermique à haute température en vue de développer une phase Nb_5Si_3 très réfractaire en surface préalablement au dépôt du revêtement $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$. Là encore le gain à 1300°C demeure faible et les propriétés en cyclage thermique à 1100°C sont alors très insuffisantes.

4) Interaction avec les CMAS

Ces essais visaient à évaluer la compatibilité des revêtements de type $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$ avec les mélanges silicatés de type CMAS. En effet, dans la mesure où les produits d'oxydation se développant à la surface des revêtements contiennent majoritairement de la silice, leur dissolution dans une matrice silicatée liquide est attendue : c'est globalement ce qui a été observé. Toutefois, le mélange de CMAS mouille particulièrement bien la surface de l'échantillon à 1250°C et 1300°C de sorte que la couche vitreuse de surface, sans pouvoir conclure qu'elle limite l'oxydation, n'accentue pas la vitesse de dégradation du revêtement. Les couches d'oxydes apparaissent totalement dissoutes à l'exception de la chromine qui semble ségréger à l'interface revêtement/couche de corrosion. Aucune pénétration du CMAS à travers le revêtement n'a été observée. Ici encore, d'autres essais restent à mener, notamment pour élucider les équilibres entre phases impliquant les oxydes présents dans la couche superficielle. La formation de larges cristaux de cristobalite n'est généralement pas observée dans ce type d'environnement.

Conclusions

Les ajouts de nickel au dépôt de fer apportent un bénéfice très net à 815°C et à 1100°C mais deviennent préjudiciables dès 1200°C . Les essais visant à améliorer le comportement des revêtements $(\text{Ti},\text{Fe},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ ont finalement montré que seul le traitement de boro-siliciuration permettait d'atteindre l'objectif de 1000 cycles en conditions cycliques à 1100°C et de maintenir une résistance à l'oxydation élevée à haute température (1200 et 1300°C). Ce choix de revêtement s'appuie sur de nombreux résultats obtenus dans des conditions variées (de 815°C à 1300°C , en condition isotherme et cyclique) qui sont comme on a pu le montrer

absolument nécessaires en vue d'obtenir une idée aussi complète que possible du potentiel des revêtements élaborés.

Le revêtement choisi peut être obtenu en réalisant deux dépôts successifs : un dépôt menant à la formation d'un revêtement de type $(\text{Ti},\text{Fe},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ suivi d'un dépôt de boro-siliciuration visant à former des borures de titane et de niobium en extrême surface et le disiliciure FeSi_2 .

Dans l'application turbine, ce revêtement est destiné à protéger l'alliage contre l'oxydation/corrosion mais aussi à assurer le rôle de couche de liaison en vue d'accueillir une barrière thermique. Des barrières à base de zircone yttrée et de zirconate de gadolinium ont été élaborées (par EBPVD) à la surface des présents revêtements $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$ puis testées en oxydation cyclique par nos collègues R. Braun et A. Lange du DLR (Cologne) au cours du projet HYSOP. Il a été démontré à travers des essais d'oxydation cycliques de plus de 1000 cycles à 1100°C et 500 cycles à 1200°C (cycles d'une heure) que l'oxyde formé à la surface des revêtements TiFeB est tout à fait compatible avec l'accroche durable de la barrière thermique (Figure IV-13).

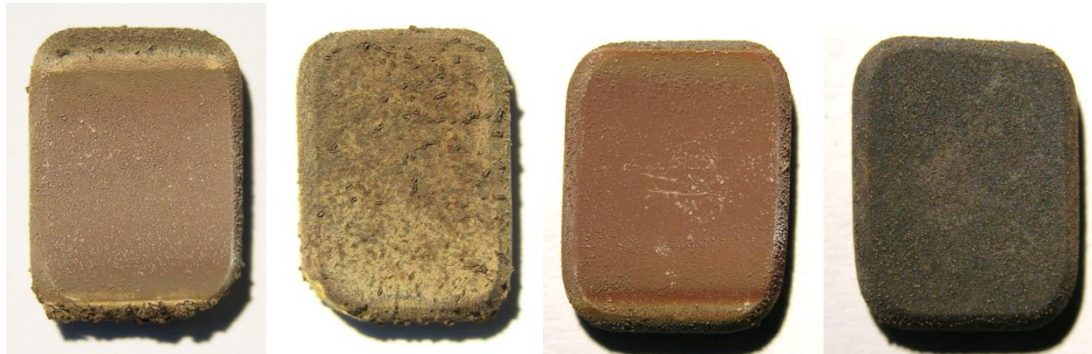


Figure IV-13 : Composites $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ revêtus avec le revêtement $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$, puis recouverts sur une face de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ après oxydation cyclique à l'air : 1000 cycles d'1 h à 1100°C (à gauche) et 500 cycles d'1 h à 1200°C (à droite)

Ainsi, le revêtement $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$ proposé apporte une protection efficace aux alliages à base de niobium sur le domaine $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$. Il devient limité par l'interdiffusion entre substrat et revêtement dès lors que les températures excèdent 1250°C et il reste sensible à la fissuration à basse température.

Références bibliographiques

- [1] Zamoum, F. (2008). Nouveaux matériaux à base de Niobium et de Molybdène pour turbines aéronautiques: relations de phases et oxydation; élaboration de nouveaux revêtements (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- [2] Knittel, S. (2011). Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d'alliages composites à base de niobium et de siliciures de type M₇Si₆ et M₈Si₇ envisagés comme revêtements protecteurs (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- [3] Knittel, S., Mathieu, S., Portebois, L., Drawin, S., & Vilasi, M. (2013). Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 235, 401-406.
- [4] Portebois, L., Mathieu, S., Knittel, S., Aranda, L., & Vilasi, M. (2013). Protective Coatings for Niobium Alloys: Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of (TiXCr)₇Si₆ with X= Fe, Co and Ni. *Oxidation of metals*, 80(3-4), 243-255.
- [5] Kurokawa, K., & Yamauchi, A. (2007). Classification of oxidation behavior of disilicides. *Solid State Phenomena*, 127, 227-232.
- [6] Atkinson, A. (1982). A theoretical analysis of the oxidation of Fe-Si alloys. *Corrosion Science*, 22(2), 87-102.
- [7] Chaïa, N. (2013) Mise au point de revêtements protecteurs pour le gainage du combustible en alliage de vanadium V-4Cr-4Ti destiné aux RNR-Na (Doctoral dissertation, Université de Lorraine)
- [8] Cockeram, B. V., Rapp, R. A. (1995). The kinetics of multilayered titanium-silicide coatings grown by the pack cementation method. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26(4), 777-791.
- [9] Cockeram, B. V., Rapp, R. A. (1995). Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method. *Surface and Coatings Technology*, 76, 20-27.
- [10] Kurokawa, K., Yamauchi, A., & Matsushita, S. (2005). Improvement of oxidation resistance of NbSi₂ by addition of boron. In *Materials Science Forum* (Vol. 502, pp. 243-248). Trans Tech Publications Inc.
- [11] Raghavan, V. (2004). Cr-Fe-Si (Chromium-Iron-Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(6), 545-546.
- [12] Drouin, D., Couture, A. R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., & Gauvin, R. (2007). CASINO V2. 42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning*, 29(3), 92-101.
- [13] Demers, H., Poirier-Demers, N., Couture, A. R., Joly, D., Guilmain, M., de Jonge, N., & Drouin, D. (2011). Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software. *Scanning*, 33(3), 135-146.
- [14] Portebois, L., Mathieu, S., Bouizi, Y., Vilasi, M., & Mathieu, S. (2014). Effect of boron addition on the oxidation resistance of silicide protective coatings: A focus on boron location in as-coated and oxidised coated niobium alloys. *Surface and Coatings Technology*.
- [15] Wu, J., Wang, W., & Zhou, C. (2014). Microstructure and oxidation resistance of Mo-Si-B coating on Nb based in situ composites. *Corrosion Science*.
- [16] Majumdar, S., Sengupta, P., Kale, G. B., & Sharma, I. G. (2006). Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum. *Surface and Coatings Technology*, 200(12), 3713-3718.

- [17] Guo, X. P., Zhao, L. X., Guan, P., & Kusabiraki, K. (2007, October). Oxidation behavior and pack siliconized oxidation-resistant coatings of an Nb-based ultrahigh temperature alloy. In *Materials Science Forum* (Vol. 561, pp. 371-374).
- [18] Wang, W., Yuan, B., & Zhou, C. (2014). Formation and oxidation resistance of germanium modified silicide coating on Nb based in situ composites. *Corrosion Science*, 80, 164-168.
- [19] Wang, W., Zhang, B., & Zhou, C. (2014). Formation and oxidation resistance of Hf and Al modified silicide coating on Nb-Si based alloy. *Corrosion Science*.
- [20] Zhang, P., & Guo, X. (2013). Effect of Al content on the structure and oxidation resistance of Y and Al modified silicide coatings prepared on Nb-Ti-Si based alloy. *Corrosion Science*, 71, 10-19.
- [21] Zhang, P., & Guo, X. (2011). A comparative study of two kinds of Y and Al modified silicide coatings on an Nb-Ti-Si based alloy prepared by pack cementation technique. *Corrosion Science*, 53(12), 4291-4299.
- [22] Halletmans, B., Wollants, P., & Roos, J. R. (1994). Thermodynamic reassessment and calculation of the Fe-B phase diagram. *Zeitschrift für Metallkunde*, 85(10), 676-682.
- [23] Opila, E. J. (2003). Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8), 1238-1248.
- [24] Nakama, Y., Ohtani, H., & Hasebe, M. (2009). Thermodynamic analysis of the Nb-Ti-B ternary phase diagram. *Materials transactions*, 50(5), 984-993.
- [25] Shechtman, D., & Jacobson, L. A. (1975). Deformation modes in NbAl_3 . *Metallurgical Transactions A*, 6(7), 1325-1328.

Chapitre V : Vers de nouvelles compositions de revêtements pour protéger les alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃

Nous avons montré au chapitre précédent quelles sont les performances des revêtements contenant les siliciures complexes M₇Si₆ ainsi que leurs principales limitations. Malgré les optimisations réalisées, les plus efficaces d'entre eux subissent des dégradations accélérées lors de leur exposition à l'air à 815°C et présentent une trop faible stabilité thermique (interdiffusion rapide entre les éléments constitutifs du substrat et du revêtement) lorsque les températures d'essais excèdent 1200°C-1250°C. Plusieurs voies ont été suivies pour tenter de remédier à ces deux faiblesses et obtenir *in fine* des revêtements résistants sur la gamme de température 800°C -1400°C.

Nous mentionnerons que des essais visant à élaborer des revêtements très réfractaires à base de NbAl₃ et de RuAl sur les substrats Nb-Si ont été initiés. Si les premiers sont aisément réalisables, l'élaboration des seconds est particulièrement laborieuse. Il s'est avéré en effet très difficile de déposer convenablement le ruthénium que ce soit par des méthodes de dépôts physiques ou chimiques. Dans tous les cas, le comportement en oxydation des dépôts réalisés s'est révélé inapproprié pour l'application visée. Le développement de ce type de revêtements n'a pas été poursuivi et les résultats ne seront pas exposés dans ce manuscrit.

S'appuyant sur les données de la littérature et sur des résultats obtenus au laboratoire concernant les siliciures réfractaires, une autre voie a été suivie. Elle a consisté à élaborer des revêtements silico formeurs de composition type MSi₂ dont la susceptibilité au phénomène de peste est limitée.

Une justification de ce choix sera donnée dans la première partie de ce chapitre où la démarche suivie pour élaborer ces revêtements ainsi que les microstructures obtenues seront également exposées. La deuxième partie aura pour but de déterminer les performances en oxydation des échantillons ainsi revêtus, sur la gamme de température 815°C – 1400°C, en conditions isothermes et cycliques. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux résultats obtenus lors de l'optimisation de ces mêmes revêtements.

I) Elaboration des nouveaux revêtements silico-formeurs

Avant de présenter les conditions de dépôt et les microstructures des échantillons revêtus, quelques explications sont données pour justifier le choix de la composition des revêtements.

1) Motivations

Nous avons évoqué au chapitre I que le di-siliciure de niobium NbSi₂ possède des caractéristiques physicochimiques le rendant compatible avec des applications en tant que revêtement protecteur à haute température pour alliage Nb_{ss}-Nb₅Si₃. Parmi elles, son coefficient de dilatation légèrement supérieur à celui du substrat (respectivement $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1] et $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2]) assure sa mise en compression lors de sollicitations cycliques ; son point de fusion de 1930°C [1], supérieur de 500°C en moyenne à celui des phases (TiXCr)₇Si₆, semble idéal pour augmenter la stabilité thermique des systèmes revêtus ; sa structure C40 (hexagonal *P6₂22*) lui confère une certaine ductilité à température ambiante [3] et une résistance élevée au fluage à haute température [4]. D'autre part, sa teneur importante en silicium lui donne un rôle de « réservoir de silicium » potentiel au cours des processus d'oxydation.

Toutefois, des limitations liées aux propriétés en oxydation de cet intermétallique l'excluent de toutes applications. En effet, les produits d'oxydation développés dès les basses températures consistent en un mélange intime SiO₂-Nb₂O₅ qui ne permet pas de limiter significativement la diffusion des espèces gazeuses. Les cinétiques d'oxydation associées sont de fait linéaires quelle que soit la température. De plus, cette phase fait partie de la liste des siliciures de métaux réfractaires sensibles au phénomène de peste aux températures intermédiaires ($\approx 800^\circ\text{C}$).

Cependant, Semenov [5] a démontré que quelques % at. de titane substituant le niobium conduisent à une forte augmentation de la tenue à l'oxydation en permettant notamment le développement d'une couche d'oxydes cette fois protectrice, ne contenant plus d'oxydes de niobium et moins sujette à des phénomènes d'écaillage lors de sollicitations thermomécaniques. Cette voie semble particulièrement intéressante puisque le titane est déjà présent à hauteur de 23 % at. dans l'alliage Nb-Si étudié, mais aussi au regard des résultats récents de Chaia [6]. Ce dernier a en effet vérifié que les siliciures de type TiSi₂ peuvent être obtenus par pack-cémentation et qu'ils ne sont pas sensibles au phénomène de peste. Ainsi

dans ce travail nous nous sommes attachés à élaborer des revêtements contenant majoritairement la solution solide (Nb,Ti)Si₂ par pack-cémentation.

2) Conditions de dépôt par pack-cémentation

Nous rappellerons que dans cette technique, la croissance des revêtements se fait par diffusion à l'état solide. La force motrice est le gradient de potentiel chimique (et par conséquent d'activité) créé entre le substrat et l'alliage donneur pour l'élément ou les éléments à déposer.

a) Les alliages donneurs

L'objectif étant d'enrichir superficiellement le substrat en titane et en silicium et de limiter la présence de niobium, nous nous sommes orientés vers des alliages donneurs à base de titane et de silicium. La Figure V-1 présente le diagramme de phases de ce système [7]. Cinq composés intermétalliques y sont présents : Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi et TiSi₂.

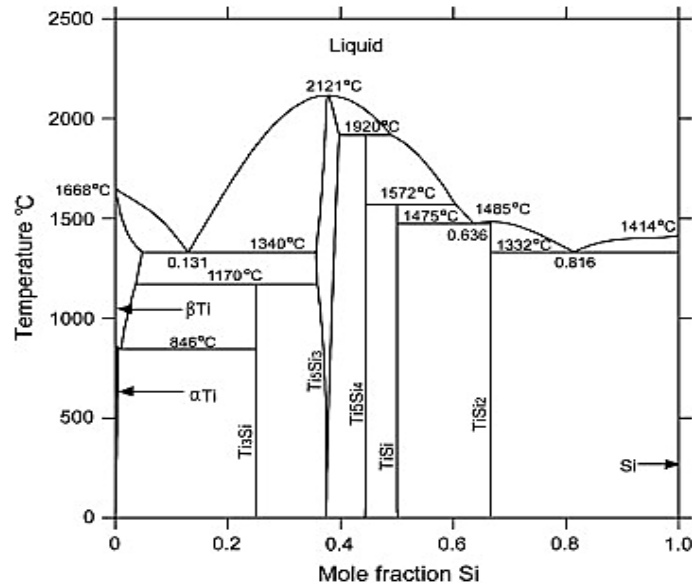


Figure V-1 : Diagramme d'équilibres de phases du système Ti-Si modélisé par Seifert *et al.* [7]

Ce diagramme étant modélisé, les activités en Ti et Si des mélanges sont disponibles. Elles ont été extraites de ThermoCalc [8] et sont tracées en fonction de la composition en silicium dans la Figure V-2 pour une température de 1200°C. Notons qu'au-delà de 1170°C, le composé Ti₃Si subit une transformation péritectique pour former une solution solide βTi et Ti₅Si₃. Il n'apparaît donc pas sur la Figure V-2. L'activité en silicium dans le composé NbSi₂ [9] est également indiquée en traits pointillés sur cette figure.

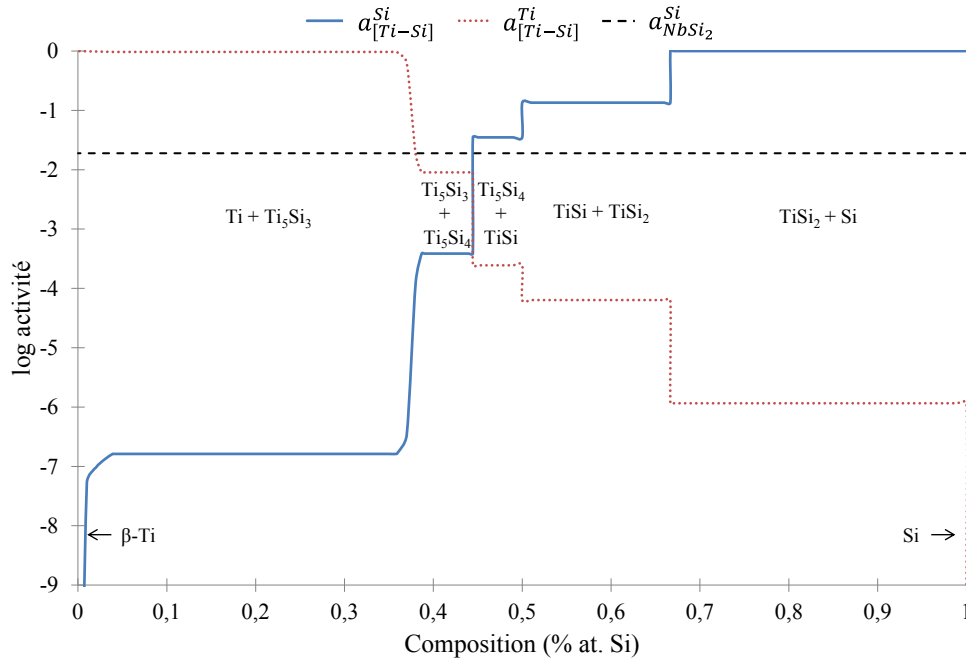
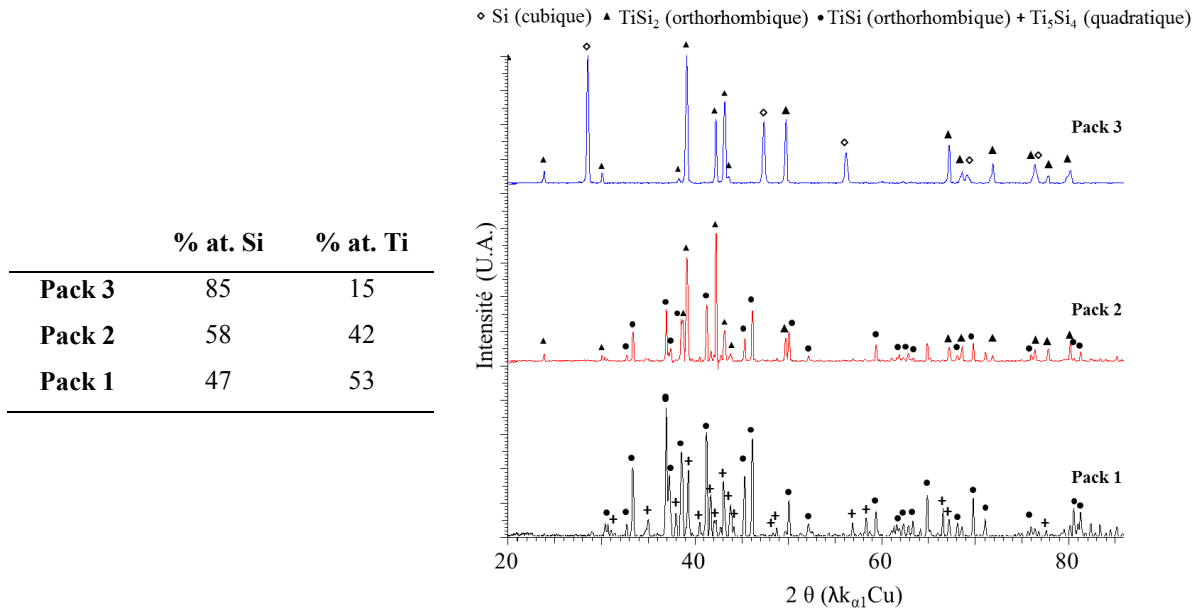


Figure V-2 : Activités élémentaires au sein du diagramme d'équilibre binaire Ti-Si et activité du silicium dans NbSi₂ (en traits pointillés) calculées à 1200°C à partir de [7] et [9] à l'aide du logiciel ThermoCalc

Cette représentation permet d'identifier immédiatement les mélanges de phases qui possèdent une activité en silicium supérieure à celle du silicium dans NbSi₂ et donc une quantité en silicium suffisante pour former cette phase à la surface des alliages Nb-Si. Il s'agit des mélanges Ti₅Si₄ + TiSi, TiSi + TiSi₂, TiSi₂ + Si. Ce sont les trois alliages donneurs qui seront utilisés dans ce travail. Ils doivent nous permettre, si le co-dépôt est possible, de faire varier la teneur en titane dans ces revêtements et donc éventuellement de modifier le comportement en oxydation de ce type de revêtement.

Ces alliages donneurs ont été élaborés par fusion à l'arc de titane et de silicium purs de façon à obtenir des mélanges de phases contenant environ 50 % m. de chacune des phases, les compositions chimiques étant précisées dans le Tableau V-1. Après fusion, les composés sont broyés et traités thermiquement 5 jours à 1200°C sous vide secondaire ($\approx 10^{-7}$ mbar) afin d'assurer l'homogénéité chimique des poudres. A l'issue de la séquence d'élaboration les diffractogrammes de rayons X confirment l'obtention des mélanges désirés (Tableau V-1).

Tableau V-1 : Composition chimique des alliages donneurs Ti_xSi_y et diffractogrammes de rayons X sur poudres obtenus après 5 jours de traitement thermique à 1200°C sous vide secondaire



b) L'agent activant

Les chlorures ont été utilisés comme agent activant dans ce travail pour deux raisons :

- leur sublimation est complète aux températures de travail (1200°C). Elle conduit à la formation d'une quantité importante d'espèces gazeuses,
- ils forment aisément de nombreux chlorures métalliques volatils de stabilités voisines comme le montre les valeurs des enthalpies de formation des chlorures de titane et de silicium gazeux à 1200°C (Tableau V-2). Ils sont ainsi appropriés aux co-dépôts.

Tableau V-2 : Enthalpies libres de formation (kJ.mol⁻¹) à 1200°C calculées à l'aide du logiciel HSC, par rapport à une mole de dichlore

	SiCl ₂ (g)	SiCl ₃ (g)	SiCl ₄ (g)	TiCl ₂ (g)	TiCl ₃ (g)	TiCl ₄ (g)
Δ_fG⁰	-216,4	-188,0	-235,4	-270,7	-314,7	-292,5

Compte tenu de la teneur en titane élevée dans le substrat à revêtir (23 % at.), il aurait été également envisageable de réaliser des siliciurations uniquement à partir de silicium pur pour former (Nb,Ti)Si₂. Cependant, au vu des valeurs très négatives des enthalpies libres de formation des chlorures de titane présentées dans le Tableau V-2, les espèces TiCl_x (g) peuvent se former au cours du dépôt et conduire à diminuer la teneur en titane dans la partie externe du revêtement. De plus, cette situation peut altérer la qualité du revêtement comme c'était le cas des dépôts de silicium réalisés par Chaia [6] sur des substrats de vanadium, ce

dernier étant lui aussi particulièrement apte à former des chlorures volatils. Ainsi, nous n'envisagerons pas de siliciuration avec Si pur dans le cadre de ce travail.

c) Composition des packs

La silice SiO₂ a été utilisée comme diluant inerte permettant d'éviter le frittage du ciment sur la pièce à revêtir. Le Tableau V-3 rassemble les compositions finales des packs utilisés pour réaliser les dépôts.




Tableau V-3 : Composition des packs utilisés pour réaliser les co-dépôts Ti-Si

Pack 1	Pack 2	Pack 3
Ti ₅ Si ₄ + TiSi + SiO ₂ (+ CrCl ₃)	TiSi + TiSi ₂ + SiO ₂ (+ CrCl ₃)	TiSi ₂ + Si + SiO ₂ (+ CrCl ₃)
(20 : 20 : 60) % m	(20 : 20 : 60) % m	(20 : 20 : 60) % m

3) Caractérisation des revêtements

Le Tableau V-4 présente les macrographies des échantillons après dépôts ainsi que les prises de masse correspondantes (valeurs moyennes calculées sur une quinzaine de dépôts par pack). Le lecteur prêtera attention aux durées de cémentation indiquées dans ce tableau.

Tableau V-4 : Aspect macroscopique des échantillons revêtus à 1200°C avec les 3 packs définis au Tableau VI-3 et prises de masse associées.

Pack 1 - 9 h	Pack 2 - 9h	Pack 3 - 2 h 30
		
1 cm	1 cm	1 cm
$\frac{\Delta m}{S} = + 7,7 \text{ mg.cm}^{-2}$	$\frac{\Delta m}{S} = + 9,8 \text{ mg.cm}^{-2}$	$\frac{\Delta m}{S} = + 15,5 \text{ mg.cm}^{-2}$

Les revêtements élaborés présentent une surface très lisse exempte de défauts (décollements, cloques, écaillage). Les prises de masse associées aux revêtements réalisés à partir des packs 1 et 2 pour une même durée de 9 h sont respectivement + 7,7 et + 9,8 mg.cm⁻². En revanche, une forte augmentation de la prise de masse est mesurée lorsque le pack 3 d'activité en silicium maximale est utilisé. La prise de masse indiquée est celle obtenue après un dépôt de seulement 2 h 30.

Les coupes transverses de ces revêtements sont présentées à la Figure V-3. Pour chaque revêtement, une alternance de plusieurs strates (de 4 à 5) d'épaisseurs variables (notées

« zones » et délimitées par des pointillés blancs sur la Figure V-3) est observée. La microstructure initiale du composite est encore visible, sauf dans la zone la plus externe (zone I). Cette observation montre que les éléments du substrat ne se déplacent que très peu au cours du dépôt et donc que la croissance des revêtements s'effectue majoritairement par diffusion des espèces du ciment vers le cœur du matériau.

Dans les trois cas, les revêtements sont parfaitement compacts et denses. L'adhérence des dépôts à la surface du substrat est très bonne et aucune fissure n'est observée. En accord avec les prises de masses mesurées (Tableau V-4), les épaisseurs moyennes des revêtements croissent du pack 1 à 3.

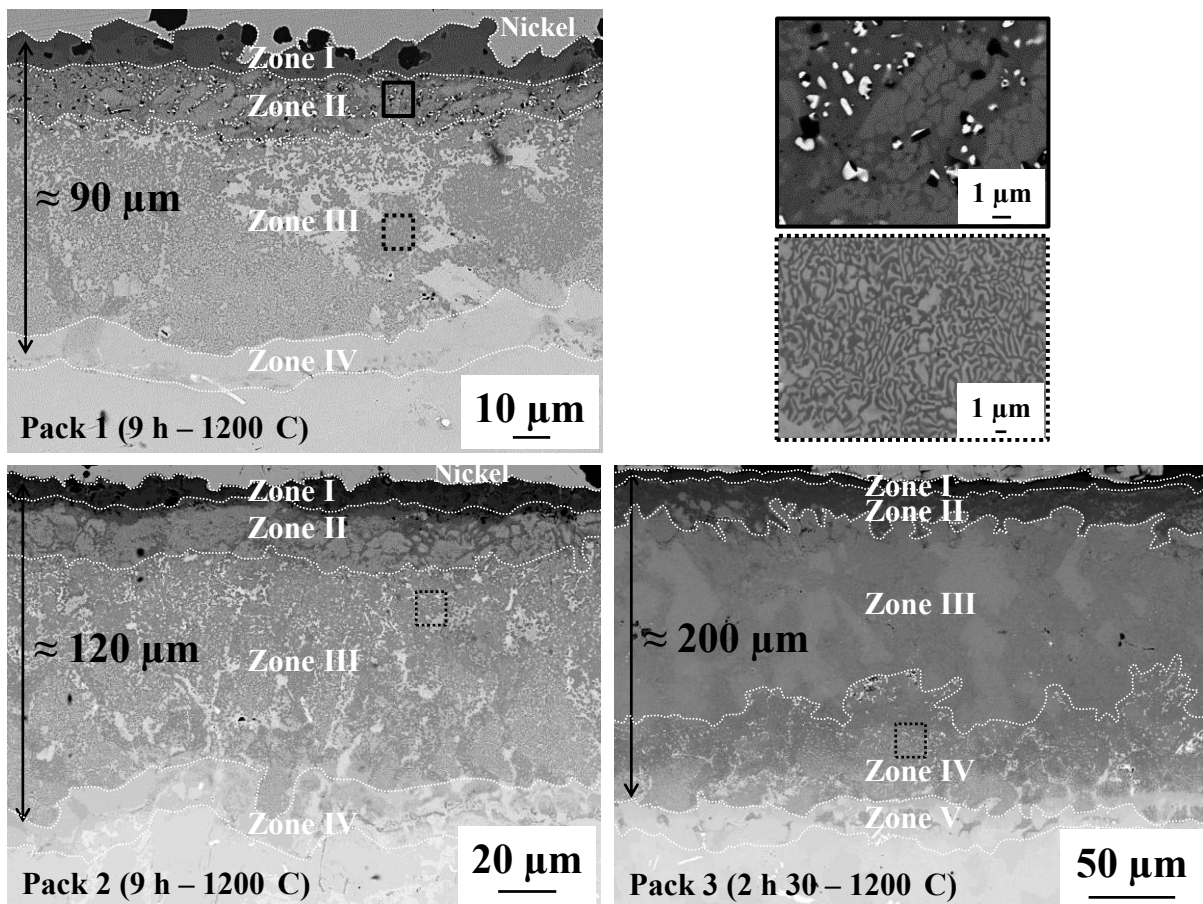


Figure V-3 : Vues en coupe des systèmes revêtus à 1200°C à partir des packs 1,2 et 3 (MEB-BSE 15 kV)

Nous mentionnerons que la quasi-totalité des zones définies sur les clichés sont polyphasées et hétérogènes comme le démontrent les images à forts grossissements. De plus, certaines microstructures sont très fines (phases $\ll 1 \mu\text{m}$), ne facilitant pas l'analyse quantitative de la composition des phases en présence. A l'image de ce qui a été fait dans le chapitre précédent sont présentés les résultats des analyses ponctuelles par EDS (Tableau V-5) en donnant un domaine de composition plutôt que des valeurs définies. D'un point de vue expérimental, les

analyses ont été toujours conduites sur des phases homogènes et de taille suffisante ($> 1 \mu\text{m}^3$) pour espérer effectuer un dosage quantitatif. Le nom des phases donné entre parenthèses a été affecté en croisant ces analyses avec les résultats de caractérisation par diffraction des rayons X.

Tableau V-5 : Composition (MEB-EDS avec standards en % at.) des phases présentes dans les différentes zones de la Figure V-3, entre parenthèse la structure du composé formé et l'épaisseur correspondante

	Pack 1	Pack 2	Pack 3
Zone I	[0 -1] Nb [49-50] Ti [0-1] Cr [49-50] Si (TiSi) + SiO ₂ (diluant piégé) e ≈ 10 μm	[0 -1] Nb [32-33] Ti [0-1] Cr [65-66] Si (TiSi₂) SiO ₂ (diluant piégé) e ≈ 10 μm	[2-3] Nb [26-27]Ti [2-4] Cr [65-66] Si (TiSi₂) e ≈ 8 μm
Zone II	[24-26] Nb [8-10] Ti [65-66] Si (NbSi₂) [16-17] Nb [18-19] Ti [65-66] Si (TiSi₂) Oxydes internes e ≈ 15 μm	[22-24] Nb [10-12] Ti [65-66] Si (NbSi₂) [8-10] Nb [21-23] Ti [65-66] Si (TiSi₂) e ≈ 20 μm	[22-24] Nb [10-12] Ti [65-66] Si (NbSi₂) [8-12] Nb [18-21] Ti [1-2] Cr [65-66] Si (TiSi₂) e ≈ 20 μm
Zone III	[25-33] Nb [15-21] Ti [2-6] Hf [2-7] Cr [43-45] Si [0-1] Al (Ti₅Si₄) [19-26] Nb [6-12] Ti [0-1] Hf [63-65] Si (NbSi₂) e ≈ 50 μm	[25-33] Nb [15-21] Ti [2-6] Hf [2-7] Cr [43-45] Si [0-1] Al (Ti₅Si₄) [19-26] Nb [6-12] Ti [0-1] Hf [63-65] Si (NbSi₂) e ≈ 80 μm	[18-23] Nb [8-13] Ti [0-2] Hf [0-2] Cr [65-66] Si (NbSi₂) e ≈ 115 μm
Zone IV	[25-33] Nb [15-21] Ti [2-6] Hf [2-7] Cr [43-45] Si [0-1] Al (Ti₅Si₄) [47-49] Nb [18-20] Ti [0-2] Hf [5-7] Cr [3-6] Si [20-23] Al (Nb₃Al) e ≈ 15 μm	[25-33] Nb [15-21] Ti [2-6] Hf [2-7] Cr [43-45] Si [0-1] Al (Ti₅Si₄) [47-49] Nb [18-20] Ti [0-2] Hf [5-7] Cr [3-6] Si [20-23] Al (Nb₃Al) e ≈ 15 μm	[26-33] Nb [15-21] Ti [2-6] Hf [2-7] Cr [43-45] Si [0-1] Al (Ti₅Si₄) [23-27] Nb [6-9] Ti [1-2] Hf [65-65] Si (NbSi₂) e ≈ 45 μm
Zone V	/	/	[25-33] Nb [15-21] Ti [2-6] Hf [2-7] Cr [43-45] Si [0-1] Al (Ti₅Si₄) [47-49] Nb [18-20] Ti [0-2] Hf [5-7] Cr [3-6] Si [20-23] Al (Nb₃Al) e ≈ 20 μm

Une description détaillée du revêtement obtenu avec le **pack 1** est proposée ci-dessous :

Zone I : La composition de la couche externe du revêtement 1 correspond au siliciure TiSi et contient très peu de niobium (de l'ordre du pourcent). Les raies de diffraction de ce composé orthorhombique (*Pnma*) ont été identifiées sur le diffractogramme correspondant. Les paramètres de mailles expérimentaux sont identiques aux paramètres théoriques.

La cartographie X élémentaire du titane sur le revêtement développé à partir du pack 1 présentée dans la Figure V-4 montre clairement l'enrichissement superficiel en titane.

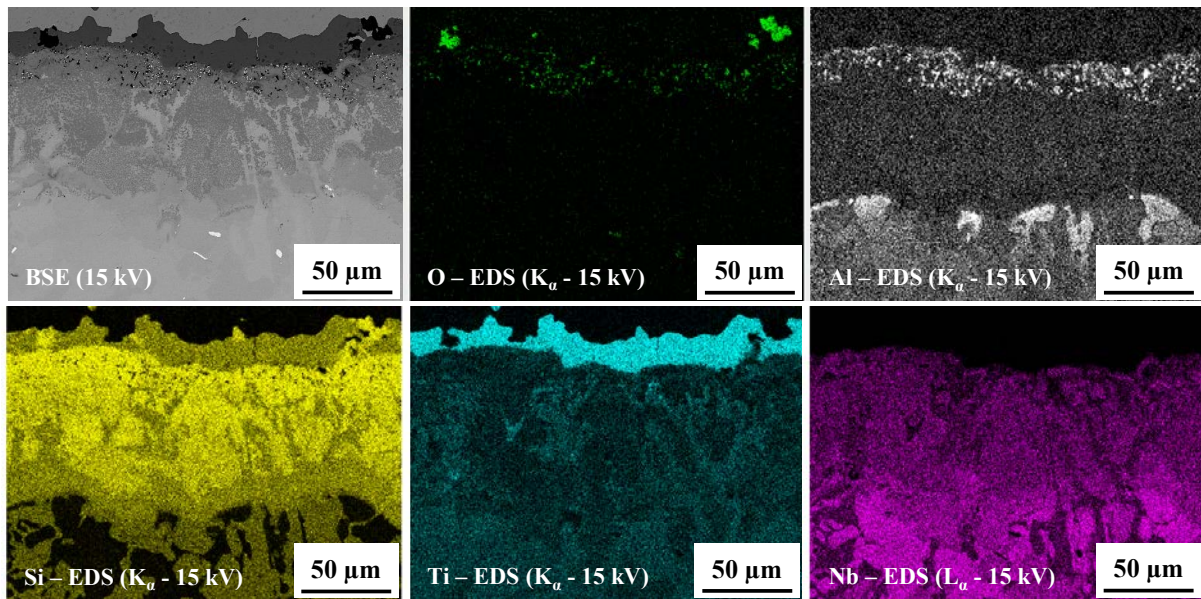


Figure V-4 : Cartographies X élémentaires du Ti, Al, Si, Nb et O (EDS – 15 kV) sur le revêtement développé à partir du pack 1

Zone II : La teneur en titane y apparaît plus faible au regard des images X. Le couplage entre les analyses EDS et la diffraction des rayons X a permis de montrer que la zone II est composée des siliciures NbSi₂ (hexagonal *P6₂22*) contenant 8 à 10 % at. de titane et de TiSi₂ (orthorhombique *Fddd*) contenant 16 à 17 at.% de niobium. Ces phases seront respectivement désignées (Nb,Ti)Si₂ et (Ti,Nb)Si₂ dans la suite de ce chapitre, et leurs compositions sont cohérentes avec le diagramme ternaire expérimental de Zhao *et al.* [10] déterminé à partir de couples de diffusion multiples à 1200°C.

En accord avec les compositions mesurées en EDS, les paramètres de maille expérimentaux de la phase (Nb,Ti)Si₂ se sont révélés inférieurs aux paramètres théoriques de NbSi₂ ($a_{\text{théo}}=4,7971 \text{ \AA}$ et $c_{\text{théo}}=6,5920 \text{ \AA}$ contre $a_{\text{exp}}=4,7771 \text{ \AA}$ et $c_{\text{exp}}=6,5865 \text{ \AA}$), et supérieurs aux paramètres théoriques de TiSi₂ pour (Ti,Nb)Si₂ ($a_{\text{théo}}=8,2671 \text{ \AA}$, $b_{\text{théo}}=4,8000 \text{ \AA}$ et $c_{\text{théo}}=8,5505 \text{ \AA}$ contre $a_{\text{exp}}=8,2780 \text{ \AA}$, $b_{\text{exp}}=4,8010 \text{ \AA}$ et $c_{\text{exp}}=8,5701 \text{ \AA}$).

L'image X de l'oxygène met en évidence la présence de fins oxydes au sein de cette zone II. Il s'agit ici d'oxydes d'aluminium et d'hafnium. Ces deux oxydes possédant les enthalpies libres de formation les plus faibles parmi les éléments présents, leur formation est aisée dès que l'environnement réactionnel contient des traces d'oxygène. La formation de ces oxydes s'est avérée reproductible pour tous les dépôts réalisés à partir du pack 1 (et uniquement avec le pack 1), mais l'origine de l'oxygène responsable de leur formation reste à approfondir.

Zone III : La troisième zone formée est une strate biphasée d'une épaisseur de l'ordre de 50 μm , composée d'une phase de structure type Ti_5Si_4 (quadratique $P4_12_12$) et à nouveau d'une phase de structure $(\text{Nb},\text{Ti})\text{Si}_2$. La composition de la phase $(\text{Nb},\text{Ti})\text{Si}_2$ s'est révélée être proche de celle formée dans la zone II puisque qu'elle contient de 6 à 12 at.% de titane (contre 10 à 12 % dans la zone II). La phase de stœchiométrie 5-4 présente une solubilité très importante en niobium puisqu'il y est présent à hauteur de 25 à 33 at.%. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de Zhao [10] qui mentionne que la solubilité maximale du niobium dans Ti_5Si_4 atteint 47 at.% à 1200°C. Cette dernière sera désignée comme $(\text{Ti},\text{Nb})_5\text{Si}_4$ dans la suite du manuscrit.

Zone IV : La quatrième et dernière zone se développe sur une quinzaine de micromètres. Elle est une nouvelle fois biphasée, composée majoritairement de la phase $(\text{Ti},\text{Nb})_5\text{Si}_4$ et de précipités riches en aluminium localisés à l'interface avec le substrat. Ces précipités sont bien visibles sur l'image X de l'aluminium de la Figure V-4. Cet enrichissement en aluminium traduit le fait que sa solubilité dans les différents siliciures du revêtement est très faible comme l'ont mentionné plusieurs auteurs [11] et [12]. Compte tenu de la composition des précipités présentée dans le Tableau V-5, la structure des phases formées doit être du type Nb_3Al (cubique $Pm-3n$) où une partie des atomes de niobium est substituée par du titane, de l'hafnium, du chrome et où une partie du silicium est remplacé par de l'aluminium pour former $(\text{Nb},\text{Ti},\text{Hf},\text{Cr})_3(\text{Al},\text{Si})$. Dans leurs travaux sur les équilibres entre phases au sein du diagramme ternaire Nb-Al-Si (jonction triple Nb-NbSi₂-NbAl₃), Zhao *et al* [11] ont estimé la solubilité du silicium dans Nb_3Al comme étant de l'ordre de 2 at.% à 1000°C, valeur en accord avec les 3 à 6 at.% mesurés à 1200°C dans ce travail.

La description du revêtement formé à partir du pack 1 en termes de nature cristallographique et de composition des phases formées est également valable pour celui développé à l'aide du **pack 2** à deux différences près :

- la nature de la zone I change de TiSi à TiSi₂,
- l'épaisseur de la zone III (Ti₅Si₄ + (Nb,Ti)Si₂) augmente d'une trentaine de micromètres pour un temps de dépôt équivalent,
- les oxydes internes ne sont plus observés dans la zone II du revêtement.

Les revêtements formés à partir **du pack 3** sont constitués des mêmes siliciures que ceux développés pour les packs 1 et 2. En revanche, pour des temps de dépôts plus courts, la diffusion est plus rapide suite au gradient de concentration imposé. La phase (Nb,Ti)Si₂ se développe sur une épaisseur supérieure à 100 μm et en formant une strate monphasée reflétant parfaitement la microstructure initiale du composite (zone III). Les rapports élémentaires initiaux sont d'ailleurs conservés dans cette couche, ce qui confirme que les éléments du substrat n'ont pas ou peu migré lors du dépôt.

En résumé, les revêtements présentent des phases semblables mais des microstructures différentes. Dans les revêtements formés à partir des packs 1 et 2, les phases (Nb,Ti)Si₂ et (Ti,Nb)Si₂ sont imbriquées à une échelle très fine. Pour le pack 3, une strate épaisse (100 μm) composée exclusivement du composé (Nb,Ti)Si₂ se développe. La faible solubilité de l'aluminium dans ces siliciures conduit à son accumulation au cours du dépôt à l'interface substrat-revêtement où il forme un composé de type Nb₃Al. A l'état de phase pure, cette phase présente un haut point de fusion (1960°C [13]) et des propriétés mécaniques élevées associées à sa structure A15 (en fluage haute température notamment [14]). Sa formation ne sera donc pas nécessairement néfaste à la résistance des systèmes revêtus.

Dans tous les cas l'enrichissement en titane est limité aux strates les plus externes. Le dépôt s'établit principalement par diffusion du silicium dans le composite. Les teneurs en titane variables des alliages donneurs ont principalement permis de modérer l'activité en silicium du pack, et donc de moduler le gradient d'activité en silicium, donc le flux de silicium qui s'établit entre ciment et substrat.

II) Performances en oxydation des revêtements

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, le comportement des revêtements doit être évalué sur une large plage de température allant de 800°C à 1400°C de façon à obtenir une vision complète et représentative du caractère protecteur des siliciures de métaux réfractaires. L'objectif étant d'obtenir des revêtements supportant les températures les plus hautes (augmenter la stabilité thermique en réduisant l'interdiffusion), des tests discriminants ont été menés à 1300°C et 1400°C. Ensuite, l'ensemble des revêtements a été caractérisé aux températures intermédiaires de 815°C et 1100°C.

1) Essais de 300 h sous air à 1300 °C







Le protocole de test utilisé hérite des nombreuses évaluations réalisées sur les phases M₇Si₆. Il s'agit de réaliser les essais d'oxydation à 1300°C sous air pendant 300 h en four tubulaire, sous flux de 2,5 L/h. Deux échantillons par type de revêtement sont testés. Cet essai vise à discriminer rapidement les revêtements potentiellement compatibles avec ces hautes températures d'emploi.

a) Observations macroscopiques

Le Tableau V-6 présente les macrographies des échantillons après essai ainsi que les prises de masse correspondantes. L'aspect des échantillons est similaire dans chacun des cas, traduisant la reproductibilité des comportements observés. Les prises de masse pour le pack 3 sont parfaitement identiques pour les deux échantillons testés.

Les échantillons élaborés à partir des packs 1 et 2 ont souffert de dégradations sévères montrant que les revêtements n'ont pas assuré leur rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène. En effet la couleur jaunâtre, caractéristique des oxydes de niobium, présente à la surface des échantillons montre que l'oxygène a rencontré le substrat base niobium au cours de l'essai pour ces deux revêtements. Ceci traduit soit le manque de stabilité thermique, soit la faible tenue à l'oxydation apportée par ce revêtement, soit une incompatibilité de coefficients d'expansion thermique entre substrat et revêtement. Les revêtements élaborés à partir des packs 1 et 2 présentant des durées de vie limitées à cette température, la caractérisation de leurs faciès d'oxydation ne sera pas exposée ici.

Tableau V-6 : Macrographies et variations de masse des échantillons revêtus à partir des packs 1,2 et 3 après 300 h à 1300° C sous air.

	Pack 1	Pack 2	Pack 3
Echantillon 1			
	0,5 cm	0,5 cm	0,5 cm
	$\frac{\Delta m}{s} = /$	$\frac{\Delta m}{s} = /$	$\frac{\Delta m}{s} = + 3,6 \text{ mg.cm}^{-2}$
Echantillon 2			
	0,5 cm	0,5 cm	0,5 cm
	$\frac{\Delta m}{s} = /$	$\frac{\Delta m}{s} = /$	$\frac{\Delta m}{s} = + 3,5 \text{ mg.cm}^{-2}$

A l'opposé, les deux échantillons élaborés à partir du pack 3 n'ont que peu souffert au cours de cet essai. Les couches d'oxydes formées restent adhérentes au refroidissement et aucun défaut n'est visible d'un point de vue macroscopique. Les valeurs faibles des prises de masse montrent que les oxydes formés sont particulièrement protecteurs.

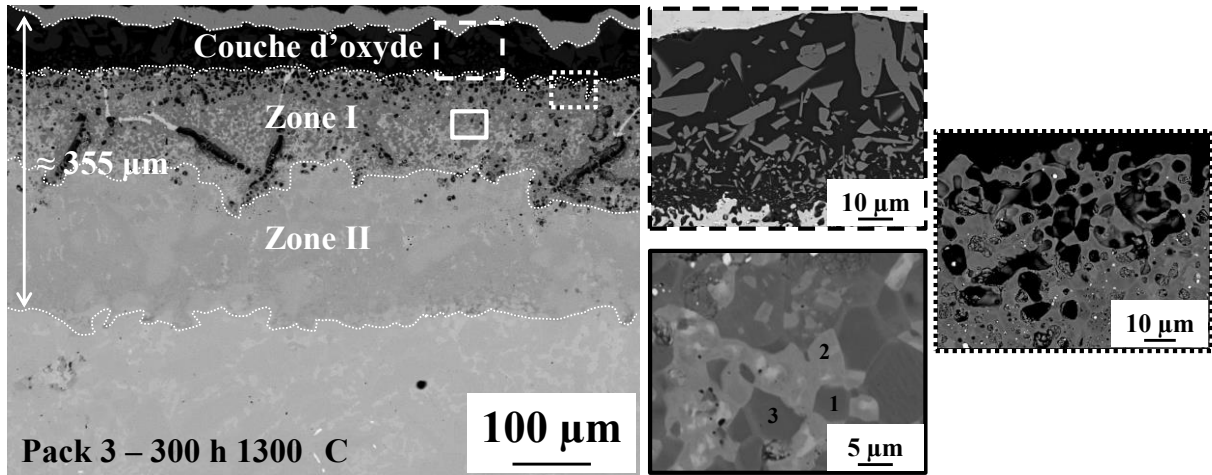
b) Observations microscopiques

Ces résultats sont confirmés par les observations en coupe transverse réalisées à l'issue du test (Tableau V-7). La couche d'oxydes formée à la surface du revêtement présente une épaisseur de l'ordre de 65 μm. L'interface oxyde-revêtement est très irrégulière mais la couche d'oxydes apparaît parfaitement couvrante. A l'image de ce qui a été montré dans les chapitres précédents pour les revêtements M₇Si₆ après de longues durées d'oxydation à haute température, des pores ont été mis en évidence sous l'interface revêtement / oxyde. L'image à fort grossissement montre aussi des cellules plus ou moins circulaires où les siliciures sont complètement fracturés.

La couche d'oxydes consiste en un mélange de cristaux de TiO₂ (en gris) englobés dans la silice (en noir). Les cristaux de TiO₂ sont très fins au niveau de l'interface, et plus grossiers lorsque que l'on se rapproche de l'interface externe. La nature de ces oxydes a été confirmée

par diffraction des rayons X (diffractogramme non montré ici). Toutefois, l'intensité très faible associée aux pics du quartz (hexagonal *P6222*) montre que seule une faible proportion de la silice est cristallisée.

Tableau V-7 : Vue en coupe et compositions des phases en présence dans un échantillon revêtu à partir du pack 3 et oxydé 300 h à 1300°C



Couche d'oxydes (e ≈ 65 μm)	[65-66] O [33-34] Si SiO₂ [65-66] O [32-33] Ti [1-2] Nb (Ti_xNb_{1-x})O₂
Zone I (e ≈ 115 μm)	Phase 1 : [23-32] Nb [2-9] Ti [65-66] Si (Nb,Ti)Si₂ Phase 2 : [35-39] Nb [16-18] Ti [44-45] Si (Ti,Nb)₅Si₄ Phase 3 : [19-23] Nb [21-23]Ti [8-9] Hf [0-2] Cr [46-47]Si (Ti,Nb)₅Si₄
Zone II (e ≈ 175 μm)	[34-37] Nb [14-17] Ti [2-4] Hf [2-4] Cr [44-45] Si (Ti,Nb)₅Si₄

La cartographie X élémentaire présentée en Figure V-5 apporte quelques compléments. La silice formée est très pure. Les éléments autres que Si et O n'ont pas été détectés montrant que leur teneur y est toujours inférieure au seuil de détection du spectromètre EDS estimé à moins de 0,1%. Le rutile contient une faible proportion de niobium. La substitution d'une partie des atomes de titane par des atomes de niobium dans TiO₂ a été vérifiée à travers des analyses ponctuelles EDS quantitatives, et évaluée à 2 % at. quelle que soit la localisation dans la couche d'oxydes. L'indexation du diffractogramme de rayons X correspondant a d'ailleurs montré que les paramètres de maille du rutile (quadratique *P4₂mm*) étaient supérieurs à ceux d'un rutile TiO₂ pur ($a_{théo} = 4,5940 \text{ \AA}$ et $c_{théo} = 2,9590 \text{ \AA}$ contre $a_{exp} = 4,5999 \text{ \AA}$ et $c_{exp} = 2,9653 \text{ \AA}$). L'influence de ce dopage en niobium sera discutée par la suite. Enfin, aucun autre oxyde n'a été observé à la surface de ce revêtement.

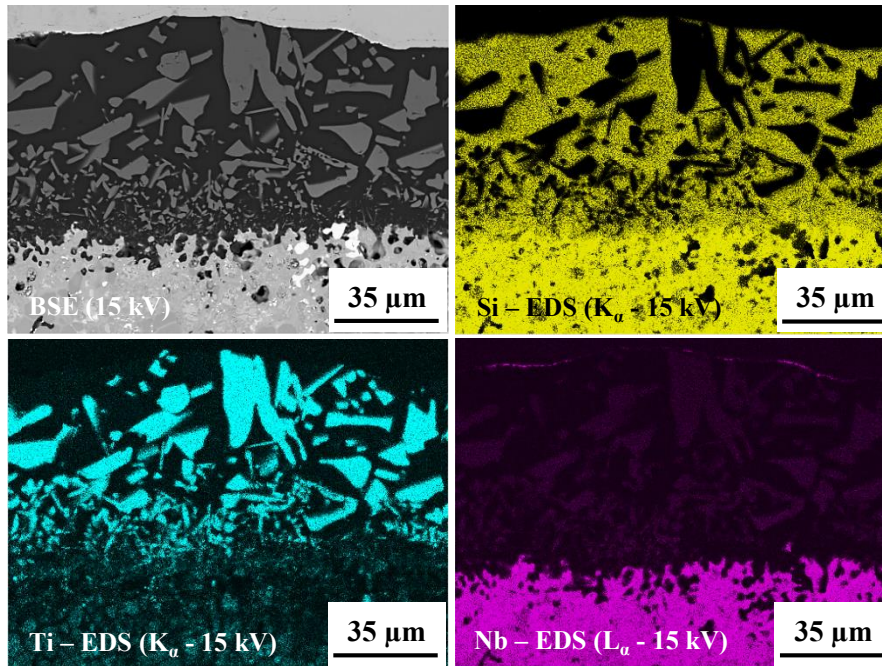


Figure V-5 : Cartographie X élémentaire (EDS-15kV) du Si, Ti et Nb au niveau de l'interface couche d'oxydes-revêtement protecteur développé à partir du pack 3 après 300 h d'oxydation à 1300°C

Remarque : La présence d'un liseré sur l'image X du niobium (Figure V-5) peut laisser penser à une concentration élevée de niobium en surface de la couche d'oxydes or il n'en est rien : il s'agit de l'interférence entre les raies $L_{\alpha 1}$ du niobium et $M_{\alpha 1}$ de l'or déposé lors de la préparation métallographique (énergie des raies respectivement à 2,166 keV et 2,120 keV).

Si l'on s'attache au revêtement, on peut constater (Tableau V-7) que son épaisseur totale atteint globalement 290 μm après l'essai contre 200 μm environ avant essai. La microstructure du revêtement a été modifiée suite à la fois à la consommation de titane et de silicium pour former la couche d'oxydes et à l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat. La microstructure du revêtement peut ainsi être décrite en deux zones.

Zone I : La plus épaisse (115 μm), elle est constituée de trois phases : $(\text{Nb,Ti})\text{Si}_2$; $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_4$ et une troisième phase (noté phase 3 dans le Tableau V-7) de composition $[\text{19-23}] \text{Nb} [\text{21-23}] \text{Ti} [\text{8-9}] \text{Hf} [\text{0-2}] \text{Cr} [\text{46-47}] \text{Si}$, dont la nature n'a pas pu être identifiée dans ce travail. On mentionnera qu'une synthèse du composé correspondant à l'analyse moyenne de ces phases a été réalisée par fusion à l'arc. La caractérisation n'a pas permis de mettre en évidence cette troisième phase. On peut donc supposer soit que cette phase est une phase de type M_5Si_4 localement enrichie en hafnium, soit qu'un tiers élément, comme le Cr, stabilise une phase quaternaire qui n'appartient pas au diagramme Nb-Ti-Hf-Si, une phase M_7Si_6 par exemple. La

quasi-totalité des pores mentionnés et des fissures se concentre dans cette zone. Ces dernières ne s'étendent pas dans la zone II.

Zone II : La zone II consiste en une strate monophasée d'une épaisseur voisine de 175 µm, composée de la phase (Ti,Nb)₅Si₄. Sa composition est relativement constante sur toute son épaisseur ([34-37] Nb [14-17] Ti [2-4] Hf [2-4] Cr [44-45] Si en % at.).

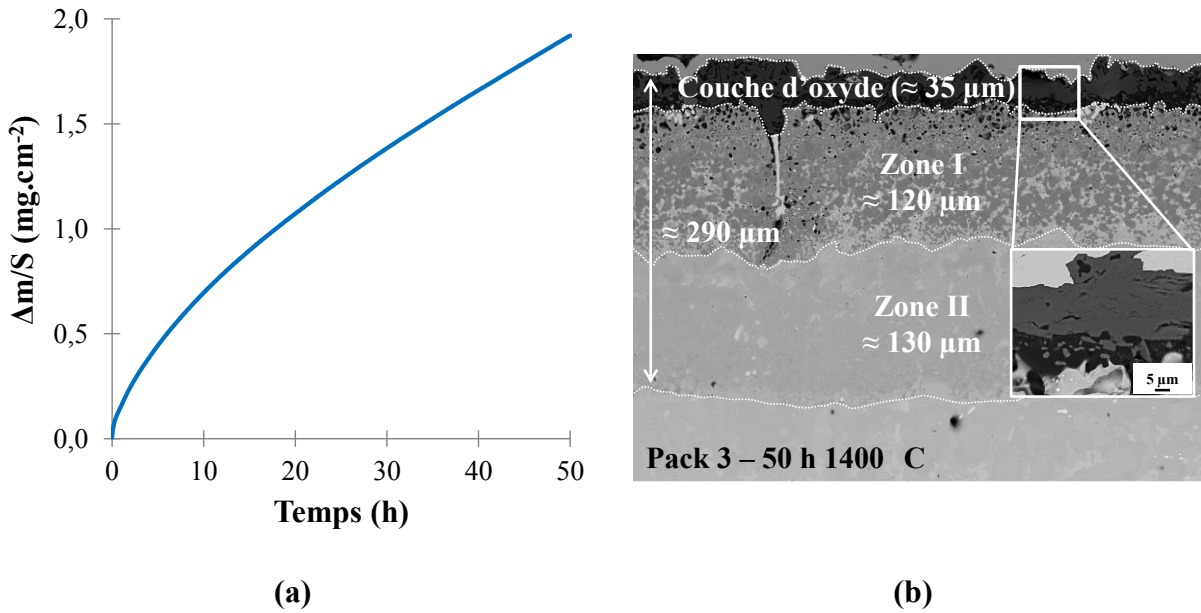
Notons qu'à l'issue de l'essai d'oxydation, les phases de structure type Nb₃Al localisées initialement au niveau de l'interface revêtement-substrat après dépôt (Tableau V-5) n'ont plus été détectées. En revanche, des siliciures des stœchiométries 5-3 chargés en aluminium ([39-40] Nb [18-19] Ti [2-4] Hf [0-2] Cr [26-27] Si [10-11] Al en % at.) ont été observés côté substrat, juste sous l'interface avec le revêtement. L'équilibre entre Nb₅Si₃ et NbAl₃ a été mentionné [11] à 1000°C où la limite de solubilité de l'aluminium dans la phase 5-3 a été évaluée comme étant de l'ordre de 8 % at. L'aluminium dans cette structure 5-3 se substitue uniquement au silicium.

En résumé, malgré la sévérité de l'essai, le système revêtu avec le pack 3 a montré une résistance à l'oxydation élevée associée à une stabilité thermique correcte à 1300°C. La teneur résiduelle en silicium dans le revêtement est encore élevée après 300 h d'exposition, traduisant qu'un réservoir potentiel en élément protecteur est encore présent.

2) Essai thermogravimétrique 50 h 1400°C

Au regard de la résistance à l'oxydation du revêtement élaboré à partir du mélange TiSi₂+Si après 300 h à 1300°C, un essai à 1400°C a été mené en thermobalance afin de suivre les variations de masse au cours de l'essai. La courbe thermogravimétrique et la vue en coupe de l'échantillon après essai sont présentées dans le Tableau V-8.

Tableau V-8 : (a) Suivi thermogravimétrique enregistré pour un échantillon revêtu par le pack 3 et oxydé 50 h à 1400°C (b) Faciès d'oxydation correspondant (MEB-BSE 15kV)



L'allure du thermogramme ainsi que la variation de masse finale de + 1,92 mg.cm⁻² confirment l'excellente résistance à l'oxydation du système revêtu par le pack 3. Les données thermogravimétriques ont été traitées sans préjuger du type de cinétique en utilisant l'équation générale (Eq. 1) proposée par Kofstadt [15] :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k \times t \quad \text{Eq. 1}$$

et en traçant : $\log\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = n^{-1} \log(t) + C$ (Figure V-6).

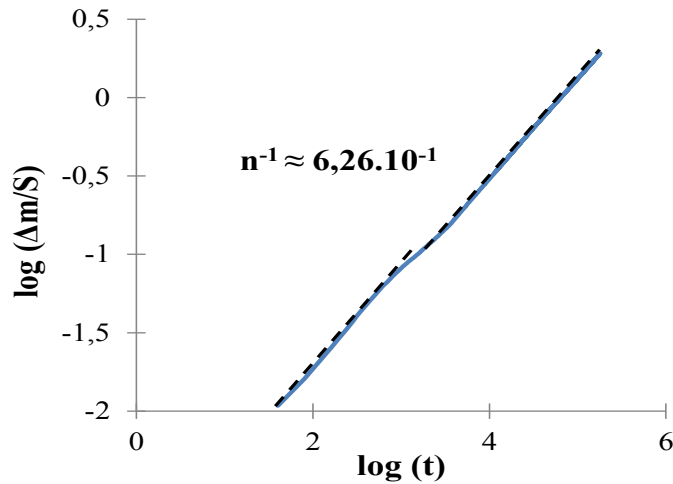


Figure V-6 : Représentation $\log(\Delta m/S) - \log(t)$ de la courbe thermogravimétrique de l'échantillon revêtu avec le pack 3 et oxydé 50 h à 1400°C

Ce type de tracé permet d'évaluer le paramètre n qui peut prendre les valeurs 1, 2 ou 3 selon que le régime d'oxydation est respectivement régi par une loi linéaire, parabolique ou cubique. Dans le cas présent, une valeur intermédiaire de 1,6 a été évaluée. Cette valeur

inférieure à 2 peut refléter le fait qu'une réaction d'interface se superpose à une réaction dont la vitesse est limitée par la diffusion. L'utilisation d'un modèle para-linéaire [16] permet de parfaitement simuler cette courbe expérimentale en utilisant les constantes paraboliques k_p et linéaires k_l de $6,8.10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ et $4,5.10^{-9} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ respectivement.

L'épaisseur de la couche d'oxydes après 50 h à 1400°C est deux fois plus faible qu'à l'issue des 300 h d'oxydation à 1300°C vue précédemment, ce qui est en accord avec les prises de masse relevées. Les analyses EDS et DRX ont montré que les oxydes formés étaient d'ailleurs identiques, à savoir une couche composée de SiO₂ pure (de cristallinité variable) et de rutile contenant 1 à 2 at.% de niobium. En revanche, la morphologie de la couche d'oxydes n'est plus comparable à celle obtenue lors de l'oxydation à 1300°C. En effet, les oxydes de titane ont coalescé et surplombent cette fois la couche de silice.

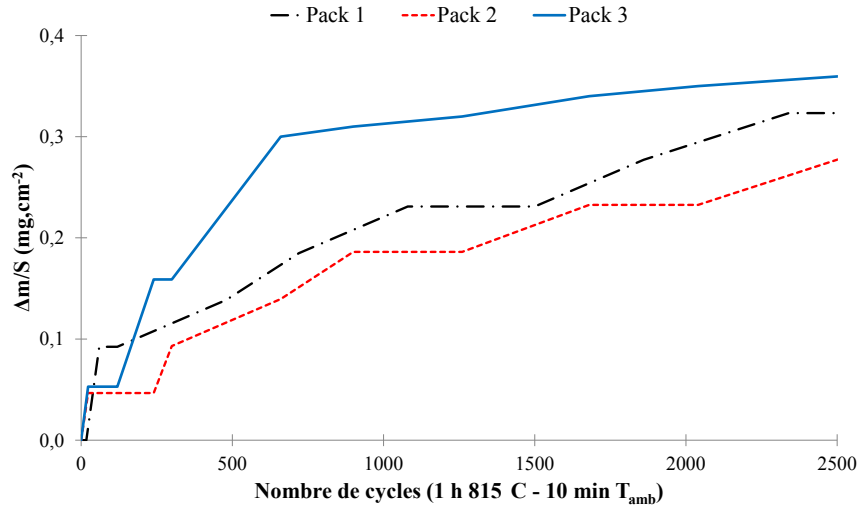
Globalement, la microstructure du revêtement (Tableau V-8) est semblable à celle décrite dans le paragraphe précédent pour une exposition de 300 h à 1300°C. Là aussi deux zones sont observées : zone I : (Nb,Ti)Si₂ + (Ti,Nb)₅Si₄ et zone II : (Ti,Nb)₅Si₄. Seules leurs épaisseurs diffèrent légèrement. Le revêtement présente une épaisseur totale de l'ordre de 255 µm. La stabilité thermique de ce type de revêtement vis-à-vis du substrat apparaît finalement nettement supérieure à celle des revêtements M₇Si₆.

3) Essais d'oxydation cyclique à 815 C

Compte tenu des excellents résultats obtenus pour les échantillons revêtus avec le pack 3, des essais d'oxydation cyclique ont été menés à 815°C (1 h à 815°C – 10 min à T_{amb}) afin d'évaluer la susceptibilité au phénomène de peste de ces revêtements. Les revêtements élaborés à partir des packs 1 et 2 ont également été testés au cours de cet essai. Les gains de masse en fonction du nombre de cycles et l'aspect des échantillons au cours de l'essai sont présentés dans la Figure V-7.

Les prises de masse sont toutes très faibles quel que soit le revêtement et l'aspect de surface n'est que peu modifié au cours de ces essais. Les irisations visibles après 50 cycles traduisent le développement d'une fine couche d'oxydes superficielle. Les essais ont pu être conduits sur plusieurs milliers d'heures (104 jours) indiquant que ces revêtements ne sont pas susceptibles à la peste à cette température. Dans tous les cas les couches d'oxydes adhèrent parfaitement à la surface des siliciures, et les observations en coupe ont révélé des épaisseurs d'oxydes se

situant entre 2 et 3 μm à l'issue des 2500 cycles. Elles sont constituées d'un liseré de silice surplombé par des oxydes de titane. Sous ces couches d'oxydes, les microstructures sont identiques à celles observées après dépôt ; quelques oxydes internes ont été observés au niveau des joints de grains sur une profondeur d'une vingtaine de micromètres pour les échantillons élaborés à partir des packs 2 et 3.











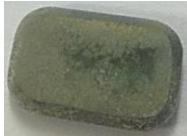
N° de cycles	Pack 1	Pack 2	Pack 3
50	 <u>0,5 cm</u>	 <u>0,5 cm</u>	 <u>0,5 cm</u>
1000	 <u>0,5 cm</u>	 <u>0,5 cm</u>	 <u>0,5 cm</u>
2500	 <u>0,5 cm</u>	 <u>0,5 cm</u>	 <u>0,5 cm</u>

Figure V-7 : a) Variations de masse des échantillons revêtus à partir des packs 1, 2 et 3 en fonction du nombre de cycles à 815°C ; b) Macrographies des échantillons prises à 50, 1000 et 2500 cycles.

4) Essais d'oxydation cyclique à 1100°C

Des essais d'oxydation cyclique ont également été conduits à 1100°C (1 h à 1100°C – 10 min à T_{amb}). Les variations de masse en fonction du nombre de cycles et l'aspect des échantillons (après 50 cycles, 200 cycles et lorsqu'ils ont été retirés du banc d'essai) sont rassemblés sur la Figure V-8. Globalement, les variations de masse affichées par les trois revêtements sont

faibles et du même ordre de grandeur pour les 300 premiers cycles. La prise de masse n'excède pas 1 mg.cm⁻². En revanche, après respectivement 300, 450 et 350 cycles pour les revêtements élaborés à partir des packs 1, 2 et 3, les prises de masse s'accroissent et tendent à devenir linéaires. Une desquamation importante des couches d'oxydes est observée en parallèle.

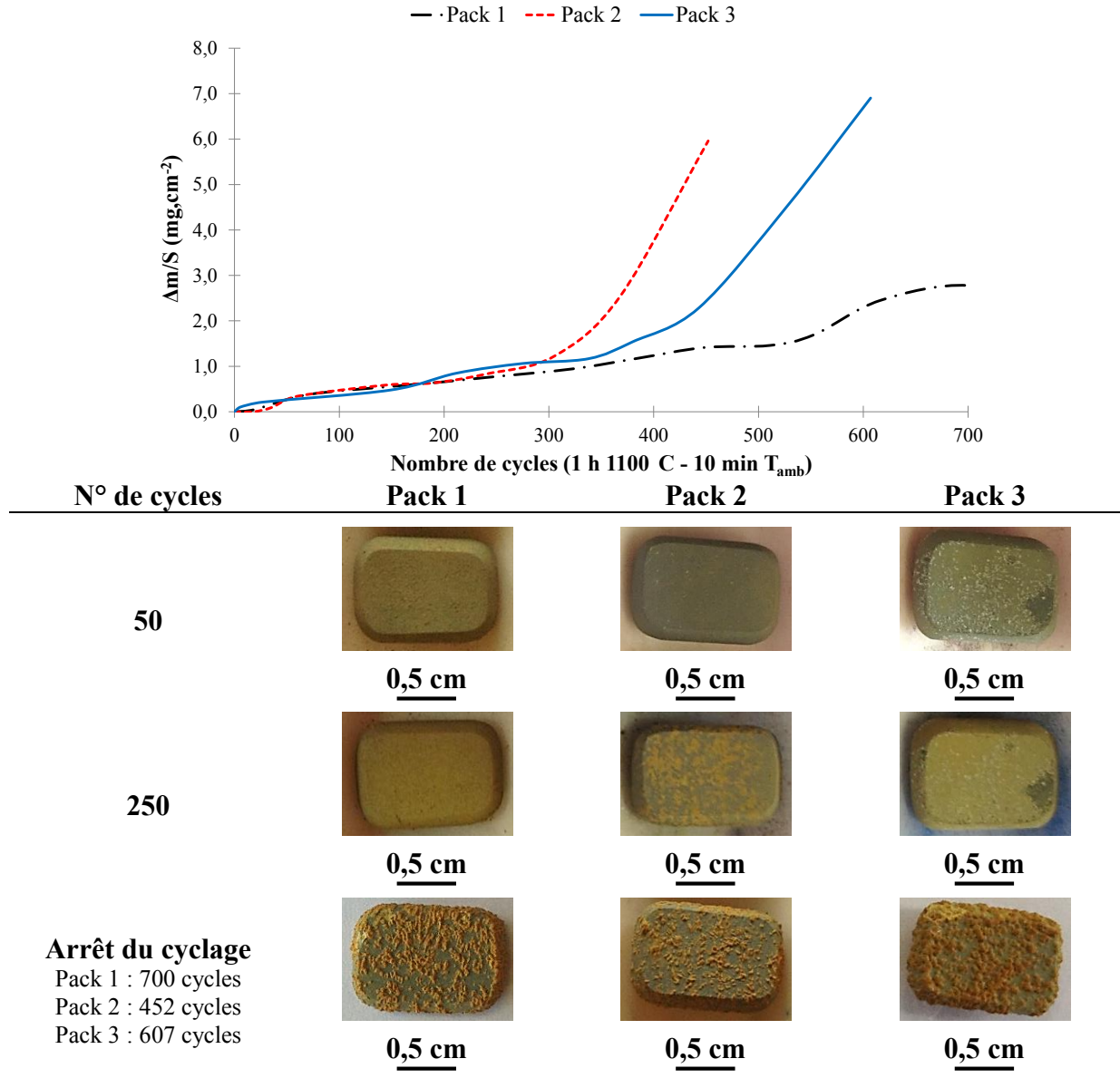


Figure V-8 : a) Variations de masse des échantillons revêtus à partir des packs 1, 2 et 3 en fonction du nombre de cycles à 1100°C ; b) Macrographies des échantillons prises à 50 cycles, 250 cycles et lors de l'arrêt de l'essai.

Les images prises lors de l'arrêt du cyclage des échantillons montrent la formation d'une densité élevée d'îlots d'oxydes de couleur jaunâtre, associés localement à de la desquamation. La section métallographique de l'échantillon revêtu par le pack 2 après 452 cycles à 1100°C est présentée en Figure V-9. Précisons que cette dernière est parfaitement représentative de ce qui a également été vu sur les revêtements issus des packs 1 et 3.

Globalement, deux faciès différents ont été observés. Le premier (Figure V-9-a) correspond aux endroits où le revêtement est protégé par une couche d'oxydes d'environ 15 µm parfaitement adhérente et composée d'un mélange de TiO₂ + SiO₂. Des fissures traversent les couches superficielles du revêtement, mais elles sont d'une part stoppées avant d'atteindre le substrat et d'autre part colmatée par des oxydes comparables à ceux formés en surface. L'épaisseur totale de la couche d'oxydes et du revêtement est de l'ordre de 120 µm. Cette valeur traduit la stabilité thermique déjà observée aux températures plus élevées. La consommation du revêtement est liée, à cette température uniquement, aux phénomènes d'oxydation.

Le second faciès est associé à la Figure V-9-b où des oxydes non protecteurs, résultant à la fois de l'oxydation du substrat et du revêtement, se forment. Ce type de comportement nous semble lié à la propagation des fissures. Elles ne se propagent pas systématiquement perpendiculairement au substrat et lorsque deux fissures (ou plus) se rejoignent comme cela est visible dans la Figure V-9-a (zone délimitée par des pointillés blancs) le revêtement est désolidarisé du substrat.

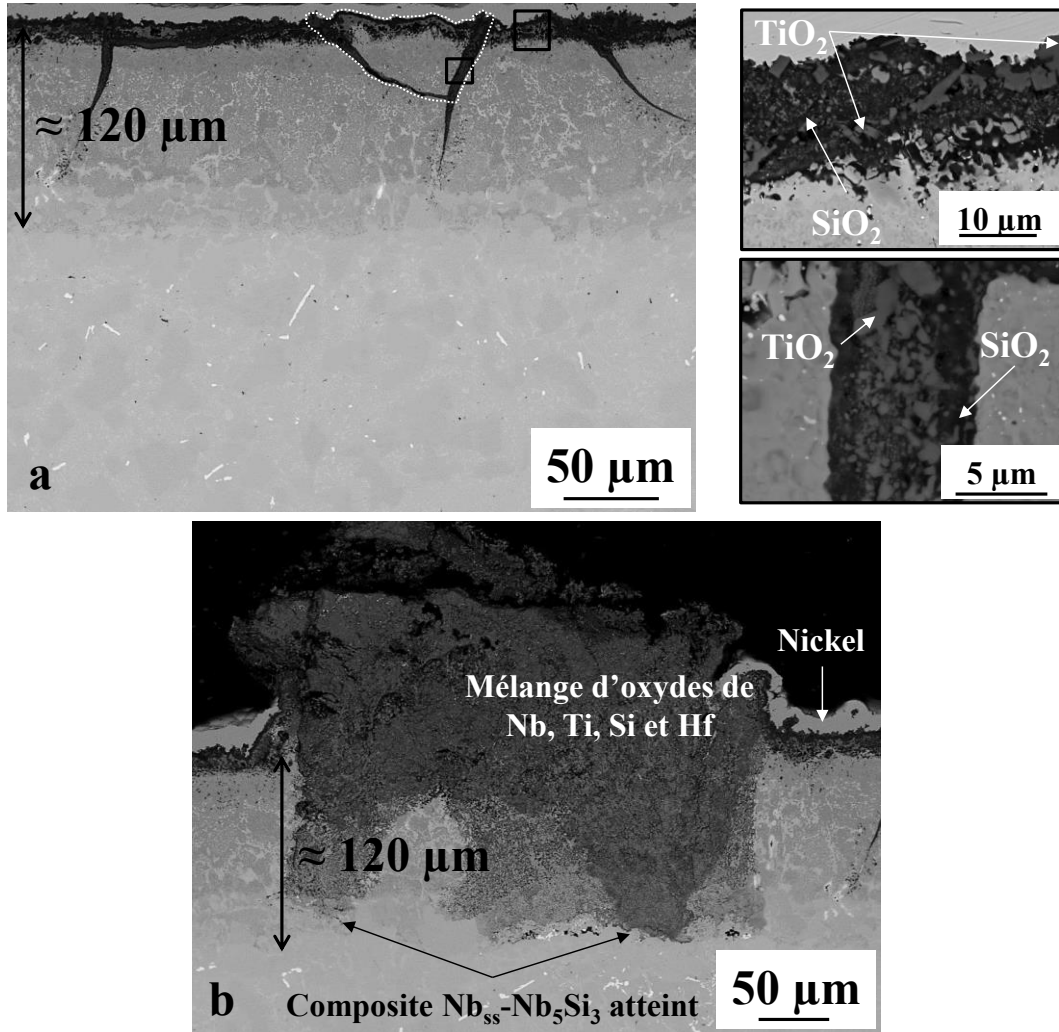


Figure V-9 : Faciès d'oxydation (mode BSE) de l'échantillon élaboré à partir du pack 2 après 452 cycles à 1100°C a) zone peu affectée b) zone où le substrat est atteint.

5) Conclusions sur les revêtements de type $(Nb,Ti)Si_2$

Un gain net de la stabilité thermique a été obtenu en élaborant des revêtements de type $(Nb,Ti)Si_2$. Nous avons vu que la formation d'une couche épaisse de $(Nb,Ti)Si_2$ est nécessaire pour assurer la tenue à l'oxydation à 1300°C. Curieusement, les revêtements biphasés à base de $(Nb,Ti)Si_2$ et de $(Ti,Nb)Si_2$ possédant pourtant la même teneur en Si n'apportent pas la même protection. Ces revêtements semblent donc pertinents pour l'application aux très hautes températures visées (1300°C). De plus ils ne sont pas sujets à la peste à 800°C. Toutefois, leur potentiel applicatif reste limité, cette fois par leur comportement à 1100°C. De manière reproductible nous avons pu estimer leur durée de vie en oxydation isotherme à 300 cycles alors qu'un millier de cycle serait le minimum requis pour envisager leur emploi dans les sections chaudes des turbines aéronautiques.

Devant ce constat, des tentatives d'amélioration ont été réalisées tenant compte des solutions proposées dans la littérature. C'est l'objet du paragraphe suivant.

III) Optimisation de la résistance en conditions cycliques à 1100°C

Comme dans le cas des phases M₇Si₆, plusieurs voies peuvent être proposées pour améliorer le comportement à 1100°C des composés (Nb,Ti)Si₂ :

- **incorporer du bore** en vue de former un boro-silicate et rendre les revêtements moins sensibles à l'oxydation en cas de fissuration. C'est ce qui a été fait dans le cas du revêtement M₇Si₆ au fer (Chapitre IV) et qui a permis d'atteindre des durées de vie en oxydation cyclique supérieures à 1000 cycles à 1100°C.
- **ajouter du germanium** en vue là aussi de diminuer la température de fusion du mélange d'oxydes formé et de le rendre plus apte à recouvrir l'alliage [17] [18] [19],
- **diminuer les épaisseurs** des revêtements afin de diminuer les taux de contraintes liés aux différences de coefficient de dilatation entre substrat et revêtement.

Seuls les résultats correspondant à la deuxième et à la troisième de ces voies seront présentés dans ce manuscrit. Des dépôts de bore ont en effet été réalisés mais leur comportement ne sera pas exposé pour les raisons suivantes :

- Contrairement à ce que nous avons pu voir dans le cas des siliciures complexes M₇Si₆, le bore n'est pas soluble dans les siliciures type NbSi₂, TiSi, TiSi₂ et Ti₅Si₄ [17] [20]. Aussi, les borurations réalisées sur les systèmes revêtus à partir du pack 3 conduisent à la formation d'un fin liseré externe de borures,
- A l'issue des tests d'oxydation cyclique, le bore n'a pas été détecté au sein des couches d'oxyde, comme cela a été précédemment montré pour les phases M₇Si₆ [21]. Il se concentre uniquement sous forme de borures mixtes (Nb,Ti)B₂ superficiels, à la différence des borures formés dans les phases M₇Si₆ qui étaient présents en profondeur dans le revêtement. Une telle répartition des borures n'a eu aucune influence sur les durées de vie des échantillons en cyclage à 1100°C.

1) Réduction de l'épaisseur du revêtement

Cette piste a été motivée par les résultats obtenus sur les revêtements à base de M₇Si₆. Bien que non présentés dans la présente étude, des revêtements épais (100 μm) de M₇Si₆ ont été élaborés au démarrage du projet HYSOP. La durée de vie de tels revêtements en conditions

cycliques à 1100°C s'est révélée être diminuée d'un facteur 10 comparativement à un dépôt identique mais d'épaisseur 60 µm.

D'autre part, la durée de vie des échantillons élaborés à partir du pack 1 s'est révélée supérieure (de l'ordre de 150 cycles) à celle des échantillons élaborés à partir du pack 2. Or, nous avons montré que la principale différence entre ces deux revêtements pouvait se résumer à leur épaisseur, respectivement de 90 et 120 µm.

Aussi, nous avons décidé de diminuer le temps de dépôt avec le pack 3 de 2 h 30 à seulement 1 h à 1200°C.

a) Caractérisation de la microstructure initiale

La microstructure obtenue est présentée sur la Figure V-10-a. Elle est identique à celle décrite précédemment pour le revêtement élaboré avec le pack 3. Seules les épaisseurs des différentes zones diffèrent. L'épaisseur totale du revêtement atteint 120 µm contre plus de 200 µm pour un temps de traitement de 2h30. Les analyses EDS ont montré que le temps de dépôt n'a pas d'influence sur la nature des phases formées. La Figure V-10-b présente l'évolution de l'épaisseur totale des revêtements en fonction de la racine du temps. L'évolution parfaitement linéaire confirme le mode de croissance diffusionnel en phase solide. La constante de croissance parabolique associée est estimée à $3,68.10^{-8} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

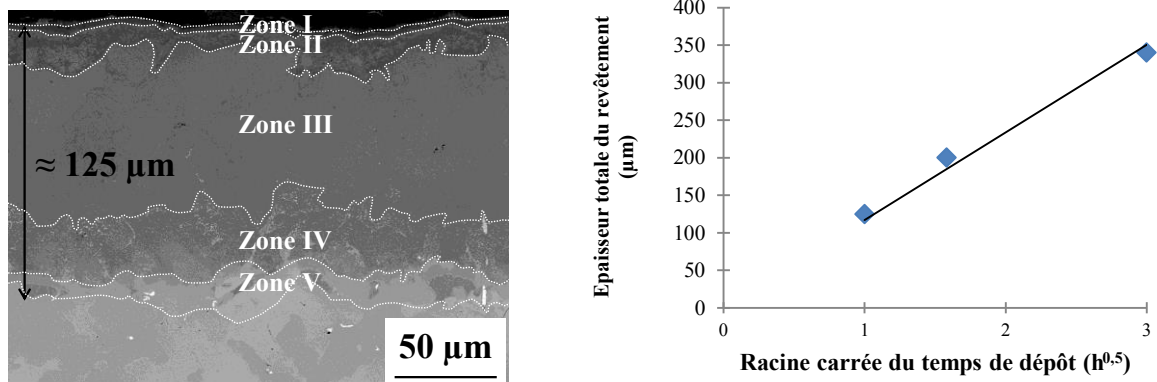


Figure V-10: a) Vue en coupe du système revêtu à partir du pack 3 pendant 1 h à 1200°C et b) Épaisseur totale des revêtements (pack 3) en fonction du temps de dépôt à 1200°C

b) Vérification des performances en oxydation isotherme à 1300°C

Avant de tester l'influence de l'épaisseur du revêtement sur la résistance à l'oxydation cyclique à 1100°C, ce revêtement a subi un essai d'oxydation isotherme de 300 h à 1300°C

afin de vérifier que cette diminution d'épaisseur et donc du réservoir en silicium n'affectait pas la résistance à haute température. Les résultats de cet essai sont présentés en Figure V-11.

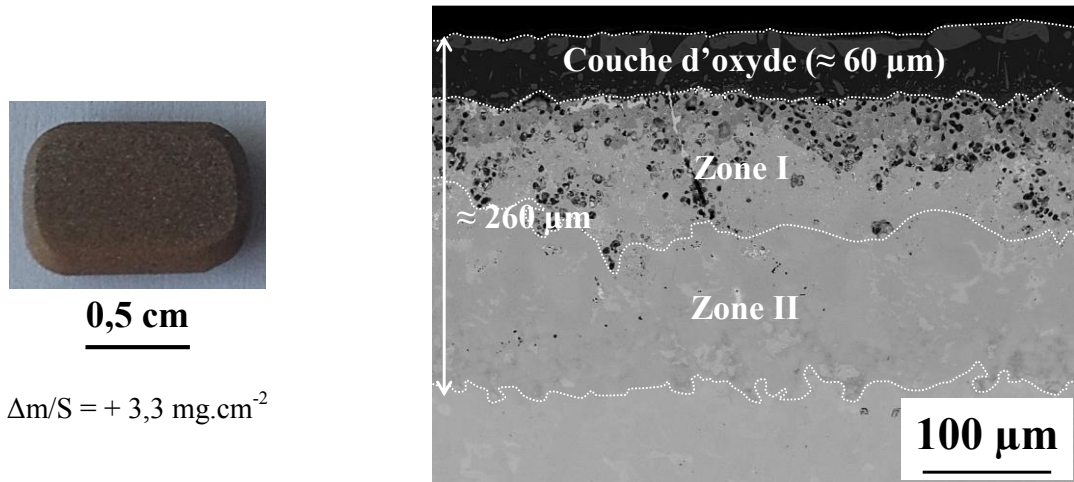


Figure V-11 : Macrographie et vue en coupe d'un échantillon revêtu à partir du pack 3 pendant 1 h et oxydé 300 h à 1300°C

D'un point de vue macroscopique et microscopique, ce résultat est parfaitement équivalent à celui obtenu pour le revêtement de 200 μm d'épaisseur. La prise de masse est de même tout à fait comparable (3,3 mg.cm⁻² contre 3,5 mg.cm⁻²).

c) Comportement en conditions cycliques à 1100°C

Deux échantillons ont été testés en oxydation cyclique à 1100°C. Les variations de masse en fonction du nombre de cycles sont présentées en Figure V-12.

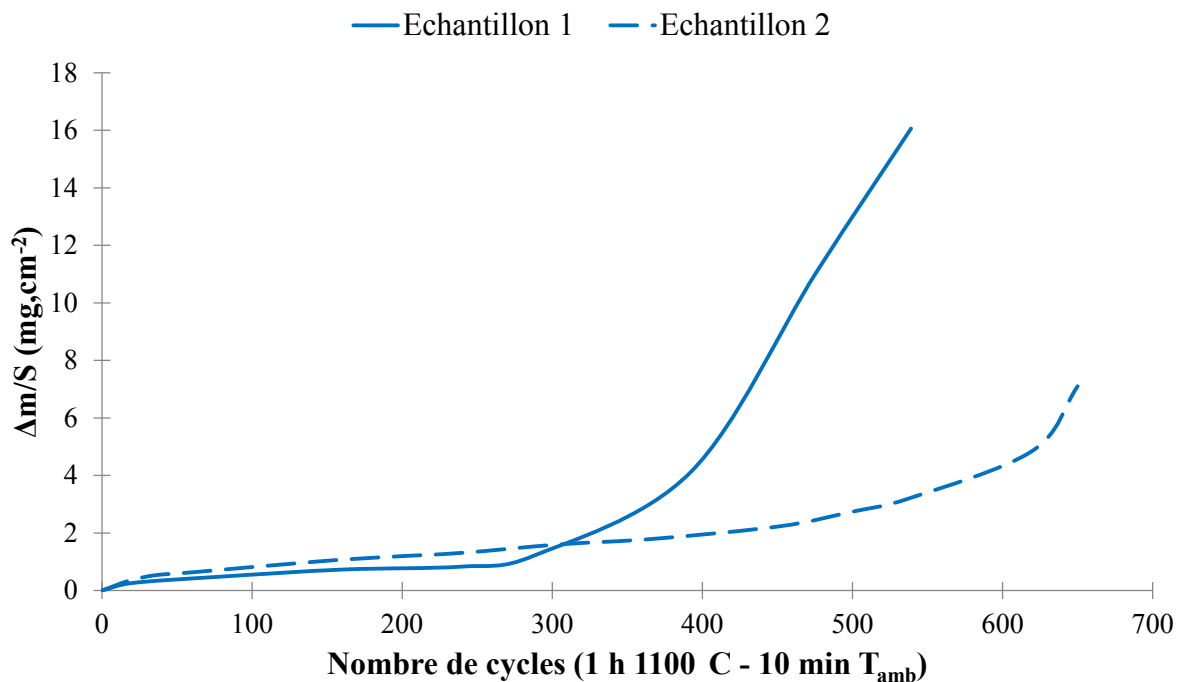


Figure V-12 : Variations de masse des échantillons revêtus à partir du pack 3 (1 h à 1200°C) en fonction du nombre de cycles subis à 1100°C

Lors des 250 premiers cycles, le comportement des deux échantillons est assez proche et les prises de masse associées relativement faibles. En revanche, à 260 cycles l'un des échantillons s'oxyde brutalement quand le second supporte l'essai jusqu'à environ 500 cycles. Bien qu'une légère amélioration soit notée en moyenne, la reproductibilité n'est pas satisfaisante et nous en avons conclu que la diminution de l'épaisseur ne permet pas d'augmenter significativement la tenue en cyclage à 1100°C du revêtement élaboré à partir du pack 3.

2) Addition de germanium dans le revêtement

La littérature rapporte que les oxydes de germanium s'associent aux oxydes de silicium pour former un mélange silicaté capable de cicatriser rapidement la couche d'oxydes en cas de fissuration. De plus, ce mélange d'oxyde posséderait un coefficient de dilatation supérieur à celui de la silice, pouvant minimiser les contraintes thermomécaniques et limiter ainsi la desquamation de la couche d'oxydes [17] [18].

a) Conditions de dépôt et caractérisation du revêtement

Le germanium est soluble dans les siliciures de titane [17], dans les siliciures de niobium [22] et plus globalement dans le système Nb-Ti-Si [23]. Il est présent dans ces composés en substitution du silicium. Aussi, nous nous sommes orientés vers un dépôt en une seule étape, l'enthalpie libre de formation des chlorures de germanium étant du même ordre de grandeur que celles des chlorures de silicium et de titane (Tableau V-9).

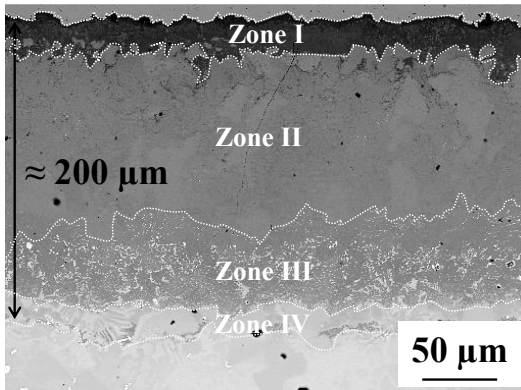
Tableau V-9 : Enthalpies libres de formation (kJ.mol⁻¹) calculées à 1200°C à l'aide du logiciel HSC pour une mole de dichlore.

	SiCl ₂	SiCl ₃	SiCl ₄	TiCl ₂	TiCl ₃	TiCl ₄	GeCl ₂	GeCl ₃	GeCl ₄
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
$\Delta_f G^0$	-216,4	-188,0	-235,4	-270,7	-314,7	-292,5	-218,7	-138,2	-154,4

Un alliage donneur ternaire Ti-Si-Ge a été élaboré dans les proportions 20Ti-70Si-10Ge (en % at.) afin de rester dans la mesure du possible proche des activités élémentaires du titane et du silicium régnant au sein du pack 3. La microstructure de l'alliage donneur après fusion correspond au mélange de phases attendu : Ti(Si_xGe_{1-x})₂ (orthorhombique *Fddd*) et de Si_xGe_y (cubique *Fd3m*). Les dépôts ont été réalisés en 2 h 30 à 1200°C.

La coupe transverse de ce type de revêtement ainsi que la composition moyenne de chaque phase sont présentées dans le Tableau V-10. Les dosages ont été effectués à 15 kV, et un standard de germanium pur a été utilisé (raie L_α).

Tableau V-10 : Vue en coupe (MEB mode BSE, 15 kV) de l'échantillon élaboré à partir du ciment 20Ti-70Si-10Ge (en % at.) 2 h 30 à 1200°C, composition des phases en présence et structure type



Zone I (25 μm)	[8-12] Nb [18-21] Ti [1-2] Cr [61-62] Si [4-5] Ge (TiSi ₂)
Zone II (120 μm)	[18-23] Nb [8-13] Ti [0-2] Hf [0-2] Cr [61-62] Si [4-5] Ge (NbSi ₂)
Zone III (35 μm)	[26-33] Nb [15-21] Ti [2-6] Hf [2-7] Cr [37-38] Si [5-7] Ge (Ti ₅ Si ₄) + [18-23] Nb [8-13] Ti [0-2] Hf [0-2] Cr [61-62] Si [4-5] Ge (NbSi ₂)
Zone IV (15 μm)	[26-33] Nb [15-21] Ti [2-6] Hf [2-7] Cr [37-38] Si [5-7] Ge (Ti ₅ Si ₄) + [47-49] Nb [18-20] Ti [0-2] Hf [5-7] Cr [3-6] Si [20-23] Al (Nb ₃ Al)

La microstructure est similaire à celle obtenue en utilisant le pack 3 dans les mêmes conditions. L'épaisseur totale du revêtement de l'ordre de 200 μm et la nature des phases en présence confirment que l'activité du silicium au sein de l'alliage donneur 20Ti-70Si-10Ge est similaire à celle du pack 3. La différence majeure concerne la présence de germanium en substitution du silicium de l'ordre de 4 à 5 % at. dans les siliciures de stœchiométrie MSi₂, de 5 à 7 % at. dans les siliciures M₅Si₄, et ce sur toute l'épaisseur du revêtement. Comme le montrent les images X présentées en Figure V-13, aucun gradient de concentration en germanium n'est observé à travers le revêtement.

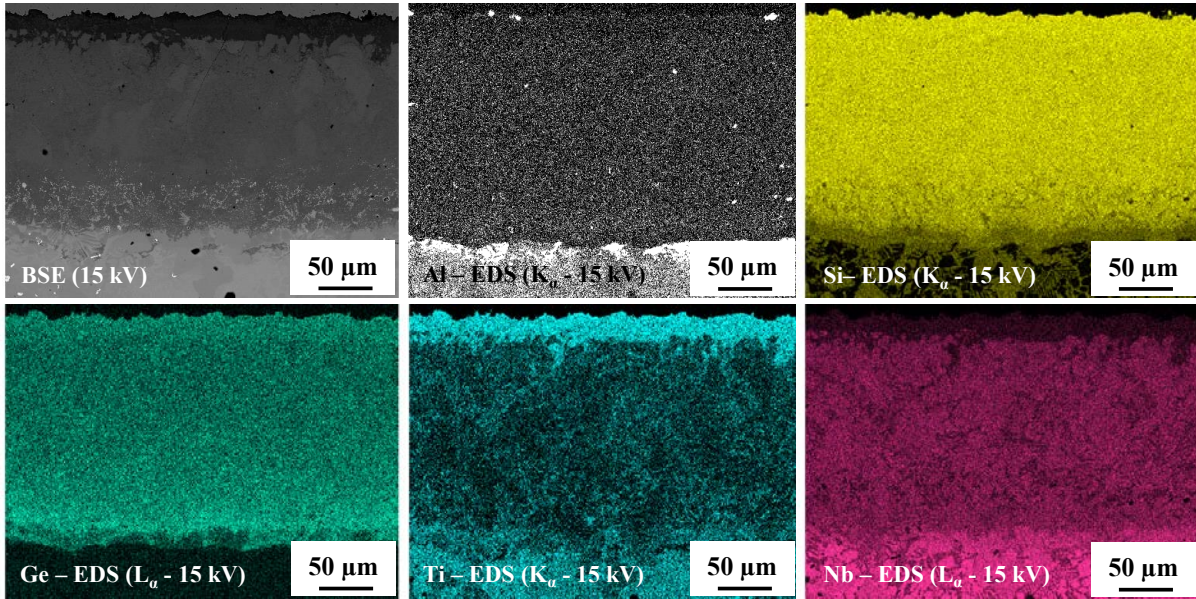


Figure V-13 : Cartographies X élémentaires du Ti, Al, Si, Nb, et Ge (EDS – 15 kV) sur le revêtement élaboré à partir de l’alliage donneur 20Ti-70Si-10Ge (% at.) et déposé 2 h 30 à 1200°C

b) Résistance à l’oxydation des revêtements (Nb,Ti)(Si,Ge)₂ à 1100°C

Les revêtements ont été oxydés en conditions cycliques à 1100°C. Deux échantillons ont été testés afin de valider le comportement observé. Les variations de masse des échantillons en fonction du nombre de cycles sont présentées en Figure V-14.

L’allure des courbes est parfaitement comparable à ce qui a été déterminé pour les échantillons sans germanium. Les variations de masse sont faibles pendant respectivement 400 et 510 cycles pour les échantillons 1 et 2, elles accélèrent ensuite et tendent à devenir linéaires.

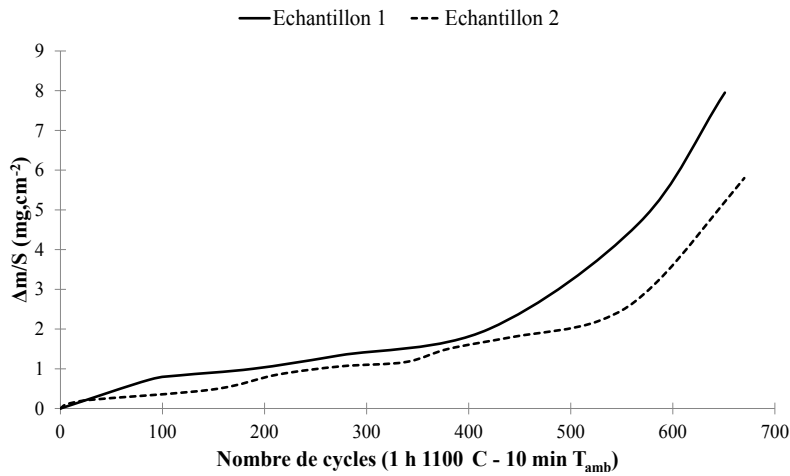


Figure V-14 : Variation de masse des échantillons revêtus à partir de l’alliage donneur Ti20-Si70-Ge10 (% at.)

La coupe de l'échantillon 1, oxydé pendant 651 cycles, est visible en Figure V-15. Le faciès d'oxydation est là encore identique à ce qui a été observé précédemment. On retrouve en effet des zones saines où une couche d'oxydes duplex TiO₂/SiO₂ s'est développée sur une épaisseur de 10 μm. Les fissures sont colmatées par des oxydes identiques à ceux identifiés précédemment. De larges fragments de revêtement sont arrachés et le substrat est oxydé localement.

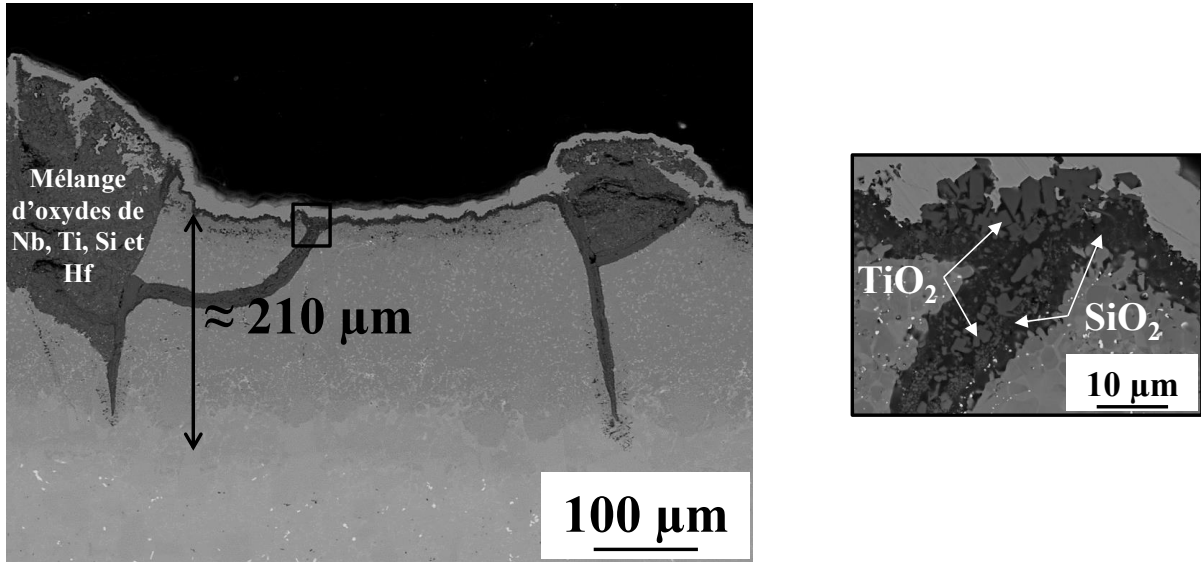


Figure V-15 : Faciès d'oxydation (MEB-mode BSE) d'un échantillon élaboré à partir de l'alliage donneur Ti20-Si70-Ge10 (% at.) après 651 cycles à 1100°C

Il est à noter que la localisation du germanium a été déterminée au cours de ces analyses afin d'identifier son rôle. Que ce soit dans la couche de silice, dans les fissures ou dans les produits d'oxydation formés à l'aplomb de l'alliage nu, le germanium n'a pas été détecté. Sur une vingtaine de compositions mesurées, seuls deux pointés ont révélé la présence de germanium pour des teneurs inférieures à 0,3 at.%. La cartographie X du silicium et du germanium réalisée sur la couche d'oxydes présente en surface de l'échantillon 1 (Figure V-16) confirme que le germanium n'est pas présent au sein de la couche d'oxydes en quantité suffisante pour pouvoir être détecté.

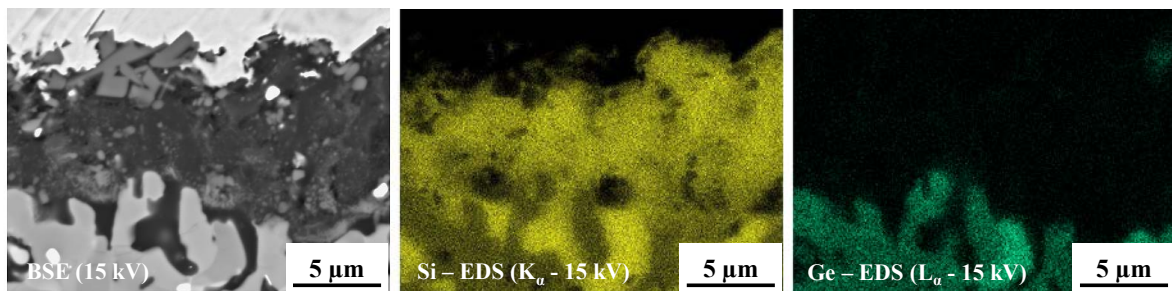


Figure V-16 : Cartographies X élémentaires du silicium et du germanium (EDS – 15 kV) sur le revêtement élaboré à partir de l'alliage donneur 20Ti-70Si-10Ge (% at.) après 651 cycles à 1100°C

D'autre part, les dosages réalisés sur les siliciures (Nb,Ti)(Si_xGe_{1-x})₂ présents juste sous le liseré d'oxyde ont révélé que les teneurs en germanium étaient comprises en 7 et 8 at.% sur une profondeur de l'ordre de 15 µm. Au-delà de cette distance, les 4 à 5 at.% at. mesurés après dépôt sont retrouvés. Ainsi, le germanium ne semble pas s'oxyder dans ces conditions mais plutôt se concentrer au sein des siliciures les plus externes constituant le revêtement.

IV) Discussion

L'objectif des travaux reportés dans ce chapitre était d'élaborer par cémentation activée des revêtements protecteurs constitués du siliciure de métaux réfractaires de type (Nb,Ti)Si₂. En effet, la littérature [24] [25] [26] a rapporté le bon comportement en conditions isothermes à haute température de ce composé, dont la résistance à l'oxydation s'avère très différente de celle de la phase NbSi₂ non substituée.

1) Microstructure initiale des revêtements protecteurs

En vue de co-déposer titane et silicium, leurs activités dans l'alliage donneur doivent être les plus élevées possibles de façon à créer un gradient d'activité significatif entre ciment et substrat. Quelques considérations thermodynamiques basées sur le système binaire Ti-Si nous ont conduits à sélectionner trois compositions d'alliages donneurs susceptibles de former les siliciures souhaités : Ti₅Si₄ + TiSi, TiSi + TiSi₂ et TiSi₂ + Si. Précisons que la littérature mentionne uniquement l'utilisation de fluorures pour développer ce type de revêtement protecteur, mais seul le silicium est déposé dans ce cas [27] [23] [24] [25] [28].

Quel que soit l'alliage donneur utilisé, les résultats obtenus au cours de ce travail traduisent le fait que la diffusion du titane en phase solide est nettement plus faible que celle du silicium à la température de dépôt (1200°C) dans ces systèmes. Le titane reste en effet localisé systématiquement dans les couches superficielles des revêtements : majoritairement au sein d'un liseré de TiSi dans le cas du pack 1 le plus riche en titane, et dans une couche de TiSi₂ pour les deux autres céments, sur des épaisseurs voisines de la dizaine de micromètres. Ce procédé ne se révèle donc pas adapté en vue d'augmenter la teneur en titane en profondeur dans l'alliage. Néanmoins, cette teneur est suffisamment élevée dans le substrat pour former le composé (Nb,Ti)Si₂ désiré. L'usage de ces trois céments d'activité suffisante pour former le composé (Nb,Ti)Si₂ a ainsi permis d'obtenir 3 microstructures différentes tout en évitant une déplétion en titane du substrat. Dans les packs 1 et 2, la phase MSi₂ constitue les premiers micromètres du revêtement alors qu'une couche épaisse de 150 µm de ce composé est

observée dans le cas du pack 3. Dans ce dernier cas, le fort gradient d'activité entre substrat et ciment impose un flux de silicium élevé qui a nécessité de réduire le temps de dépôt.

L'aluminium n'étant que très peu soluble dans les siliciures de métaux réfractaires, la croissance rapide des revêtements conduit progressivement à un enrichissement de ce dernier (présent initialement dans le substrat) sous le revêtement et à la formation d'un liseré de Nb₃Al. Ce composé disparaît ensuite lors des essais à haute température pour former des phases 5-3 chargées en aluminium à hauteur de 10 % at. Cet équilibre démontre que l'aluminium diffuse beaucoup moins vite que le silicium lors du dépôt, un autre paradoxe de cet élément dont le point de fusion pour rappel n'est que de 660°C.

Enfin, les compositions des différents siliciures se sont avérées en bon accord avec les compositions d'équilibre données dans la coupe isotherme du diagramme ternaire Nb-Ti-Si (Figure V-17) de Zhao *et al.* [10]. Nous avons pu confirmer la solubilité très élevée du niobium (mesurée jusqu'à près de 35 % at.) dans (Ti,Nb)₅Si₄. Les chemins de diffusion suivis au cours de la formation des revêtements pour l'ensemble des packs sont par contre difficiles à représenter sur ce graphique puisque beaucoup d'équilibres biphasés sont présents dans les sections observées. Néanmoins, les transformations de phases suivantes ont été identifiées : (Nb,Ti)₅Si₃ + (Nb,Ti)_{SS} → (Ti,Nb)₅Si₄ → (Nb,Ti)Si₂ → TiSi₂ (packs 2 et 3) ou TiSi (pack 1).

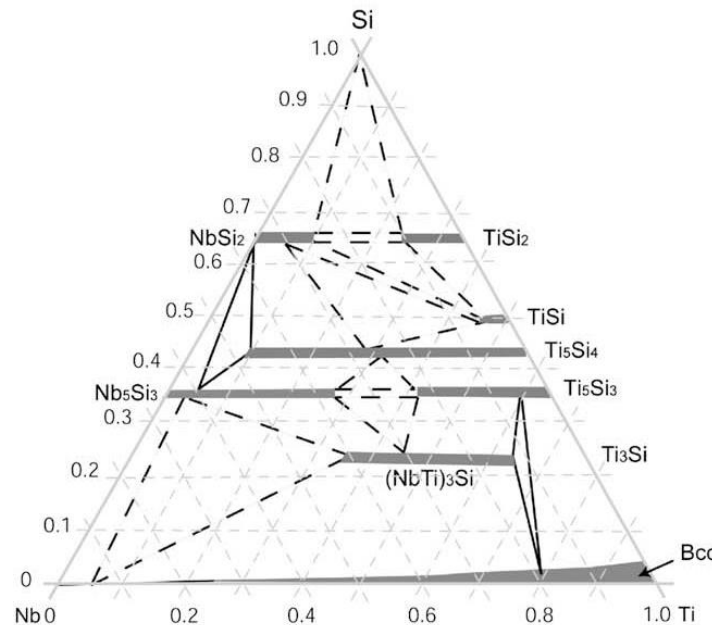


Figure V-17 : Section isotherme Nb-Ti-Si à 1200°C de Zhao *et al.* [10]

Comparativement à ce qui a déjà été réalisé dans divers travaux rapportés dans la littérature, nous concluons que ces dépôts se distinguent principalement par :

- l'utilisation d'agent activant de type chlorure pour transporter les espèces en phase vapeur,
- leur couche superficielle constituée de TiSi ou TiSi₂,
- la présence de (Ti,Nb)Si₂ (de structure type CrSi₂) au sein d'un mélange formé de (Nb,Ti)Si₂ + (Ti,Nb)Si₂

2) Comportement en oxydation

Plus réfractaires et plus riches en silicium que les revêtements de type M₇Si₆ développés au chapitre IV, ces nouveaux systèmes de revêtements laissaient espérer un gain en terme de comportement en oxydation et de stabilité thermique. C'est globalement ce qui est observé pour le revêtement obtenu avec le pack 3 menant au développement d'une couche épaisse constituée du composé MSi₂. Ce type de revêtement permet d'apporter une résistance à l'oxydation sur plus de 300 h à 1300°C et a pu être testé pendant 50 h à 1400°C sans observer l'oxydation du substrat. Dans ces conditions le revêtement évolue à la fois suite à l'oxydation et du fait de l'interdiffusion avec le substrat.

Un essai de 100 h d'exposition à l'air à 1300°C (non présenté) a montré que l'épaisseur totale du revêtement et de la couche d'oxydes atteignait 300 µm pour une épaisseur initiale de 200 µm, soit un étalement de 50 %. A titre de comparaison, dans les mêmes conditions d'oxydation, les revêtements M₇Si₆-TiFeB d'épaisseur initiale de l'ordre de 90 µm s'étendaient sur plus de 200 µm, soit un étalement supplémentaire supérieur à 120 %. La stabilité thermique des nouveaux systèmes revêtus est ainsi largement augmentée.

Les oxydes responsables de la résistance à l'oxydation à ces températures sont la silice et le rutile. Même si les éléments correspondants sont très majoritairement présents dans l'extrême surface, l'oxydation sur des durées prolongées ne mène pas nécessairement à un comportement protecteur. C'est ce qui a été observé avec les revêtements résultant des packs 1 et 2. Ces revêtements sont en effet dégradés après 300 h à 1300°C, probablement du fait qu'ils ne contiennent pas un réservoir suffisant en Si. Toutefois on remarquera qu'ils en contiennent davantage que les revêtements de type M₇Si₆ et il faut sans doute attribuer ces résultats à la microstructure des revêtements élaborés. L'observation des coupes transverses après oxydation a montré que les oxydes TiO₂ et SiO₂ ne forment une couche duplexe qu'à partir de 1400°C. En deçà, des mélanges de ces deux oxydes plus ou moins imbriqués sont systématiquement observés.

On notera que la présence de 1 à 2 % at. de niobium en substitution des atomes de titane dans TiO₂ a été clairement identifiée suite aux essais conduits à 1300°C et 1400°C. Comme bon nombre d'oxydes binaires tels que Nb₂O₅ [29], WO₃ [30], ZrO₂ [31] et SnO₂ [32] pour lesquels le cation est dans son état de valence maximum, TiO₂ est un semi-conducteur de type n [33]. Il présente un léger écart à la stœchiométrie correspondant à une déficience en oxygène, d'où l'écriture habituelle du composé sous-stœchiométrique correspondant TiO_{2-x}, x dépendant à la fois de la température et de la pression partielle d'oxygène pO₂. Il a été montré que pour les faibles pressions partielle d'oxygène, le défaut ponctuel prédominant est le titane interstitiel $Ti_i^{\circ\circ\circ}$ [34] alors que pour des valeurs de pO₂ proches de 1 atm les lacunes d'oxygène sont majoritaires [35]. Quoiqu'il en soit, les équilibres associés à ces défauts engendrent une semi-conduction électronique. Aussi, la substitution d'une partie des cations Ti^{IV+} par des cations de valence supérieure comme Nb^{V+} permet de diminuer la densité de défauts ponctuels en compensant une partie des charges liées aux lacunes anioniques. La diffusivité des espèces, dont celle de l'oxygène, est alors diminuée ce qui tend à accroître le caractère protecteur du rutile. Cette explication est notamment avancée pour expliquer le rôle bénéfique du niobium vis-à-vis de la résistance à l'oxydation des alliages intermétalliques Ti-Al [36] [37] [38]. Dans le cas présent, elle peut également limiter le transport d'oxygène au substrat et être potentiellement responsable des faibles vitesses d'oxydation obtenues.

Enfin à ces hautes températures, des pores sont systématiquement observés sous la couche d'oxydes. Ils ne semblent pas altérer l'adhérence de cette dernière. Leur origine est difficile à expliquer. A l'image de ce que qui a été avancé pour les revêtements M₇Si₆, il est fort probable que leur présence résulte d'un couplage entre des phénomènes diffusionnels (oxydation sélective du silicium et du titane, interdiffusion) et mécaniques (contraintes induites par les transformations de phases lors de l'oxydation).

Compte tenu de la susceptibilité au phénomène de peste de NbSi₂, des essais d'oxydation cyclique ont également été menés dans ce travail à plus basse température. On signalera que la grande majorité des auteurs focalisent leur attention sur le comportement de ce type de revêtement uniquement à très haute température, ce qui n'est clairement pas suffisant pour évaluer l'intérêt d'une composition de revêtement. En effet, si les résultats obtenus à 815°C sont tout à fait positifs puisque aucun système n'a souffert de dégradations accélérées, ceux des essais menés à 1100°C n'étaient pas attendus. En effet à ces températures les siliciures de métaux réfractaires devraient être moins fragiles qu'à 815°C, c'est du moins ce qui était

entendu au regard des performances affichées par les revêtements à base des phases M₇Si₆. Dans le cas de (Nb,Ti)Si₂, les durées de vie se sont avérées limitées à quelques centaines de cycles et peu reproductibles. On peut supposer pour tenter d'expliquer ce résultat que :

- la température de fusion de ce composé étant plus élevée, sa transition ductile fragile l'est également,
- la valeur de la contrainte critique à la rupture serait plus faible dans le cas de la phase (Nb,Ti)Si₂ comparativement à celle des siliciures complexes M₇Si₆,
- les coefficients de dilatation du substrat et du revêtement (ou du revêtement et de la couche d'oxydes) n'évoluent pas parallèlement avec la température. Un écart plus prononcé à 1100°C qu'à 815°C peut être à l'origine de ces mauvaises performances.

3) Optimisation du revêtement issu du pack 3

Comme dans le cas du revêtement M₇Si₆, des optimisations ont été menées afin d'augmenter la tenue en oxydation cyclique à 1100°C. La solution consistant à additionner du bore a rapidement été écartée car elle conduit à la formation d'une couche externe continue de borure de niobium et de titane. Au regard de l'étude menée sur les revêtements M₇Si₆, une telle microstructure ne peut mener à un gain en terme de résistance en condition cyclique.

L'effet de la réduction de l'épaisseur du revêtement et celui lié à l'addition de germanium ont été évalués dans ce travail. Ils n'ont pas menés aux résultats escomptés puisque aucun gain n'a été obtenu par ces biais.

Le germanium s'est co-déposé sans difficulté, et sa diffusion semble couplée à celle du silicium, les images X (Figure V-13) de ces deux éléments étant très proches ; une teneur quasi constante de l'ordre de 5 à 7 at.% a été obtenue dans le revêtement. L'addition de germanium avait été rapportée comme bénéfique dans la littérature par plusieurs auteurs [17] [18] dont Zhou [23], qui introduit du germanium dans un revêtement de type (Nb,Ti)Si₂.

Les essais d'oxydation ont montré que ce type de revêtements mène à des vitesses d'oxydation du même ordre de grandeur voire supérieures (essais thermogravimétriques de 50 h à 1400°C non présentés) à celles des revêtements sans germanium, ce qui va à l'encontre des données publiées [23]. Ces auteurs affectent le meilleur comportement en oxydation qu'ils observent à 1250°C à la formation d'une couche d'oxydes enrichie en germanium. La

présence de germanium dans cette zone n'a pas non plus été observée dans ce travail et semble tout à fait improbable au regard des valeurs d'enthalpies libres des oxydes à 1200°C (Tableau V-11).

Tableau V-11 : Enthalpies libres de formation (kJ.mol⁻¹) des oxydes de Ti, Si, Nb et Ge à 1200°C calculées à l'aide du logiciel HSC, par rapport à une mole de dioxygène

	TiO ₂ (g)	SiO ₂ (g)	Nb ₂ O ₅ (g)	GeO ₂ (g)
$\Delta_f G^0$	-678,7	-649,1	-507,3	-296,1

En effet, tout comme pour l'étain [39] [40], les autres éléments présents en surface des revêtements (Ti, Nb, Si) ont une affinité pour l'oxygène nettement plus élevée que le germanium. Aussi on assiste au cours de l'oxydation à un enrichissement superficiel en germanium des siliciures plutôt qu'à son départ vers les couches d'oxydes. L'effet à long terme de cet enrichissement en germanium de la surface est difficile à prédire car les diagrammes d'équilibre des systèmes Ti-Si-Ge ou Nb-Si-Ge ne sont pas disponibles. Toutefois, la stabilité thermique du système substrat-revêtement peut être affectée si la réfractarité des phases est diminuée par la substitution d'une partie des atomes de silicium par le germanium.

Conclusions

De nouvelles compositions de revêtements proches de celles rapportées dans la littérature ont été synthétisées en vue de pallier les faiblesses rencontrées avec le revêtement TiFeB à 815°C et à haute température. Cet objectif a pu être atteint puisque les résultats obtenus ont montré qu'un revêtement de composition (Nb,Ti)Si₂ diminue l'interdiffusion entre substrat et revêtement et apporte une protection vis-à-vis de l'oxydation pendant au moins 300 h à 1300°C et 50 h à 1400°C. Toutefois, une tenue en oxydation cyclique à 1100°C de seulement 300 cycles en moyenne a été obtenue quand les revêtements TiFe-B résistent à plus de 1000 cycles en moyenne à cette température. Ces résultats mettent en exergue une nouvelle fois le besoin de mener ces tests d'oxydation sur une large plage de température où le revêtement subit des sollicitations de natures diverses. Enfin, l'optimisation des propriétés de ce revêtement à 1100°C apparaît délicate. Les additions de B et de Ge menées dans ce travail n'ont pas permis de s'affranchir de cette limitation. Elles ont tout du moins permis de lever le doute sur un certain nombre de résultats de la littérature.

Références bibliographiques

- [1] Maex, K., & Van Rossum, M. (Eds.). (1995). Properties of metal silicides (No. 14). IET.
- [2] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., & Lipsitt, H. A. (1996). The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based In Situ composite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(12), 3801-3808.
- [3] Chu, F., Lei, M., Maloy, S. A., Petrovic, J. J., & Mitchell, T. E. (1996). Elastic properties of C40 transition metal disilicides. *Acta materialia*, 44(8), 3035-3048.
- [4] Yuge, K., Koizumi, Y., Hagihara, K., Nakano, T., Kishida, K., & Inui, H. (2012). First-principles study on phase stability of MoSi₂-NbSi₂ pseudobinary alloys. *Physical Review B*, 85(13).
- [5] Semenov, N. A. (2000). Oxidation resistance of niobium coated with titanium disilicide. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39(11-12), 560-562.
- [6] Chaïa, N. (2013). Mise au point de revêtements protecteurs pour le gainage du combustible en alliage de vanadium V-4Cr-4Ti destiné aux RNR-Na (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [7] Seifert H.J., Lukas H.L., Petzow G. & Metallkd Z. (1996).87(1), 2.
- [8] Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., and Sundman B. (2002) Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *Calphad*, 26, 273-312.
- [9] Geng, T., Li, C., Bao, J., Zhao, X., Du, Z., & Guo, C. (2009). Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Ti system. *Intermetallics*, 17(5), 343-357.
- [10] Zhao, J. C., Jackson, M. R., & Peluso, L. A. (2004). Mapping of the Nb–Ti–Si phase diagram using diffusion multiples. *Materials Science and Engineering: A*, 372(1), 21-27.
- [11] Zhao, J. C., Peluso, L. A., Jackson, M. R., & Tan, L. (2003). Phase diagram of the Nb–Al–Si ternary system. *Journal of alloys and compounds*, 360(1), 183-188.
- [12] Munro, T. C., & Gleeson, B. (1996). The deposition of aluminide and silicide coatings on γ -TiAl using the halide-activated pack cementation method. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(12), 3761-3772.
- [13] Massalski, T.B. (1990) Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., ASM Intl., Mater. Park, OH., USA.
- [14] Shah, D. M., & Anton, D. L. (1992). Evaluation of refractory intermetallics with A15 structure for high temperature structural applications. *Materials Science and Engineering: A*, 153(1), 402-409.
- [15] Kofstad, P. (1988). High temperature corrosion. Elsevier Applied Science Publishers, Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, 1988.
- [16] Haycock, E. W. (1959). Transitions from parabolic to linear kinetics in scaling of metals. *Journal of The Electrochemical Society*, 106(9), 771-775.
- [17] Cockeram, B. V., Rapp, R. A. (1995). Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method. *Surface and Coatings Technology*, 76, 20-27.
- [18] Cockeram, B. V., & Rapp, R. A. (1995). Oxidation-resistant boron-and germanium-doped silicide coatings for refractory metals at high temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 192, 980-986.
- [19] He, Y. R., Rapp, R. A., & Tortorelli, P. P. (1997). Oxidation-resistant Ge-doped silicide coating on Cr-Cr₂Nb alloys by pack cementation. *Materials Science and Engineering: A*, 222(2), 109-117.

- [20] Nunes, C. A., Júnior, D. M. P., Coelho, G. C., Suzuki, P. A., Da Silva, A. A. A. P., & Tomasiello, R. B. (2011). Isothermal Section of the Nb-Si-B System at 1700° C in the Nb-NbSi₂-NbB₂ Region. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32(2), 92-96.
- [21] Portebois, L., Mathieu, S., Bouizi, Y., Vilasi, M., & Mathieu, S. (2014). Effect of boron addition on the oxidation resistance of silicide protective coatings: A focus on boron location in as-coated and oxidised coated niobium alloys. *Surface and Coatings Technology*.
- [22] Seropegin, Y. D., & Rudometkina, M. V. (1987). Isothermal cross-section of the phase diagram of the Hf-Nb-Ge system at 1170 K. *Journal of the Less Common Metals*, 135(1), 127-135.
- [23] Wang, W., Yuan, B., & Zhou, C. (2014). Formation and oxidation resistance of germanium modified silicide coating on Nb based in situ composites. *Corrosion Science*, 80, 164-168.
- [24] Tian, X., & Guo, X. (2009). Structure and oxidation behavior of Si-Y co-deposition coatings on an Nb silicide based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation technique. *Surface and Coatings Technology*, 204(3), 313-318.
- [25] Zhao, L. X., Guo, X. P., & Jiang, Y. Y. (2007). Preparation and structural formation of oxidation-resistant silicide coatings on Nb-based alloy by pack cementation technique. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 17(4), 596.
- [26] Qiao, Y., & Guo, X. (2010). Formation of Cr-modified silicide coatings on a Ti-Nb-Si based ultrahigh-temperature alloy by pack cementation process. *Applied Surface Science*, 256(24), 7462-7471.
- [27] Alam, M. Z., Rao, A. S., & Das, D. K. (2010). Microstructure and high temperature oxidation performance of silicide coating on Nb-based alloy C-103. *Oxidation of metals*, 73(5-6), 513-530.
- [28] Majumdar, S., Sengupta, P., Kale, G. B., & Sharma, I. G. (2006). Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum. *Surface and Coatings Technology*, 200(12), 3713-3718.
- [29] Yan, C., & Xue, D. (2008). Formation of Nb₂O₅ Nanotube Arrays Through Phase Transformation. *Advanced Materials*, 20(5), 1055-1058.
- [30] Akiyama, M., Tamaki, J., Miura, N., & Yamazoe, N. (1991). Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO₂. *Chemistry Letters*, (9), 1611-1614.
- [31] Navio, J. A., Hidalgo, M. C., Colon, G., Botta, S. G., & Litter, M. I. (2001). Preparation and physicochemical properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ prepared by a sol-gel technique. *Langmuir*, 17(1), 202-210.
- [32] Jarzebski, Z. M., & Marton, J. P. (1976). Physical properties of SnO₂ materials I. Preparation and defect structure. *Journal of the electrochemical Society*, 123(7), 199C-205C.
- [33] Pichat, P., Herrmann, J. M., Courbon, H., Disdier, J., & Mozzanega, M. N. (1982). Photocatalytic oxidation of various compounds over TiO₂ and other semiconductor oxides; Mechanistic considerations. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60(1), 27-32.
- [34] Marucco, J. F., Gautron, J., & Lemasson, P. (1981). Thermogravimetric and electrical study of non-stoichiometric titanium dioxide TiO_{2-x} between 800 and 1100° C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42(5), 363-367.
- [35] Haul, R., & Dümbgen, G. (1965). Sauerstoff-selbstdiffusion in rutilkristallen. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 26(1), 1-10.
- [36] Mungole, M. N., Balasubramaniam, R., & Ghosh, A. (2000). Oxidation behavior of titanium aluminides of high niobium content. *Intermetallics*, 8(7), 717-720.
- [37] Jiang, H., Hirohasi, M., Lu, Y., & Imanari, H. (2002). Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0-50 at.%) Al. *Scripta Materialia*, 46(9), 639-643.

[38] Varma, S. K., Chan, A., & Mahapatra, B. N. (2001). Static and cyclic oxidation of Ti-44Al and Ti-44Al-xNb alloys. *Oxidation of Metals*, 55(5-6), 423-435.

[39] Knittel, S., Mathieu, S., & Vilasi, M. (2014). Effect of tin addition on Nb-Si-based in situ composites. Part I: Structural modifications. *Intermetallics*, 47, 36-42.

[40] Knittel, S., Mathieu, S., Portebois, L., & Vilasi, M. (2014). Effect of tin addition on Nb-Si-based in situ composites. Part II: Oxidation behaviour. *Intermetallics*, 47, 43-52.

Conclusion générale et perspectives

I) Conclusion générale

Les présents travaux de doctorat ont été conduits dans le cadre du projet européen HYSOP visant à poursuivre le développement des matériaux de structure de type $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Deux voies ont été suivies dans le but d'augmenter la tenue à l'oxydation du système étudié : la première a consisté à modifier la taille de la microstructure de l'alliage, et la seconde à optimiser les solutions de revêtements protecteurs compatibles.

La composition **44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si** (en % at.) a été synthétisée au cours du projet par plusieurs procédés d'élaboration (fusion à l'arc et métallurgie des poudres). Nous avons pu vérifier par le biais d'une caractérisation fine des trois microstructures disponibles (chapitre III) que la composition des phases ainsi que leurs proportions étaient parfaitement similaires. Seule la finesse des microstructures a été affectée.

Les propriétés en oxydation de ces alliages ont été évaluées de façon systématique à 815°C et à 1100°C. A ces deux températures, nous avons observé qu'un affinement de la microstructure était bénéfique à la tenue à l'oxydation de ces matériaux. A 1100°C les cinétiques d'oxydation, purement paraboliques sur les durées étudiées, ont été ralenties d'un facteur 3 pour la microstructure la plus fine. Cet effet est encore plus marqué à 815°C, température à laquelle les échantillons obtenus par métallurgie des poudres ne sont plus sujets au phénomène de peste, alors que des dégradations catastrophiques sont apparues après seulement 37 h d'essai pour les alliages fondus à l'arc. Des mécanismes d'oxydation et des modèles diffusionnels permettant de rendre compte des cinétiques d'oxydation des alliages ont pu être proposés à ces deux températures.

Malgré l'augmentation significative de la résistance à l'oxydation des alliages $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ obtenue, ces matériaux restent inutilisables dans les conditions d'application visées sans un traitement de surface permettant de stopper la réaction du substrat avec l'oxygène. Dans ce sens, des travaux ayant été conduits antérieurement au laboratoire ont démontré le potentiel de certaines natures de revêtements ainsi que la faisabilité de ces dépôts par la technique de cémentation activée en caisse.

Dans le présent travail (chapitre IV), des essais d'oxydation conduits sur des durées d'exposition prolongées (200 h à 1200°C) ont permis de sélectionner les compositions de revêtements les plus compatibles avec les températures maximales d'emploi visées : le revêtement au fer s'est révélé comme étant le plus adapté parmi les siliciures complexes $(\text{Nb,Ti})_3\text{X}_3\text{CrSi}_6$ (avec $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni). Différentes pistes ont alors été suivies afin d'augmenter la tenue de ces revêtements $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFe}$ lors de sollicitations thermomécaniques, et de nombreux tests d'oxydation ont été déployés afin d'évaluer de façon exhaustive le comportement des revêtements optimisés :

- Les ajouts de nickel ($\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeNi}$) ont apporté un gain très marqué en termes de durées de vie en conditions de cyclage thermique à 815°C et à 1100°C, mais ils se sont révélés préjudiciables à la stabilité structurale aux plus hautes températures,
- Le traitement additionnel de boro-siliciuration a permis d'atteindre l'objectif des 1000 cycles à 1100°C tout en maintenant une stabilité thermique relativement élevée. Les essais visant à approcher les conditions environnementales réelles régnant dans les turbomachines (sous vapeur d'eau et en présence de verre silicaté type CMAS) se sont alors focalisées sur ce revêtement $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$. Les résultats se sont révélés prometteurs puisqu'aucun effet marqué de ces agents agressifs n'a été observé.

Aussi, ce type de revêtement a été choisi afin de recevoir une barrière thermique (en zircone yttriée et en zirconate de gadolinium) élaborée par EB-PVD chez le partenaire DLR. Il a été démontré à travers des essais d'oxydation cycliques de plus de 1000 cycles à 1100°C et 500 cycles à 1200°C que l'oxyde formé à la surface des revêtements $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$ est une couche d'accroche efficace à la barrière thermique.

Hélas, malgré les efforts déployés pour augmenter la stabilité thermique entre le composite $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ et les revêtements $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFeB}$, la tenue à l'oxydation des systèmes est restée limitée lorsque les températures d'essai ont dépassé 1250°C. De plus, ce type de revêtement demeure l'un des plus sensibles à la fissuration aux températures intermédiaires.

Face à ces limitations, de nouvelles compositions de revêtements ont été synthétisées sur la base de données de la littérature et de résultats obtenus au laboratoire. Le choix s'est porté sur le développement de siliciures, dits simples, de type MSi_2 . Les objectifs fixés ont été atteints puisque les revêtements $(\text{Nb,Ti})\text{Si}_2$ ont affiché une stabilité thermique avec le substrat élevée assurant la protection vis-à-vis de l'oxydation sur plus de 300 h à 1300°C et 50 h à 1400°C.

De plus, ces revêtements n'ont pas subi de dégradations accélérées à 815°C. Toutefois, leur tenue à l'oxydation cyclique à 1100°C est restée limitée à 300 cycles environ malgré nos tentatives d'optimisation (ajouts de B, Ge).

Ainsi, aucun des revêtements développés, que ce soit les siliciures de structure complexe M_7Si_6 ou simple $(Nb,Ti)Si_2$, ne protège efficacement de l'oxydation les composites Nb_{ss} - Nb_5Si_3 sur la gamme 800-1400°C. Les uns sont particulièrement intéressants jusqu'à 1100°C, les autres à partir de 1000°C et jusqu'à 1200-1250°C, les derniers de l'ambiante à 1000°C puis de 1200°C à 1400°C. Ces résultats illustrent la nécessité de tester ce type de revêtement de manière systématique sur la gamme de températures la plus large possible, en conditions isotherme et cyclique, en vue d'obtenir une idée aussi complète que possible du potentiel des revêtements élaborés.

Finalement ces conclusions n'ont pu être établies de façon certaine qu'au prix d'une caractérisation soignée des échantillons et de l'optimisation des techniques d'analyse élémentaires en tenant compte de l'environnement chimique des éléments quantifiés.

II) Perspectives

Au cours de ce travail, notre attention s'est particulièrement focalisée sur la compréhension et l'amélioration du comportement à l'oxydation des alliages et des systèmes revêtus. Toutefois, il sera nécessaire d'évaluer l'effet des différentes modifications apportées, que ce soit de microstructure des alliages ou de nature de revêtement, sur les propriétés mécaniques des pièces. Cette évaluation est actuellement en cours sur les alliages élaborés par métallurgie des poudres dans le cadre du projet HYSOP (partenaire KIT.). Elle doit permettre de confirmer l'intérêt de cette technique pour élaborer ces alliages Nb_{ss} - Nb_5Si_3 .

Les revêtements M_7Si_6 -TiFeB ont été sélectionnés, parmi l'ensemble des couches de liaison développées dans HYSOP, au regard de leurs aptitudes à protéger les substrats base niobium en vue de protéger les pièces lors d'essais en banc-brûleur. Ils auront lieu dans les 6 prochains mois. Ces essais, permettant de se rapprocher encore plus des conditions réelles régnant dans les sections les plus chaudes des turbomachines, vont être conduits au sein de la société ICAR en condition cyclique à deux températures, 1100°C et 1200°C. La température de fusion du

verre modèle type CMAS présenté dans ce mémoire étant de l'ordre de 1170°C, des échantillons seront également testés à 1200°C avec pré-dépôt de mélange silicaté.

Globalement nous avons pu montrer que certaines compositions de revêtement M_7Si_6 ($X = Ni$ ou $Fe + Ni$) sont extrêmement performantes pour protéger les substrats $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ sur la gamme 800-1100°C. Aussi, compte tenu de leurs densités, ces systèmes pourraient être compatibles avec les conditions rencontrées dans certaines zones des turbines aéronautiques. Ils permettraient de disposer de systèmes métalliques capables de couvrir la gamme de température 700-1000°C ; c'est-à-dire la gamme de température où les alliages intermétalliques $TiAl$ ($\rho \approx 4$) ne peuvent plus être utilisés et où l'emploi d'un superalliage base nickel de densité élevée ($\rho \approx 9$) porte préjudice au poids de la turbomachine.

De manière plus fondamentale, cette étude nous a permis d'identifier un certain nombre de phénomènes qui mériteraient d'être mieux compris. Nous en évoquons quelques-uns ici :

- L'effet de la nature du métal de transition (Fe , Co ou Ni) sur les propriétés physicochimiques de ces phases. L'addition de quelques pourcents de nickel conduit à des modifications brutales de stabilité structurale. Pour tenter de comprendre ces différences entre des composés de même structure, des analyses radiocristallographiques (sur capillaire tournant, anticathode de Mo) ont été initiées afin de résoudre les structures cristallographiques et d'identifier les sous-réseaux des espèces responsables du comportement en oxydation. L'analyse de ces données sera menée dans les prochains mois.
- La formation des porosités observées sur les faciès d'oxydation de ces revêtements est mal comprise. Elle peut résulter du processus d'oxydation, de transformations de phases ou d'effets mécaniques liés aux différences de coefficient de dilatation. Des caractérisations ont été menées récemment par tomographie X et indiquent déjà que ces porosités ne sont pas un fait de la préparation métallographique. Quelques résultats obtenus dans ce travail semblent montrer qu'il ne s'agit pas d'un effet de l'oxydation puisque des porosités apparaissent après des traitements sous argon.
- La différence de comportement en oxydation entre les composés $(Nb,Ti)Si_2$ (hexagonal $P6_222$) et $(Ti,Nb)Si_2$ (Orthorhombique $Fddd$) dont les compositions chimiques là aussi ne diffèrent que de quelques pourcents et dont leurs oxydes sont rigoureusement identiques.

Finalement, une dernière voie de développement consistant à apporter des éléments capables de ductiliser la phase **(Nb,Ti)Si₂** resterait à évaluer. Parmi les différentes pistes, la substitution d'une partie des atomes de niobium et de titane par du vanadium méritera d'être poursuivie. En effet, même si la littérature ne permet pas d'affirmer directement cette hypothèse, les propriétés du di-siliciure de vanadium VSi₂ sont compatibles avec une augmentation de la ductilité des revêtements à plusieurs titres :

- sa structure C-40 (hexagonal *P6₂22*) est identique à celle de NbSi₂ et une solution solide étendue existe en ces deux composés,
- sa température de fusion (1680°C [1]) est inférieure de 280°C à celle de NbSi₂ et peut contribuer à diminuer la température de transition ductile fragile du système globale,
- sa dureté à température ambiante est inférieure à celle de NbSi₂ (respectivement 8,9 GPa contre 10,5 GPa [2])
- les travaux de Chaïa [3] ont montré que (i) le vanadium peut être co-déposé en milieu chlorure via la technique de pack cémentation (ii) la résistance des revêtements VSi₂ sous sollicitations thermomécaniques sur la gamme 700-1100°C est élevée.

[1] Maex, K., & Van Rossum, M. (Eds.). (1995). Properties of metal silicides (No. 14). IET.

[2] Samsonov, G. V. (1980) I. M. Handbook of Refractory Compounds,. IFI/Plenum Data Company.

[3] Chaïa, N. (2013). Mise au point de revêtements protecteurs pour le gainage du combustible en alliage de vanadium V-4Cr-4Ti destiné aux RNR-Na (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

Table des tableaux

Tableau I-1 : Composition (% at.) des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃ étudiés dans [24]	18
Tableau I-2 : Transformations subies par les phases constituant l'alliage MASC au cours du processus de cémentation	29
Tableau II-1 : Composition chimique des trois lots de poudres élaborés au cours du projet HYSOP ‡	47
Tableau II-2 : Mode d'élaboration des alliages 44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si (% at.) fournis par l'IRC de Birmingham qui seront étudiés aux chapitres III, IV et V	49
Tableau II-3 : Liste des matières premières utilisées au cours de cette étude	50
Tableau II-4 : Ensemble des composés élaborés au four à arc électrique au cours de cette étude	51
Tableau II-5 : Enthalpies libres de formation (kJ.mol ⁻¹) à 1150°C calculées à l'aide du logiciel HSC, par rapport à une mole de Cl ₂ ou de F ₂	54
Tableau II-6 : Conditions d'essais et type d'échantillon testé dans le « montage vapeur d'eau »	62
Tableau II-7 : Caractéristiques des oxydes utilisés afin d'élaborer le CMAS modèle.....	64
Tableau II-8 : Composition théorique et après synthèse (EDS avec standards) du verre modèle CMAS.....	64
Tableau II-9 : Standards utilisés pour le dosage EDS (15 kV) des éléments présents dans les phases intermétalliques rencontrées dans le cadre de ces travaux. Les standards annotés # ont été synthétisés au laboratoire.....	69
Tableau II-10 : Standards utilisés pour le dosage EDS (15 kV) des éléments présents dans les oxydes rencontrés dans le cadre de ces travaux, l'oxygène étant dosé par stœchiométrie	69
Tableau III-1 : Compositions (% at.) obtenues par EDS avec standards des phases mentionnées au Tableau III-1	77
Tableau III-2 : Pressions d'équilibre en oxygène des différents couples métal/oxyde à 1200°C calculées à l'aide du logiciel HSC chemistry.....	79

Tableau III-3 : Paramètres de maille, fractions massiques et facteurs d'accord R_{wp} & R_b déduits à partir de l'affinement Rietveld des clichés de diffraction des échantillons élaborés par métallurgie des poudres.....	82
Tableau III-4 : Fractions volumiques moyennées sur 10 valeurs déterminées par analyse d'image, densités calculées et fractions massiques déduites pour les phases en présence dans les échantillons fondus à l'arc (24 h – 1200°C)	83
Tableau IV-1 : Conditions de dépôt mises en œuvre pour l'optimisation des revêtements (TiFeCr) ₇ Si ₆	111
Tableau IV-2 : Nature et composition des phases identifiées dans les strates constitutives des revêtements présentés à la Figure IV-3	114
Tableau IV-3 : Enthalpies libres de formation (kJ.mol ⁻¹) des borures de Nb, Ti, Cr et Fe à 1000°C calculées à l'aide du logiciel HSC, par rapport à une mole de bore	135
Tableau V-1 : Composition chimique des alliages donneurs Ti _x Si _y et diffractogrammes de rayons X sur poudres obtenus après 5 jours de traitement thermique à 1200°C sous vide secondaire.....	147
Tableau V-2 : Enthalpies libres de formation (kJ.mol ⁻¹) à 1200°C calculées à l'aide du logiciel HSC, par rapport à une mole de dichlore	147
Tableau V-3 : Composition des packs utilisés pour réaliser les co-dépôts Ti-Si.....	148
Tableau V-4 : Aspect macroscopique des échantillons revêtus à 1200°C avec les 3 packs définis au Tableau VI-3 et prises de masse associées.	148
Tableau V-5 : Composition (MEB-EDS avec standards en % at.) des phases présentes dans les différentes zones de la Figure V-3, entre parenthèse la structure du composé formé et l'épaisseur correspondante	150
Tableau V-6 : Macrographies et variations de masse des échantillons revêtus à partir des packs 1,2 et 3 après 300 h à 1300° C sous air.	155
Tableau V-7 : Vue en coupe et compositions des phases en présence dans un échantillon revêtu à partir du pack 3 et oxydé 300 h à 1300°C	156
Tableau V-8 : (a) Suivi thermogravimétrique enregistré pour un échantillon revêtu par le pack 3 et oxydé 50 h à 1400°C (b) Faciès d'oxydation correspondant (MEB-BSE 15kV)...	159

Tableau V-9 : Enthalpies libres de formation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculées à 1200°C à l'aide du logiciel HSC pour une mole de dichlore. 168

Tableau V-10 : Vue en coupe (MEB mode BSE, 15 kV) de l'échantillon élaboré à partir du ciment 20Ti-70Si-10Ge (en % at.) 2 h 30 à 1200°C , composition des phases en présence et structure type 169

Tableau V-11 : Enthalpies libres de formation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des oxydes de Ti, Si, Nb et Ge à 1200°C calculées à l'aide du logiciel HSC, par rapport à une mole de dioxygène..... 177

Table des figures

Figure I-1 : Evolution du comportement à la rupture sous contrainte d'un alliage de type MASC et de deux superalliages base Ni monocristallins (de seconde et de troisième générations) dans la représentation de Larson-Miller ($C=20$) face à a) la contrainte à la rupture et b) la contrainte à la rupture spécifique [7].	9
Figure I-2: Diagramme d'équilibres de phases du système binaire Nb-Si calculé par David et al. [12] (les traits pointillés matérialisent la gamme de compositions typiques de composites Nb_{ss} - Nb_5Si_3)	10
Figure I-3 : a) Microstructure d'un alliage hypoeutectique Nb-12Si traité thermiquement 48 h à 1700°C [13] et b) Microstructure d'un alliage hypereutectique Nb-23Si traité thermiquement 100 h à 1500°C [14]	11
Figure I-4 : a) Représentation schématique du diagramme de phases Nb-Ti-Si sur la gamme 0-37,5 % at. de Si [30] et b) Représentation schématique du coin riche en métal du système ternaire Nb-Hf-Si [31]	13
Figure I-5 : Vue en section d'un alliage MASC oxydé 100 h à 815°C, avec à sa gauche la couche d'oxydes, puis la zone d'oxydation interne, et à droite le composite intact [24].	16
Figure I-6 : Schéma représentant la concentration en oxygène en fonction de la profondeur de diffusion de l'oxygène dans un composite Nb_{ss} - Nb_5Si_3 en cours d'oxydation.	17
Figure I-7 : Evolution des constantes paraboliques d'oxydation kp en fonction de la fraction massique de solution solide Nb_{ss} .	18
Figure I-8 : Diagramme d'équilibre de phases binaires Nb-Al proposé par Kattner [2]	21
Figure I-9 : Revêtement $NbAl_3$ développé par aluminisation haute activité sur un substrat de Niobium pur (16 h 1000°C) [63]	21
Figure I-10 : Revêtement NiAl développé en surface d'un alliage Nb-Nb ₃ Al [64]	22
Figure I-11 : Comparaison entre a) un couple de diffusion Nb/Si (16 h à 1350°C [84]) et b) un revêtement déposé par siliciuration haute activité sur un alliage C-103 (Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr-0.5Ta-0.5W en % at) (6 h 1100°C [81]).	24
Figure I-12 : Vue en coupe d'un revêtement $NbSi_2$ déposé sur un substrat C-103 après 5 h d'exposition à l'air à 1100°C [81].	25

Figure I-13 : Variation de masse en fonction de la durée d'exposition à l'air à différentes températures pour des échantillons de NbSi ₂ massifs [89]	25
Figure I-14 : Variation de masse d'un alliage C-103 nu ou revêtu par NbSi ₂ lors d'expositions à l'air à 1100°C en condition isotherme et cyclique (cycles de 15 min) en fonction du temps	26
Figure I-15 : Structures cristallographiques et compositions chimiques déterminées à la microsonde électronique des différentes strates observables sur les sections transverses des revêtements M ₇ Si ₆ -TiCo à l'issue d'une cémentation de 24h à 1200°C sur un substrat MASC.	29
Figure I-16 : Courbes d'oxydation cyclique enregistrées à 1100°C pour l'oxydation des alliages MASC revêtus par M ₇ Si ₆ -TiX (X = Fe, Co ou Ni)	30
Figure I-17 : Pressions de vapeur des espèces volatiles du système Cr-O-H en fonction de la température calculées à partir des données thermodynamiques de [116] dans une atmosphère contenant 10 ⁻² MPa H ₂ O(g) and 10 ⁻² MPa O ₂ (g)	33
Figure I-18 : Pressions de vapeurs des espèces volatiles du système Si-O-H en fonction de la température calculées à partir des données thermodynamiques de [117] (A) et [118] (K) (x(H ₂ O) =0,37 and P(total) =1 bar)	33
Figure I-19 : Illustration des quantités de sable ingérées par les turbines lors du décollage d'un avion C-17 Globemaster [120].....	34
Figure I-20 : Macrographie d'une portion d'aube de turbine de retour de vol ayant subi un écaillage important de la barrière thermique []	35
Figure II-1 : Macrographie du lingot de 150 mm de diamètre pesant 50 kg élaboré par fusion à l'arc d'éléments purs	46
Figure II-2 : a) Cylindres de 44 mm de diamètre usinés dans le lingot de 50 kg b) Barres de 75 mm de diamètre coulées à partir de la chute du lingot visible en Figure II-2 a).....	47
Figure II-3 : Vues en section (MEB-BSE) des différents lots de poudres obtenus à l'issue de l'étape d'atomisation a) < 25 µm b) 25-45 µm c) 45-106 µm et d) 106-225 µm	48
Figure II-4 : Matrice en acier bas carbone scellée sous vide secondaire contenant la poudre Nb-Nb ₅ Si ₃ avant l'étape de HIPping	49
Figure II-5 : Vue en section (MEB-BSE) de l'interface matrice en acier – alliage Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃ à l'issue de l'étape de HIPping.....	49

Figure II-6 : Schéma de principe du four à arc disponible au laboratoire	51
Figure II-7 : Fabrication du réacteur par travail de la silice à chaud : étape permettant de réaliser l'étranglement.....	52
Figure II-8 : Ampoule de silice scellée sous vide secondaire contenant un ciment broyé avant traitement thermique.....	52
Figure II-9 : Pressions partielles à l'équilibre d'halogénures métalliques produites par le mélange de Fe, Cr et Si purs activé par CrCl_3 ; les calculs sont réalisés à l'aide du logiciel HSC [7].....	55
Figure II-10 : Dispositif expérimental permettant la réalisation des cémentations activées in pack à l'échelle du laboratoire.....	58
Figure II-11 : Vue en coupe de la thermobalance symétrique TAG 1750.....	59
Figure II-12 : Essais à blanc menés sur le TAG 1750 à 1400°C, 1300°C, 1200°C et 1100°C pour des durées de 10 h.....	59
Figure II-13 : Macrographie de la suspension de Pt utilisée dans le montage Setsys-Wetsys à l'issue d'essais d'oxydation de revêtements chromine-formeurs sous vapeur d'eau et morphologies des dépôts de Cr_2O_3 (MEB-SE).....	60
Figure II-14 : Schéma de principe du « montage vapeur d'eau » mis en place au laboratoire.....	61
Figure II-15 : Schéma du montage de cyclage thermique disponible au laboratoire	63
Figure II-16 : Morphologie du CMAS après élaboration et broyage manuel et cliché DRX associé	64
Figure II-17 : Simulations Monte Carlo réalisées avec le logiciel CASINO [18] pour un faisceau de 200 électrons accélérés à 15 kV en interaction avec des siliciures de composition 35Nb-16Ti-2Hf-2Cr-44Si-1Al, 25Nb-9Ti-1Hf-65Si et 1Nb-49,5Ti-49,5Si.....	68
Figure II-18 : Spectres d'émission X mesurés sur une phase contenant du bore dans un revêtement brut d'élaboration (présenté au chapitre IV), autour de la raie K_α du bore à la fois en EDS et en WDS	70
Figure III-1 : Comparaison des trois microstructures d'échantillons composites $\text{Nb}_{\text{ss}}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (MEB-BSE) à différents grossissements	77

- Figure III-2 :** Diffractogrammes de rayons X mesurés sur des échantillons massifs de composite Nb_{ss}-Nb₅Si₃ (44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si % at.) élaborés par fusion à l'arc ou par métallurgie des poudres..... 80
- Figure III-3 :** Cliché de diffraction expérimental (1), calculé (2) et différence (3) pour l'alliage HIP (106-225). Les barres verticales sont les positions de Bragg 81
- Figure III-4 :** Exemple d'analyse d'image réalisée sur l'échantillon fondu à l'arc à l'aide du logiciel IMAGEJ [9] a) Cliché BSE brut b) Seuillage des phases Nb_{ss} + γ -Nb₅Si₃ c) Seuillage de la phase γ -Nb₅Si₃ d) Seuillage des précipités de HfO₂..... 83
- Figure III-5 :** Courbes thermogravimétriques enregistrées lors de l'oxydation isotherme de 50 h à 1100°C des trois microstructures d'alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃..... 85
- Figure III-6 :** Morphologie typique d'un alliage Nb_{ss}-Nb₅Si₃ oxydé 50 h à 1100°C (à gauche) et diffractogrammes enregistrés sur les couches d'oxydes desquamées et broyées manuellement (à droite)..... 85
- Figure III-7 :** Faciès d'oxydation des trois microstructures de composites après 50 h à 1100°C (à gauche : vue d'ensemble à grandissement constant et à droite : focalisation sur la zone d'oxydation interne)..... 86
- Figure III-8 :** Cartographies X élémentaires de O, Ti, Cr, Si, Nb, Hf et Al (EDS-15 kV) sur le faciès d'oxydation du composite élaboré par fusion à l'arc oxydé 50 h en conditions isothermes à 1100°C..... 86
- Figure III-9 :** Vue en section de l'interface entre la couche d'oxydes résiduelle et la zone d'oxydation interne à l'issue d'une exposition 50 h à 1100°C d'un composite HIP < 25 88
- Figure III-10 :** a) Suivis thermogravimétriques des trois alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ au cours des 50 h à 1100°C tracés en fonction de la racine carrée du temps et b) Valeurs des constantes d'oxydation paraboliques globales déduites de la valeur des coefficients directeurs des segments linéaires..... 89
- Figure III-11 :** a) Courbes thermogravimétriques enregistrées en continu lors de l'oxydation isotherme de 100 h à 815°C des trois microstructures d'alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ b) Variations de masse mesurées manuellement au cours de l'exposition à 815°C sur le long terme pour les alliages élaborés par métallurgie des poudres 92
- Figure III-12 :** Vues macroscopiques des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ après différents temps d'expositions à 815°C 93
- Figure III-13 :** Vue en section des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ après différentes durées d'oxydation isotherme à 815°C 94

Figure III-14 : Vue en coupe de l'interface couche d'oxydes – zone d'oxydation interne pour les trois microstructures d'alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃ oxydés à 815°C	95
Figure III-15 : Evolution de l'épaisseur de la zone d'oxydation interne en fonction de la racine carrée du temps à 815°C pour l'alliage HIP <25	97
Figure III-16 : Schéma récapitulatif du mécanisme d'oxydation de l'alliage HIP<25 à 815°C	99
Figure III-17 : Evolution de l'épaisseur de la zone d'oxydation interne en fonction de la racine carrée du temps à 815°C pour l'alliage HIP <25	100
Figure III-18 : a) Variations de masse mesurées pour les trois familles d'échantillons au cours d'essais cycliques (1 h à 815°C suivi de 10 min à température ambiante) b) Aspect macroscopique des échantillons en cours de cyclage.....	101
Figure IV-1 : Macrographies, prises de masse et vues en coupe (MEB - BSE 15 kV) des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃ revêtus par les phases (Ti ₅ X ₃ Cr) ₇ Si ₆ (ou X=Fe, Co ou Ni) après 100 h et 200 h d'oxydation à 1200°C.....	107
Figure IV-2 : Diffractogrammes de rayons X mesurés en surface des échantillons revêtus à partir des conditions de dépôt du Tableau IV-1	112
Figure IV-3 : Vues en coupe des échantillons (MEB mode BSE 15 kV) revêtus à partir des conditions de dépôt du Tableau IV-1 et cartographies X élémentaires.....	113
Figure IV-4 : a) Variations de masse et macrographies des échantillons revêtus par (TiFeNiCr) ₇ Si ₆ , (TiFeCr) ₇ Si ₆ + Si et (TiFeCr) ₇ Si ₆ + SiB en fonction du nombre de cycles à 815°C b) Vues en coupe (MEB-mode BSE 7 ou 15 kV) des échantillons après respectivement 3000, 10 et 30 cycles à 815°C	121
Figure IV-5 : a) Variations de masse et macrographies des échantillons revêtus par (TiFeNiCr) ₇ Si ₆ , (TiFeCr) ₇ Si ₆ + Si et (TiFeCr) ₇ Si ₆ + SiB en fonction du nombre de cycles à 1100°C b) Vues en coupe (MEB-mode BSE 15 kV) des échantillons après respectivement 320 & 2588 cycles, 320 cycles et 676 & 1095 cycles à 1100°C	123
Figure IV-6 : a) Variations de masse et macrographies des échantillons revêtus après 100 h et 200 h d'oxydation isotherme à 1200°C b) Vues en coupe (MEB-BSE) et nature des phases en présence à l'issue des 200 h à 1200°C	125
Figure IV-7 : Variations de masse des échantillons revêtus par M ₇ Si ₆ -TiFeB après 100 h, 200 h et 500 h d'oxydation à 1200°C sous air ou sous air + 7,5 % d'humidité absolue.....	127

- Figure IV-8 :** Vue en coupe des échantillons revêtus par M_7Si_6 -TiFeB après 500 h d'oxydation à 1200°C sous air ou sous air + 7,5 % d'humidité absolue, nature et composition des phases en présence 128
- Figure IV-9 :** Macrographies et vues en coupe des échantillons revêtus par M_7Si_6 -TiFeB après 300 h d'exposition à 1300°C à l'air ou sous argon 129
- Figure IV-10 :** Vues de surface et en coupe des échantillons revêtus par M_7Si_6 -TiFeB à l'issue des tests de corrosion par les CMAS (30 mg.cm^{-2}) à 1250°C et 1300°C pendant 50 h et Focus sur la couche de corrosion et composition des phases indexées 132
- Figure IV-11 :** Image X du bore obtenu après 3h de boro-siliciuration à 1000°C d'un revêtement $(Ti,Fe,Cr)_7Si_6$ 135
- Figure IV-12 :** Image BSE et cartographie de répartition X de la coupe transverse de l'échantillon boro-siliciuré après 100 h d'oxydation à 1200°C sous air 137
- Figure IV-13 :** Composites Nb_{ss} - Nb_5Si_3 revêtus avec le revêtement M_7Si_6 -TiFeB, puis recouverts sur une face de $Gd_2Zr_2O_7$ après oxydation cyclique à l'air : 1000 cycles d'1 h à 1100°C (à gauche) et 500 cycles d'1 h à 1200°C (à droite) 140
- Figure V-1 :** Diagramme d'équilibres de phases du système Ti-Si modélisé par Seifert *et al.* [7] 145
- Figure V-2 :** Activités élémentaires au sein du diagramme d'équilibre binaire Ti-Si et activité du silicium dans $NbSi_2$ (en traits pointillés) calculées à 1200°C à partir de [7] et [9] à l'aide du logiciel ThermoCalc 146
- Figure V-3 :** Vues en coupe des systèmes revêtus à 1200°C à partir des packs 1,2 et 3 (MEB-BSE 15 kV) 149
- Figure V-4 :** Cartographies X élémentaires du Ti, Al, Si, Nb et O (EDS – 15 kV) sur le revêtement développé à partir du pack 1 151
- Figure V-5 :** Cartographie X élémentaire (EDS-15kV) du Si, Ti et Nb au niveau de l'interface couche d'oxydes-revêtement protecteur développé à partir du pack 3 après 300 h d'oxydation à 1300°C 157
- Figure V-6 :** Représentation $\log(\Delta m/S) - \log(t)$ de la courbe thermogravimétrique de l'échantillon revêtu avec le pack 3 et oxydé 50 h à 1400°C 159
- Figure V-7 :** a) Variations de masse des échantillons revêtus à partir des packs 1, 2 et 3 en fonction du nombre de cycles à 815°C ; b) Macrographies des échantillons prises à 50, 1000 et 2500 cycles. 161

- Figure V-8 :** a) Variations de masse des échantillons revêtus à partir des packs 1, 2 et 3 en fonction du nombre de cycles à 1100°C ; b) Macrographies des échantillons prises à 50 cycles, 250 cycles et lors de l'arrêt de l'essai..... 162
- Figure V-9 :** Faciès d'oxydation (mode BSE) de l'échantillon élaboré à partir du pack 2 après 452 cycles à 1100°C (a) zone peu affectée (b) zone où le substrat est atteint..... 164
- Figure V-10:** a) Vue en coupe du système revêtu à partir du pack 3 pendant 1 h à 1200°C et b) Epaisseur totale des revêtements (pack 3) en fonction du temps de dépôt à 1200°C 166
- Figure V-11 :** Vue en coupe d'un échantillon revêtu à partir du pack 3 pendant 1 h et oxydé 300 h à 1300°C..... 167
- Figure V-12 :** Variations de masse des échantillons revêtus à partir du pack 3 (1 h 1200°C) en fonction du nombre de cycles subis à 1100°C 167
- Figure V-13 :** Cartographies X élémentaires du Ti, Al, Si, Nb, et Ge (EDS – 15 kV) sur le revêtement élaboré à partir de l'alliage donneur 20Ti-70Si-10Ge (% at.) et déposé 2 h 30 à 1200°C..... 170
- Figure V-14 :** Variation de masse des échantillons revêtus à partir de l'alliage donneur Ti20-Si70-Ge10 (% at.)..... 170
- Figure V-15 :** Faciès d'oxydation (MEB-mode BSE) d'un échantillon élaboré à partir de l'alliage donneur Ti20-Si70-Ge10 (% at.) après 651 cycles à 1100°C 171
- Figure V-16 :** Cartographies X élémentaires du silicium et du germanium (EDS – 15 kV) sur le revêtement élaboré à partir de l'alliage donneur 20Ti-70Si-10Ge (% at.) après 651 cycles à 1100°C..... 171
- Figure V-17 :** Section isotherme Nb-Ti-Si à 1200°C de Zhao et al. [10] 173

Annexe : Publications

I) Protective Coatings for Niobium Alloys: Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of $(\text{TiXCr})_7\text{Si}_6$ with X = Fe, Co and Ni

Oxid Met (2013) 80:243–255
DOI 10.1007/s11085-013-9376-0

ORIGINAL PAPER

Protective Coatings for Niobium Alloys: Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of $(\text{TiXCr})_7\text{Si}_6$ with X = Fe, Co and Ni

Léo Portebois · Stéphane Mathieu ·
Stéphane Knittel · Lionel Aranda · Michel Vilasi

Received: 12 June 2012 / Published online: 10 February 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract Intermetallic single phases $(\text{TiXCr})_7\text{Si}_6$ (with X = Fe, Co or Ni) were manufactured by uniaxial hot pressing. Their full characterization (SEM + XRD) highlighted that the nature of the metal constituent X influenced the chromium content in the silicide compositions. Both isothermal and cyclic oxidation studies at a temperature as high as 1300 °C evidenced very low degradation rate for all compounds and lifetime at 1100 °C exceeded 4700 cycles. All phases developed a duplex protective layer of chromia and silica. It was observed that the chromia:silica ratio depended on the nature of X, and, particularly for the Ni-containing specimen, also on the temperature. Co- and Ni-containing specimens developed pure chromia during oxidation whereas Fe ones develop $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$, reducing drastically the CrO_3 volatilization during exposure at temperature higher than 1000 °C.

Keywords Silicides · Coatings · Turbine applications · Selective oxidation

Introduction

Among structural materials for very high temperature applications (>1200 °C), refractory-metal intermetallic in situ composites are of great interest to reach beyond superalloys capabilities [1]. Those based on the Nb–Si system [2] have the considerable advantage of low density (ca. 7 vs. more than 9 g cm^{-3} for nickel-based superalloys) allowing a weight-saving for any structure of nearly 25 % [3]. Their microstructure consists in a solid solution of niobium in equilibrium with the silicide Nb_5Si_3 . Elements such as titanium, hafnium, chromium and aluminium are generally added in the most promising compositions to reach the mechanical and corrosion resistance required for the high temperature applications targeted, e.g. turbine components like blades, vanes and seal segments. However, these alloys have not shown all the requisite optimal strength, creep and oxidation properties in one single composition/alloy. Indeed oxidation of such alloys at high temperature results in a fast oxygen inward diffusion in metal, associated with a high recession rate and an abundant spallation of the oxide scale [4, 5].

Therefore, to design efficient coating systems against high temperature environmental degradation of Nb alloys in situ composites is one of the major aims of the European FP7-HYSOP project.

During the 90s, new compositions of improved complex silicide coatings have been developed at the University of Nancy (France) on the basis of thermodynamic, crystallographic and oxidation knowledge of pure ternary or quaternary silicides like $(\text{NbFeCr})_{11}\text{Si}_8$ and $(\text{NbTiFeCr})_7\text{Si}_6$ [6, 7]. Vilasi et al. [8] pointed up the very attractive oxidation properties of phases belonging to the quaternary system Nb–Fe–Cr–Si, particularly of the near line-compound $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ (noted hereafter $\text{M}_7\text{Si}_6\text{–NbFe}$). Vilasi and Bréquel [9] studied the crystal structure of $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ (tetragonal $\text{P4}_2/\text{mbc}$) and showed that niobium can be totally substituted by titanium, and iron by cobalt [10] or nickel without changing the crystal structure. It was demonstrated that complex silicides [11] (i) have the ability to isolate niobium from oxygen, (ii) exhibit a low growing duplex silica and chromia scale in air, and (iii) are thermodynamically stable with Nb and commercial Nb alloys at the operating temperature. Recent results reported by Knittel [12, 13] evidenced that these protective coatings can be obtained by the halide activated pack cementation of Metal And Silicide Composites (MASC) [14], the deposition of the four elements Ti, Fe, Cr and Si being performed in one step. The phase M_7Si_6 that constitutes the outer surface layer was highly enriched with titanium and depleted in niobium. Therefore, it corresponded rather to $\text{M}_7\text{Si}_6\text{–TiX}$.

The present paper attempts to characterize the oxidation behavior in air of the silicides $\text{M}_7\text{Si}_6\text{–TiX}$ where Ti replacing totally Nb and $\text{X} = \text{Fe, Co or Ni}$. Due to the lack of thermodynamic data for those multi-component systems, several incremental steps were required to obtain the single-phased intermetallic compounds. The influence of the nature of the transition metal X on the composition of the M_7Si_6 compounds was firstly studied. Then the single-phased compound were oxidized both isothermally and cyclically at high temperature (1100–1300 °C).

Experimental Procedures

The fabrication of silicide compounds required several steps. First, bulk elements with purity higher than 99.5 % were inductively melted in a water-cooled copper crucible. After several sequences of primary vacuum and argon filling, the system was filled with 800 mbar argon to avoid significant vaporisation of metallic elements. Samples were remelted four times to ensure homogeneity. The obtained buttons were then manually reduced into powder. Finally, powders were placed in an uniaxial hot pressing device to be compacted at 1000 °C (for X = Ni) or at 1200 °C (for X = Fe or Co) for 4 h under 27 MPa (see also Ref. [15] for more details). Cylindrical ingots were obtained with an average density of 97 % of the theoretical density. The samples were cut to dimensions ca. $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$.

Before oxidation experiments (isothermal or cyclic), silicide platelets with an average surface of 2.5 cm^2 were grinded with SiC paper up to 1200 grid and the corners were also rounded. Isothermal oxidation tests were conducted at 1100 °C, 1200 °C for 100 h and 1300 °C for 50 h using a symmetric SETARAM TAG1750 thermobalance.

Industrial dry air was introduced in the reaction chamber at 1.5 L h^{-1} flow rate. Each sample was heated at 20 °C min^{-1} up to the test temperature. The used thermobalance is equipped with a double furnace system. Tested sample was suspended into the first furnace and an inert alumina reference was suspended in the second furnace. Both were suspended in the hot zones of the furnaces by a platinum wire. Due to the presence of additional platinum part in the first furnace, blank tests were performed to take into account mass changes corresponding to the vaporization of platinum dioxide.

Mass changes corresponding to these tests are shown in Fig. 1. Curves given hereafter were drawn once the dwell of temperature was reached. The blank was systematically subtracted from the raw thermogravimetric data. Cooling of oxidized samples was performed at 5 °C min^{-1} to minimize thermomechanical stresses and limit the spallation of the oxide layers. For cyclic oxidation tests, samples were placed in a tubular furnace at lab air at 1100 °C for 1 h, then removed from the

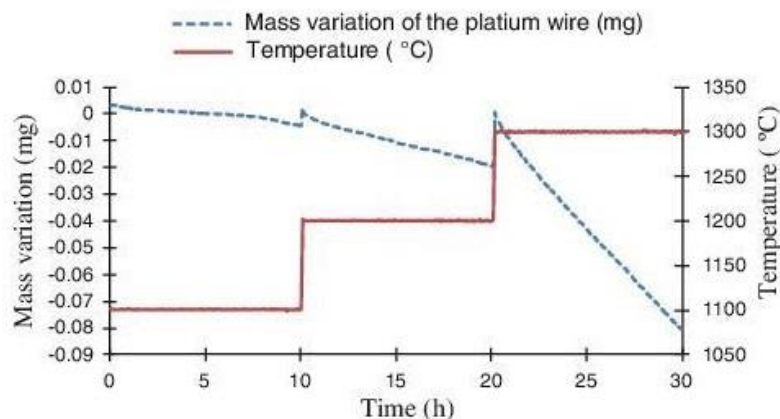


Fig. 1 Blank test for 10 h at 1100, 1200 and 1300 °C

furnace and maintained out of the furnace during 10 min. Samples were regularly hand-weighed using a precision balance (10^{-4} g) during more than 4000 cycles.

X-ray diffraction experiments ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$) were carried out to identify the main phases in the silicides and in the corrosion products by matching the characteristic XRD peaks against JCPDS data. A Philips X'Pert Pro diffractometer equipped with a fast X'Celerator detector was used to perform the measurements.

Metallographic studies were carried out using a scanning electron microscope (SEM; JEOL J7600F) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS-Oxford). Before observations, the samples were embedded with electrolytic nickel to avoid oxide removal during metallographic preparation. The cross sections were hand grinded on wet SiC paper starting with grade 1200, then up to grade 4000 and finally polished on a tightly woven cloth with $1 \mu\text{m}$ diamond paste. The composition of the phases was assessed by Electron Probe MicroAnalyser (EPMA) using a Cameca SX100 microprobe, operating at 15 kV and 10 nA. Various standards were used for quantitative analysis: TiSi_2 for Ti and Si, CrSi_2 for Cr, CoSi_2 for Co and Cr_2O_3 for oxygen. Pure Fe and pure Ni were also used. Under these analytical conditions the spatial resolution was about $1\text{--}1.5 \mu\text{m}^3$ for this kind of silicide ($\rho = 5.27 \text{ g cm}^{-3}$ [6]).

Results and Discussion

Characterisation of As-Pressed Silicides

The $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiX}$ with $X = \text{Fe, Co and Ni}$ were first prepared based on the stoichiometry 3-3-1-6 according to the composition of the structural prototype $\text{Nb}_3\text{Fe}_2(\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{Si}_6$ [16]. Several adjustments of composition were required to obtain $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiX}$ single-phased because stoichiometry of the $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiX}$ differed with the nature of X. Then, the compositions were determined using EPMA for the three compounds. Results are listed in Table 1. On Fig. 2 and Table 2 are reported respectively the X-ray diffraction patterns and the lattice parameters of these three compounds.

Table 1 shows that both the X and Cr contents had to be varied to obtain $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiX}$ as single-phased compound. Indeed, the $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-Ti-Fe}$ is stabilized with ca. 5.4 at. % Cr whereas $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiCo}$ and $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiNi}$ accept respectively 10 and

Table 1 Average composition (obtained by EPMA) of the single-phased $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiX}$ with $X = \text{Fe, Co, Ni}$

$\text{M}_7\text{Si}_6\text{-Ti-X}$	% _{at} Ti	% _{at} Cr	% _{at} X	% _{at} Si
X = Fe	24.2	5.4	24.2	46.15
X = Co	22.4	10.0	21.3	46.0
X = Ni	24.1	11.8	18.3	45.8

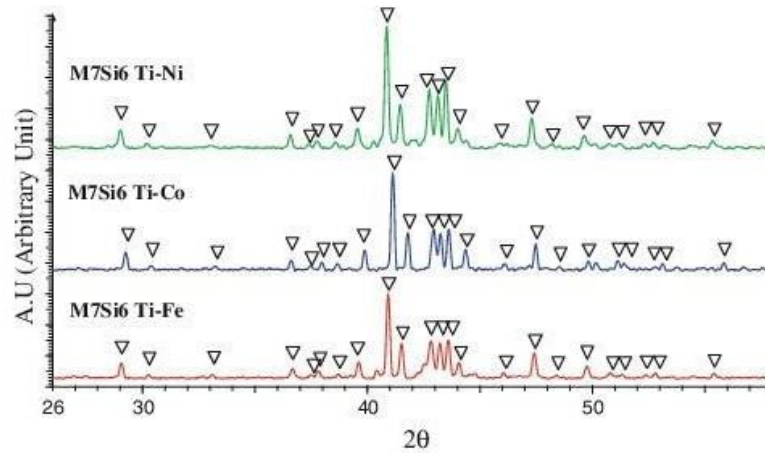


Fig. 2 X-ray diffraction patterns obtained for $M_7Si_6 Ti-X$ with $X = Fe, Co$ and Ni

Table 2 Lattice parameters of the phases M_7Si_6-TiX with $X = Fe, Co$ and Ni

$M_7Si_6 Ti-X$	a (Å)	c (Å)
$X = Fe$	16.551	4.903
$X = Co$	16.447	4.902
$X = Ni$	16.578	4.915

11.8 at. % Cr. The analysis of the XRD patterns led to lattice parameters (Table 2) which remain quite similar.

Finally, SEM observations evidenced minor quantities of others silicides. These phases were not detected on XRD patterns. Their presence was really difficult to avoid because M_7Si_6-TiX are near line compounds as it will be demonstrated later in presenting the oxidation results.

Isothermal Oxidation

The M_7Si_6-TiX specimens were tested at 1100 °C, 1200 °C for 100 h and at 1300 °C for 50 h. Corrected mass variations versus time are presented in Fig. 3. All in all, mass gain curves followed a parabolic-like behavior at all temperatures. Whatever the temperature, the lower mass gain was recorded for the cobalt and iron containing phases, the oxidation rate of the latter being slightly faster than the former. The compound with Ni exhibited the higher oxidation rates.

At 1100 °C, mass variations are very low for the three specimens. Kinetic laws of oxidation were perfectly parabolic over the whole test duration for the iron and cobalt containing silicides. Indeed, the representation of the mass gain versus the square root of time evidenced straight lines (not shown here). The parabolic constant values (k_p) were determined to be 2.5×10^{-13} and $1.2 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectively for Fe and Co containing specimens. Concerning the M_7Si_6-TiNi , the representation of the mass gain versus the square root of time led to two successive straight lines: the first one for the earlier time of oxidation up to 12 h, and the second from 39 h until the end of the test. Their values are respectively of 1.5×10^{-12} and $4.3 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. This behavior seems

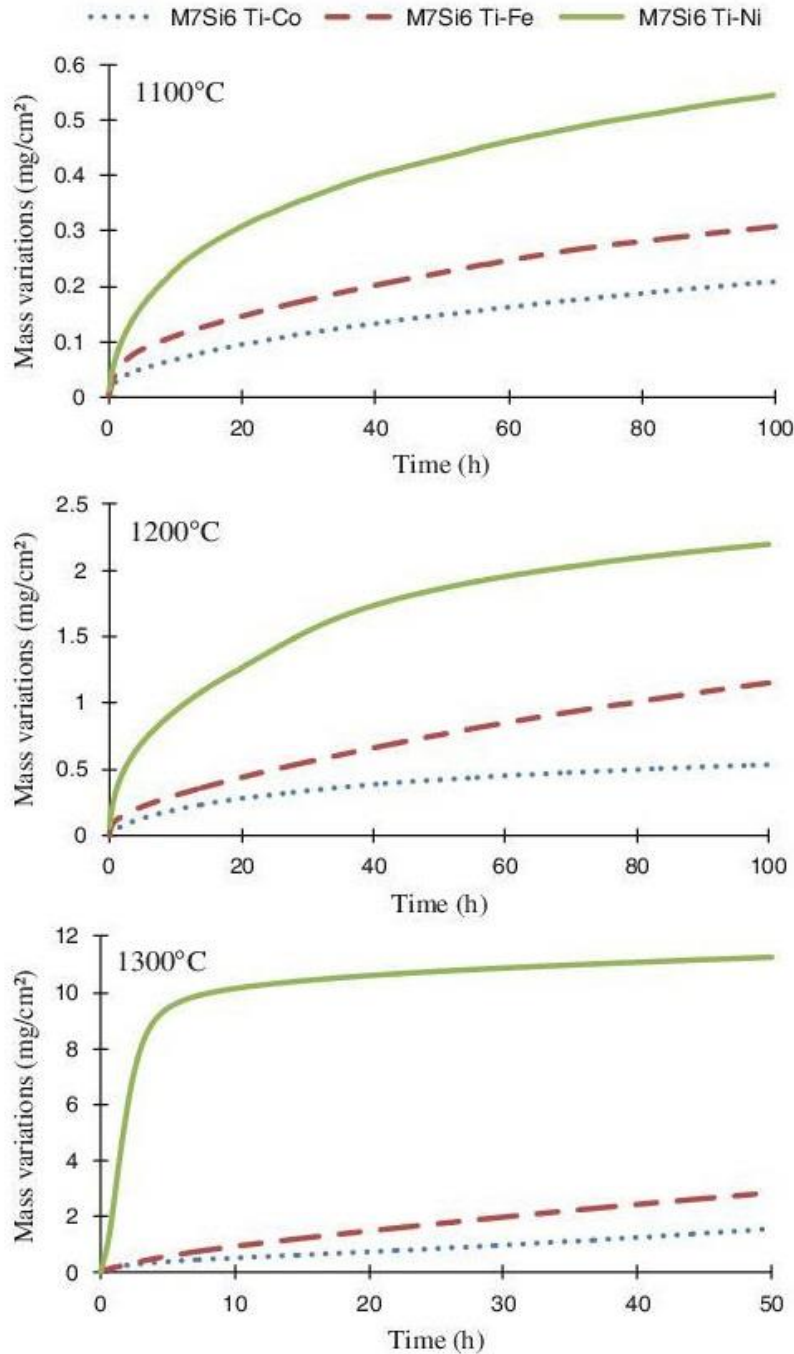


Fig. 3 Thermogravimetric measurement pressed samples M₇Si₆ Ti-X (X = Fe, Co and Ni) for 100 h at 1100 °C, 1200 °C and 50 h at 1300 °C

indicating an evolution of the nature of the corrosion products between these two periods.

At 1200 °C, mass gains are logically higher than that recorded at 1100 °C but remained low particularly for the M₇Si₆-TiCo. As chromia was observed in the corrosion products, the mass variation should be the sum of (i) a parabolic contribution resulting of the growth of the protective oxide layer and (ii) a linear one, associated to chromia oxidation into CrO₃ [17] immediately followed by its volatilization. The oxidation constants associated are not presented here because, at

these high temperatures, a number of experimental artifacts occur (volatilization of chromia and platinum, re-condensation of CrO_3 into Cr_2O_3 on the platinum wire due to reduction by platinum which in turn oxidized as volatile PtO_2). Nevertheless, the thermogravimetric results can be used for comparison as both the test conditions and the main oxidation products were the same for all specimens ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$).

The mass gains of $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiCo}$ and $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFe}$ remained very low ($<2.5 \text{ mg cm}^{-2}$) after 50 h at 1300 °C. At the opposite, a strong increase of mass was noted for $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiNi}$ in the first hours. After this delay, the mass increment for the Ni-containing specimen becomes the slowest of the three compounds. Note that $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiNi}$ was also tested for only 6 h at 1300 °C. Cross-sectional SEM analysis results were in all respects similar to those presented hereafter after 100 h of exposure.

Table 3 presents the XRD results obtained after these isothermal oxidation treatments. The oxide scales were mainly composed of both chromia and silica, the peak intensity ratios $I_{\text{Cr}_2\text{O}_3}/I_{\text{SiO}_2}$ being noticeably higher with Ni.

In the case of the M_7Si_6 containing Fe, chromium was systematically substituted by iron in the rhombohedral corundum structure. The compound Cr_2TiO_5 and TiO_2 were also identified in the oxidation products so that all the constitutive elements of the initial material were localized in the oxide layer.

At 1100 °C, the substrate $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFe}$ remained visible showing that the oxide scale was rather thin. A second silicide (TiFeSi_2) was also observed, as the result of the preferential oxidation of Cr in the M_7Si_6 compound. At higher temperature, only TiFeSi_2 was observed below the oxide scale in place of $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFe}$.

On the opposite, cobalt and nickel containing oxides were not observed in the corrosion products (neither identified by XRD nor by SEM). If any, their amount should be rather small. With $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiCo}$, Ti was also evidenced in the mixed oxide Cr_2TiO_5 formed with chromia, however at a small amount. Therefore, both chromium and silicon of $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiCo}$ and -TiNi compounds oxidized preferentially to produce chromia and silica layers. This selective oxidation led to the formation of the $\text{Ti}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ compounds. With $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiNi}$ at 1200 and 1300 °C, the oxide scale is thicker than in the previous case of $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiFe}$ so as XRD didn't evidenced the substrate anymore.

Table 3 Nature of phases identified by XRD at the top surface of the samples after isothermal oxidation of $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiX}$ at 1100, 1200 and 1300 °C in air

	$\text{M}_7\text{Si}_6 \text{ Ti-Fe}$	$\text{M}_7\text{Si}_6 \text{ Ti-Co}$	$\text{M}_7\text{Si}_6 \text{ Ti-Ni}$
1100 °C	$(\text{Cr}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ + Cr_2TiO_5 Substrate: $\text{M}_7\text{Si}_6 + \text{TiFeSi}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ + Cr_2TiO_5 (few) Substrate: $\text{Ti}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$	Cr_2O_3 Substrate: $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$
1200 °C	$(\text{Cr}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ + $\text{Cr}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$ Substrate: TiFeSi_2	Same as observed at 1100 °C	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ Substrate: not detected
1300 °C	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Cr}_2\text{TiO}_5$ + TiO_2 Substrate: TiFeSi_2	Same as observed at 1100 °C	$(\text{Cr}_{0.88}\text{Ti}_{0.12})_2\text{O}_3,$ $\text{SiO}_2, \text{NiTiSi}$ Substrate: not detected

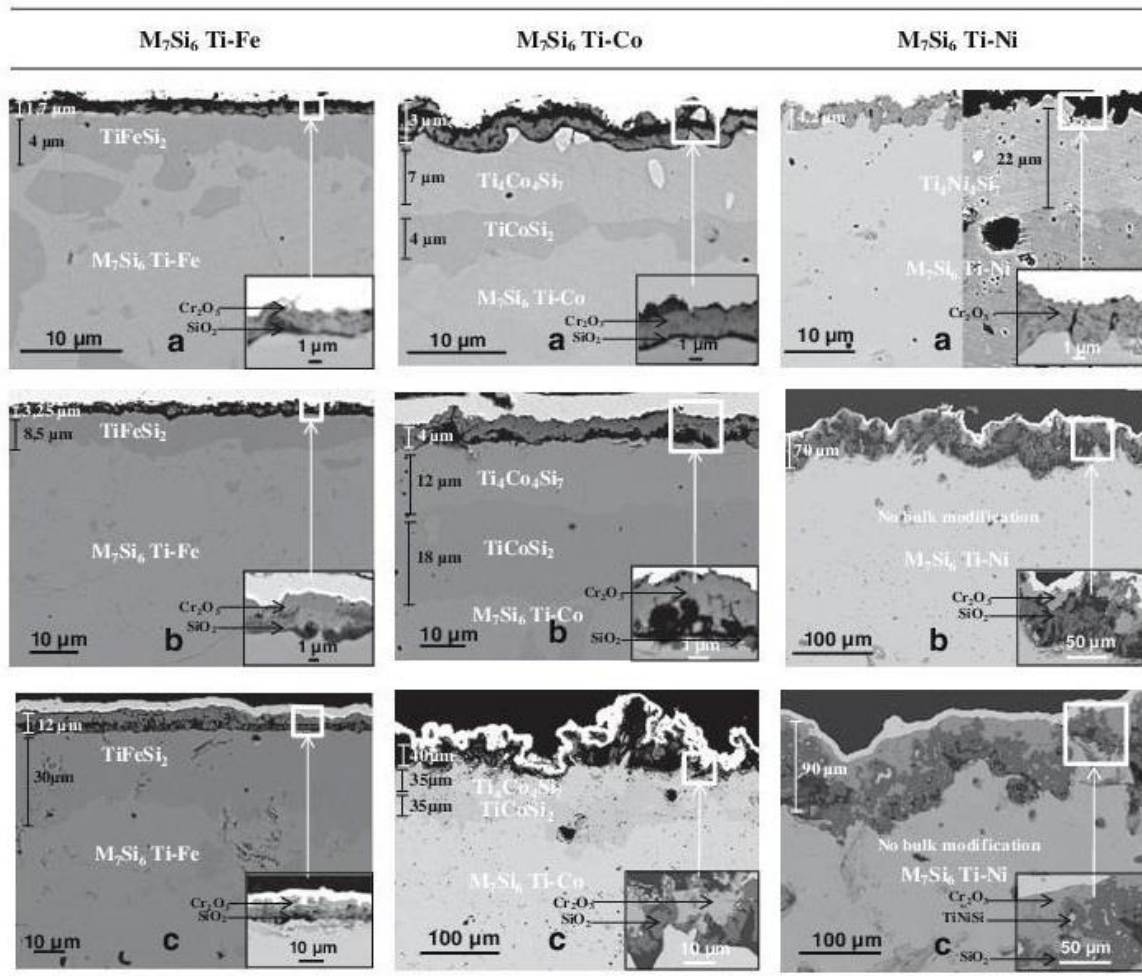
Table 4 reports the corresponding cross sections for the three samples after the isothermal oxidation tests presented in Fig. 3. Oxide scales and bulk modifications identified by XRD can be distinguished.

For the iron containing compound, that also corresponds to the poorest chromium containing specimen among the three, the oxide scale thickness remained low at all temperatures and corresponded mainly to a duplex layer of $(\text{Cr}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})_2\text{O}_3$ and silica. In parallel, the thickness of the TiFeSi_2 phase increased with temperature.

For the $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiCo}$ specimen, the oxide scale at 1100 and 1200 °C were obviously the same; the topmost mainly consisted in Cr_2O_3 and Cr_2TiO_5 was also observed in minor quantity. A silica layer formed at the interface with the substrate. At 1300 °C, the oxide scale seemed not really protective and was very convoluted.

Indeed, porosity in this layer was evidenced by the cross section prepared using a cross section polisher (JEOL IB-09010CP). This soft method did not crush the section as could do hand-grinding. The corresponding section is shown in Fig. 4.

Table 4 Cross sections of $\text{M}_7\text{Si}_6\text{ Ti-X}$ ($X = \text{Fe}$ or Co) after isothermal oxidation in air at 1100 °C for 100 h (a), 1200 °C for 100 h (b) and 1300 °C for 50 h (c)



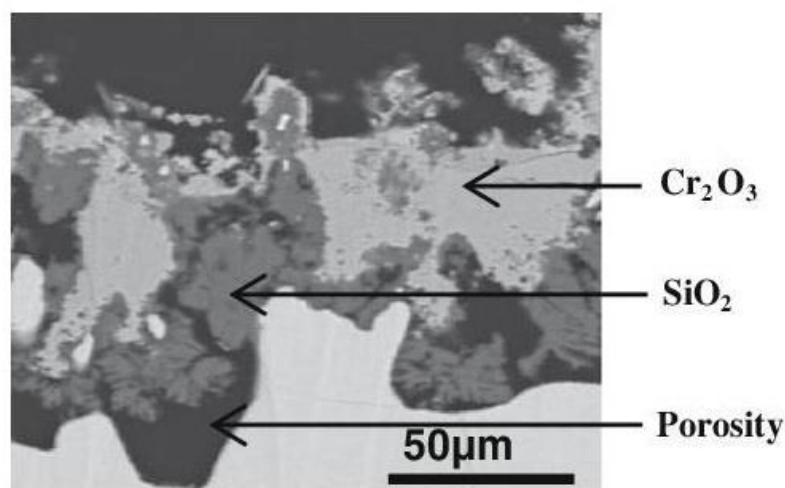


Fig. 4 Cross section of M_7Si_6 -TiCo after isothermal oxidation in air at 1300 °C for 50 h

Cross sections evidenced also that selective oxidation occurred in two steps. The first corresponded to the selective oxidation of chromium and resulted to the formation of the TiCoSi_2 phase; the second to the oxidation of silicon from TiCoSi_2 to form $\text{Ti}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$.

In the case of Ni-containing M_7Si_6 , the oxide layer was mainly composed of chromia at 1100 °C. Silica was not observed. At higher temperature, the oxide layer thicknesses reflected the high mass gain obtained by thermogravimetry. This time, silica did not form a continuous layer at the substrate-oxide interface but coarse silica grains were embedded in the thick oxide layer, chromia constituting the outer oxide layer. A lot of porosities were also localized in the oxide layer at 1200 °C.

On the opposite of what is observed in the other cases, the phase transformation of M_7Si_6 into $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ was observed only at 1100 °C, and not any more at higher temperature. At 1200 and 1300 °C, all the components of the M_7Si_6 , should be oxidized simultaneously; however nickel was not located in the oxidation products. Small sized NiTiSi particles were observed in the oxide layer at 1200 and 1300 °C showing that Ni can be in fact not oxidized.

Cyclic Oxidation Tests

Cyclic oxidation was performed in order to induce thermo-mechanical stresses on the oxide scale as well as on the silicide compounds. Figure 5 shows the mass variation vs the number of 1 h-cycle for each silicide composition at 1100 °C. Two specimens per composition were tested with results fully reproducible.

From the early cycles to the end of the test, the iron containing samples gained mass. When they reached 1800 cycles, the mass gain was 2 mg cm^{-2} . Although the oxidation rate increased during the following steps, the mass gain after 3869 cycles reached only 10.5 mg cm^{-2} . These samples were the only ones for which a localized attack at the edge of the sample was visible.

Concerning M_7Si_6 Ti-Co, small mass losses were recorded during the first 650 cycles of the test, although no spallation was observed during hand weighing. Then,

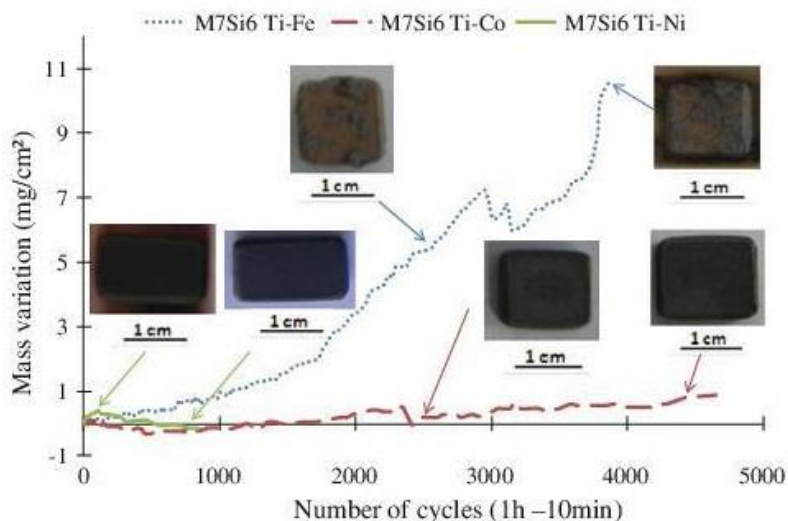


Fig. 5 Cyclic oxidation tests (1 h at 1100 °C followed by 10 min outside the furnace)

the mass increased slowly up to the 4700 cycles. It could be noticed that these tests are currently still running.

After the 120 first cycles of oxidation, the nickel-containing sample gained 0.4 mg cm^{-2} . Then, the mass decreased slowly until 1000 cycles. Tests on M_7Si_6 Ti-Co and M_7Si_6 Ti-Ni (test having started later) are still running. The losses observed with the Co and Ni specimens are probably due to the oxidation of the observed Cr_2O_3 layer into CrO_3 (g).

Discussion

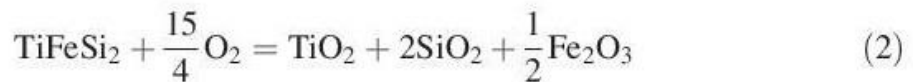
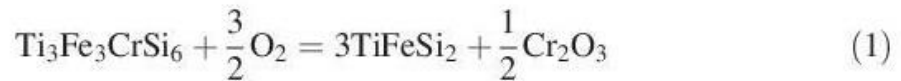
M_7Si_6 compounds with the $P4_2/mbc$ crystal structure and containing Ti, Co and Ni were manufactured for the first time as single phases. These compounds constituted consequently a phase common in the three quaternary diagrams Ti-X-Cr-Si with $X = Fe, Co$ and Ni . Therefore, they can be formed using pack cementation processes involving diffusion treatments. The M_7Si_6 with Fe is stabilized for chromium content up to 5.6at. %Cr whereas the Co and Ni containing phases are near line compounds that stabilize at ca. 10 and 12 at. % Cr respectively. Such variations confirmed the observations of Knittel [18] on M_7Si_6-NbX . This author reported chromium content of 8.3, 13.9 and 12.6 at. % for M_7Si_6-NbX with $X = Fe, Co$ and Ni respectively. As a consequence, substituting Nb by Ti leads to a small decrease of the Cr level in the M_7Si_6 compounds. Regarding EPMA compositions (Table 1), it may be suggested that Cr mainly substitutes for Co and Ni and that the driving force is the conservation of the electronic density on the X site of the $P4_2/mbc$ crystal structure [8].

Therefore substitution of Fe by Co and Ni, both nobler than Fe, led to compounds with a high Cr content that could be a key factor to improve the oxidation behavior of M_7Si_6 compounds.

The oxidation performances of M_7Si_6 compounds were studied on the range 1100–1300 °C in isothermal and cyclic conditions simulating the expected working conditions of future aeronautic turbines. The isothermal oxidation tests evidenced that addition of cobalt in M_7Si_6 led to the maximal oxidation resistance with mass gain in the same range than for alumina forming coatings ($k_p \sim 1.5 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ at 1100 °C [19]). As regards the resistance in cyclic conditions at 1100 °C, no spallation occurred showing the oxide layers were highly adherent to the substrate. The Co compound exhibited a protective behavior up to more than 4000 cycles in these severe conditions when 1000 cycles is the average lifetime required for systems involving bond-coat forming Al_2O_3 /Thermal barrier coating. All tests performed at 1200 and 1300 °C indicated that the protective behavior was conserved with all M_7Si_6 compounds.

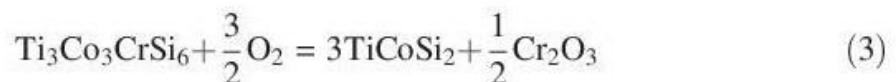
An oxidation mechanism can be proposed for each compound regarding the collected data reported in Table 4.

For M_7Si_6 -TiFe, the protective layer remained the same at all temperatures. The phase transformation observed (Table 4) evidenced that Cr oxidized according to Eq. 1. Nevertheless all the elements were present in the oxidation products showing that the TiFeSi₂ was also oxidized (Eq. 2). Iron and chromium formed the mixed oxide $(Cr,Fe)_2O_3$ whereas titanium and chromium led to Cr_2TiO_5 . It can be suggested that both oxides are not (or not to a large extent) soluble in silica so that this latter formed a continuous and protective layer between the Cr containing oxides and the substrate.



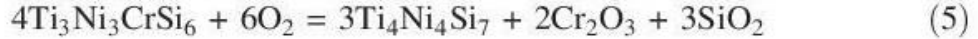
The formation of $(Cr_x,Fe_{1-x})_2O_3$ as outer compound of the oxide scale is of interest because the substitution of Cr by Fe leads to decrease the chromium activity, and consequently $P_{CrO_3}(g)$ in equilibrium with the oxide layer. Therefore the volatilization of chromia could be lowered with this Fe-containing specimen when comparing with Co- and Ni-containing compounds for which pure chromia was observed. This was fully confirmed by cyclic oxidation results that evidenced no mass loss for M_7Si_6 -TiFe at the opposite to the Co and Ni containing samples forming pure Cr_2O_3 at the oxide/gas interface.

For M_7Si_6 -TiCo, the oxide formed in the outer part of the oxide scale was chromia Cr_2O_3 . The inner layers were the same than those encountered in the M_7Si_6 -TiFe, i.e. a low amount of Cr_2TiO_5 and a thin protective silica layer at the interface with the substrate. Co oxides were not observed. Two phase transformations occurred due to the selective oxidation, first of chromium (Eq. 3) and then of silicon (Eq. 4). At 1300 °C, the microstructure evolutions within the substrate were similar but curiously the oxide scale was no more parallel to the substrate. Moreover a lot of porosities were observed in this layer.

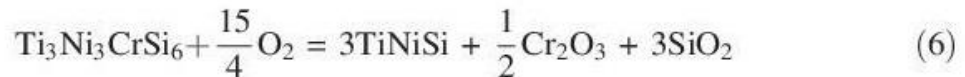




For $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiNi}$, the oxidation products contained a very low amount of silica and the sample was mainly covered by chromia at 1100 °C. Nickel oxide was not observed. The phase transformation observed at this temperature, occurring according to Eq. 5, should lead to the simultaneous oxidation of Si and Cr of the M_7Si_6 compound. However the chromium content of the $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiNi}$ being high, the release of silicon could be rather low. It can be also noted that the TiXSi_2 compound is not present in the Ni–Ti–Si system [20] contrary to Fe–Ti–Si [21] and Co–Ti–Si systems.



At higher temperature, the nature of oxides constituting the scale remained somewhat the same than that observed at 1100 °C. However the phase transformation did not occur and the substrate-oxide interface presented roughness. The Ni–Ti–Si phase diagram presents a liquid domain for Ti contents lower than 6–7 at. % at 1100 °C [20] and it can be supposed that the extend of the domain increases with temperature. The presence of globular particles of composition NiTiSi in the oxide products (Table 4, at 1200 and 1300 °C) explains the lack of Ni-containing oxides and suggests that the oxidation process involves a liquid phase. Therefore, the oxidation of $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiNi}$ may occur according to Eq. 6.



This equation justifies itself the high amount of silica observed at 1200 °C and 1300 °C in the oxide scale on the $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiNi}$ compound (Table 4). The high amount of silica released in the first hours led rapidly to the healing of the sample. That was exactly the case at 1300 °C regarding the thermogravimetric results but less at 1200 °C where healing was difficult to establish. At this temperature, porosity was observed in the thick oxide layer which can explain that the oxidation rate remains high for this sample at 1200 °C.

Finally, we have to mention that the thicknesses of both the transformed zone below the oxide scale and the oxide layer were not fully in agreement with the mass gain recorded by thermogravimetry. At this stage, we have to remind that volatilization and chemical interactions between Cr and Pt oxides were evidenced and need to be further explored before exploiting with accuracy the results of thermogravimetric measurements. Therefore, the modeling of the latter was not carried out in the present paper.

Conclusions

The systematic study of the oxidation behavior of $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-TiX}$ compounds evidenced the high potential for these silicides as bond-coats for Nb-based in situ composite alloys in very aggressive environmental conditions. Specimens were all silica and chromia forming compounds. As the nature of X modified the Cr level in the M_7Si_6 phase, the oxidation mechanism changed also with X. Co- and Ni-containing oxides were not observed in the corrosion products, showing that these elements nobler

than Fe did not oxidized during high temperature exposure. At the opposite, M_7Si_6 -TiCo and M_7Si_6 -TiNi led to the development of pure chromia that can volatilize faster than $(Cr_xFe_{1-x})_2O_3$. Then it seemed that it remains possible to manage the content and the nature of X for modifying the M_7Si_6 composition to stress either the chromia- or rather the silica-forming ability.

The Nb-Si alloys will have to operate also in a water vapor containing atmosphere under turbine combustion conditions and with aggressive deposits such as CMAS (Calcium Magnesium Aluminum Silicate glass). Therefore future work will be dedicated to the characterization of the corrosion behavior of these compounds in such situation.

Acknowledgments The work described in this paper and the research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013, under grant agreement n°266214, HYSOP project. The authors would also acknowledge the members of the common service of microscopy and microanalyses (SCMEM) of the Faculty of Sciences and Techniques of Nancy (France).

References

1. B. P. Bewlay, M. R. Jackson, and P. R. Subramanian, *Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society* **51**, 32 (1999).
2. E. Schlesinger, H. Okamoto, A. B. Gokhale, and R. Addaschian, *Journal of Phase Equilibria* **14**, 502 (1995).
3. B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J. C. Zhao, P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta, and J. J. Lewandowski, *MRS Bulletin* **28**, 646 (2003).
4. S. Mathieu, S. Knittel, P. Berthod, S. Mathieu, and M. Vilasi, *Corrosion Science* **60**, 181 (2012).
5. S. Knittel, S. Mathieu, M. Vilasi, and P. Berthod, *HTCPM VIII* (2012).
6. M. Vilasi, M. François, R. Podor, and J. Steinmetz, *Journal of Alloys and Compounds* **264**, 244 (1998).
7. M. Vilasi, M. François, H. Bréquel, R. Podor, G. Venturini, and J. Steinmetz, *Journal of Alloys and Compounds* **269**, 187 (1998).
8. M. Vilasi, H. Brequel, R. Podor, and J. Steinmetz, *TMS Annual Meeting*, 233 (1996).
9. H. Brequel, *Ph.D. Thesis*. University Henri Poincaré, Vandœuvre-lès-Nancy, France (1996).
10. F. Zamoum, T. Benlaharche, N. David, R. Podor, and M. Vilasi, *Intermetallics* **16**, 498 (2008).
11. B. Gaillard-Allemand, M. Vilasi, T. Belmonte, and J. Steinmetz, *Materials Science Forum* **369-372**, 727 (2001).
12. S. Knittel, *Ph.D. Thesis*. University Henri Poincaré, Vandœuvre-lès-Nancy, France (2011).
13. S. Knittel, S. Mathieu, and M. Vilasi, *HTCPM VIII* (2012).
14. B. P. Bewlay, M. R. Jackson, and H. A. Lipsitt, *Metallurgical and Materials Transactions A* **27A**, 3801 (1996).
15. S. Diliberto, O. Kessler, C. Rapin, P. Steinmetz, and P. Berthod, *Journal of Materials Science* **37**, 3277 (2002).
16. M. Vilasi, G. Venturini, J. Steinmetz, and B. Malaman, *Journal of Alloys and Compounds* **194**, 127 (1993).
17. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion* (Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Amsterdam, 1988).
18. S. Knittel, S. Mathieu, and M. Vilasi, *Proceedings of the Eurocorr International Conference* (2009).
19. H. J. Grabke, *Intermetallics* **7**, 1153 (1999).
20. Y. Du, C. He, J. C. Schuster, S. Liu, and H. Xu, *International Journal of Materials Research* **97**, 543 (2006).
21. V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria Diffusion* **30**, 393 (2009).

II) Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation

Surface & Coatings Technology 235 (2013) 401–406



Contents lists available at ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat

Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation

S. Knittel^a, S. Mathieu^{b,*}, L. Portebois^b, S. Drawin^c, M. Vilasi^b^a SNECMA, Site Evry-Corbeil, BP81, 91003 Evry Cedex, France^b Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR7198, BP70239, 54506 Vandœuvre lès Nancy, France^c Onera – The French Aerospace Lab, F-92322 Châtillon, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 February 2013

Accepted in revised form 24 July 2013

Available online 6 August 2013

Keywords:

Diffusion coating

Pack cementation

Niobium silicide composites

Oxidation

ABSTRACT

In this work, we describe the fabrication of coatings containing (TiNbXCr)₇Si₆ silicide (with X = Fe, Co and Ni) by halide-activated pack-cementation on Nb and silicide composites. The coating oxidation performance is evaluated isothermally at temperatures ranging from 1100 °C to 1300 °C and cyclically at 1100 °C. In all the coating systems examined, the M₇Si₆ silicide formed in the protective coating and constituted the outermost layer for coatings containing Co, whereas M₆Si₅ and a Cr-rich silicide constituted the outermost compounds for Fe and Ni coatings, respectively. The results of isothermal oxidation tests show that all these compounds form protective oxide layers leading to very low mass gains, both at 1100 °C and 1200 °C. Under cyclic conditions at 1100 °C, coatings containing Co and Ni exhibited very long lifetimes, exceeding 2600 1-hour cycles. The beneficial effect of Ni and Co diminished at 1300 °C, due to rapid interdiffusion between substrate and coating in comparison to that found in the Fe containing coating.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Improvements in the efficiency of turbine engines are achieved by increasing their operating temperature. Therefore, future aerospace applications will require materials with better performance at very high temperatures and in aggressive environments. The development of Nb and silicide composites based on the Nb–Si system will allow an increase of 200 °C in the operating temperature and a 25% decrease in the material density compared with operating temperatures and densities offered by current Ni based superalloys [1,2]. These composites consist of a ductile niobium solid solution (Nb_{ss}) to provide toughness at room temperature, and of Nb₅Si₃ based silicide phases in the matrix to provide high-temperature strength and oxidation resistance. Elements such as Ti, Hf, Cr and Al are present in the most promising compositions of these Nb alloys. The addition of these elements is necessary to reach the physico-chemical properties required for targeted high temperature applications. However, the oxidation resistance of these Nb–Nb₅Si₃ composites renders them inadequate for use as structural materials in the desired temperature range (greater than 1200 °C). These materials are characterised by high metal recession rates, abundant spalling of the oxide scale and general structural disintegration (peeling) [3]. Consequently, these composites cannot be used for long periods at high temperatures without a protective coating, similarly to current Ni superalloys [4]. Therefore, one of the major aims of the European

FP7-HYSOP project [5] focuses on the design of efficient coating systems to protect Nb and silicide in-situ composites against the high temperature environmental degradation.

During the 1990s, improved compositions of silicide coatings [6,7] were developed at the University of Nancy (France) based on thermodynamic, crystallographic and oxidation knowledge of ternary or quaternary silicides such as (NbFeCr)₁₁Si₈ and (NbFeCr)₇Si₆ [8,9] to protect Nb alloys against oxidation. To manufacture the coatings, halide-activated pack-cementation (HAPC) was used and optimised to deposit Fe, Cr and Si in a single step. The basic thermodynamic rules for deposition of one or more (co-deposition) elements in a single step on the surface of a defined substrate are given by Rapp et al. [10–12] and described in detail in [13,14]. The coating growth is controlled by the solid state diffusion of the deposited elements through the substrate, permitting excellent metallurgical continuity between the coating and the substrate. The HAPC process has been recently optimised [15] to deposit Ti, Cr, Fe and Si in a single step on Nb and silicide composites to manufacture a (TiNbFeCr)₇Si₆ compound (called hereafter M₇Si₆) as the outer layer of a multi-layered silicide coating.

The M₇Si₆ compound crystallises according to the crystal structure of Nb₃Fe₃CrSi₆ (tetragonal P42/mbc). In this structure, niobium can be totally substituted by titanium [7], and iron by cobalt [16] or Ni without changing the crystal structure. Both of these elements are nobler (have less affinity for oxygen) than Fe and lead to the development of M₇Si₆ compounds, where M is Nb, Ti, Cr, Co or Ni. Moreover, these compounds contain a higher Cr content [19] than the M₇Si₆ compound containing Fe. This may be a key factor to improve the oxidation behaviour of these coatings.

* Corresponding author. Tel.: +33 383684670.

E-mail address: stephane.mathieu@univ-lorraine.fr (S. Mathieu).

This paper describes manufacturing multi-layered silicide coatings that substitute Co or Ni for Fe and the evaluation of their oxidation performance. We report on the results of the microstructural characterisation of the three M_7Si_6 coatings, containing Fe, Co or Ni, deposited by HAPC on metal and silicide composites (MASC) [17,18]. Lastly, the coating oxidation performance at high temperature is evaluated isothermally from 1100 °C to 1300 °C and cyclically at 1100 °C.

2. Materials and methods

The substrate (MASC alloy with an at.% composition Nb–25Ti–8HF–2Cr–2Al–16Si) is prepared by high-frequency melting. Samples are remelted four times to ensure composition homogeneity and element partition. Finally, the samples are cast by pulling liquid up through a silica tube to obtain 10 mm diameter ingots [3]. The surface preparation prior to coating consists of grinding with grade 1200 SiC paper. The corners are deburred with SiC paper. The samples are then cleaned ultrasonically in ethanol and dried.

For halide-activated pack-cementation, the master alloys are prepared by arc-melting pure elements with a non-consumable tungsten electrode in a water-cooled copper crucible. The composition is selected based on the Nb–Fe–Cr–Si phase diagram [6] and the desired composition of the silicide to be formed on the surface of the MASC compound. Here, silicides $(NbTiXCr)_7Si_6$ (with $X = Fe, Co$ or Ni) are expected and the master alloys have the same X/Si , X/Ti and X/Cr ratios for each of the three coating types. Next, the substrate (MASC), the master alloy (previously ground), the activator salt ($CrCl_3$) and the inert filler (SiO_2) are placed under vacuum ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar) in a closed silica tube. The coating process is isothermally conducted at 1200 °C for 24 h.

The isothermal oxidation tests are conducted at 1100 °C, 1200 °C and 1300 °C for 50 h using a symmetric SETARAM TAG 1750 thermobalance. This setup is described in detail in [19]. Cooling of the oxidised samples is performed at a rate of 5 °C/min to minimise thermomechanical stresses and limits spallation of the oxide layers. In the cyclic oxidation tests, the samples are placed in a tubular furnace containing lab air at 1100 °C for 1 h before being removed from the furnace and left to cool for 10 min. The specimens are weighed by hand using an analytical balance with a precision of 0.1 mg over the 3000 cycle period.

X-Ray diffraction experiments ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$) are carried out to identify the main phases in the oxidation products by matching the characteristic XRD peaks against the ICDD data. A Philips X'Pert Pro diffractometer equipped with a fast X'Celerator detector is used to perform the measurements.

A scanning electron microscope (SEM; JEOL J7600F) equipped with an energy dispersive X-Ray spectrometer (EDS-Oxford) is employed for the metallographic studies. Before the observations, the samples are plated with electrolytic nickel to avoid oxide removal during metallographic preparations. The cross sections are ground on wet SiC paper starting with grade 1200 and ending with grade 4000 before final polishing with a tightly woven cloth and 1 μm diamond paste. The composition of the phases is assessed using a Cameca SX100 electron probe microanalyser (EPMA) operating at 15 kV and 10 nA. Pure metals are used as standards for the quantitative analysis as well as Cr_2O_3 for oxygen. Under these experimental conditions, the spatial resolution is approximately 1–1.5 μm^3 for the studied silicides (density of $Nb_3Fe_3CrSi_6$ equals 5.27 [8]). The accuracy of the EPMA measurements was sometimes low because the size of the phases constituting the coatings was smaller than the spatial resolution of the microprobe.

3. Results

3.1. Coating characterisation

The cross sections of the coatings manufactured by pack-cementation on the surface of the MASC samples are presented in Fig. 1. The total

thickness of the coatings reaches 50 μm for the reference deposit (Fe) and is slightly lower (35–40 μm) for the Co and Ni coatings. As a result of the diffusion treatment, strong bonding is obtained between the substrate and the coatings, and adequate adherence of the coating to the substrate is expected.

The constitutive phases of the coatings contain 41 to 46.5 at.% Si. Backscattered electron images (Fig. 1) show that the two-phase contrast of the initial Nb-silicide microstructure remains visible in the internal silicide layers. At the opposite, there is no chemical contrast in the outer layer. This observation suggests that the coating mainly grew by inward diffusion of elements in the alloy, whereas the outer layer rather grew outward by diffusion of the elements from the substrate in the coating. All coatings consist of stacks of silicides, and the expected M_7Si_6 forms solely as the outer layer in the case of the Co containing specimens as confirmed by the EPMA results. To identify this compound in the coating, the stoichiometry $Nb_3X_3CrSi_6$ and the Cr contents have to be considered [19]. For the Fe and Ni coatings, the Cr content in the outer layer is too high to correspond to the defined M_7Si_6 compound which cannot accept more than 8 at.% and 14 at.% respectively. The outer layer corresponds to $Ti_2Fe_2Cr_2Si_5$ (M_6Si_5) for the Fe-containing deposit (confirmed using low incident angle XRD not shown here). For Ni-coatings, the Cr-rich compound is not clearly identified in this study. Nevertheless, for both Fe- and Ni-coatings, the layer just below (in bold) the outmost layer appears to be the M_7Si_6 phase because the compositions are near to that reported by Portebois et al. for the pure single-phase $(TiXCr)_7Si_6$ [19] with $X = Fe, Co$ and Ni . These values are in good agreement with those of Portebois et al. who report that the M_7Si_6 compound accepts a higher Cr content (12–13 at.%) for the Co- and Ni-containing coatings than for the Fe-containing system (1.5–8 at.%).

The EPMA results are also used to identify the different phases formed from the diffusion paths. To do this, the obtained data are compared to the available phase diagrams Nb–Ti–Si [20], Nb–Cr–Si [21] and Nb–Fe–Cr–Si [9]. Table 1 presents the phase transformations occurring with the two initial constitutive phases of the composite (Nb_{55} and Nb_5Si_3) during the coating process. Succession of phases is given from the substrate up to the M_7Si_6 layer.

The Nb_5Si_3 forms as the first compound in equilibrium with the Nb_{55} in all of the cases. Points 3 and 4 for the Fe-containing system and 6 for both Co and Ni containing systems (Fig. 1) are Nb-, Ti- and Si-rich. The composition is close to those of the $(Nb,Ti)_5Si_4$ described by Xu et al. [20]. The diffusion paths then vary slightly depending on the nature of X. The $M_{11}Si_8$ phase containing approximately 42 at.% Si is observed in the system containing Co and Ni (In Fig. 1: point 5 and points 4 and 5 for Co and Ni containing coatings respectively), but not for the Fe-containing coating. The compound $M_{11}Si_8$ seems to be stabilised by 4–5 at.% of X. The M_8Si_7 phase (points 3 and 4 in Fig. 1) containing low chromium (2–3 at.%) and high X (more than 20 at.%) contents is present only in the Co-coating that exhibits greater metal X enrichment (in comparison to the enrichment of Fe and Ni in both the other cases).

3.2. Isothermal oxidation tests

The oxidation performance of the M_7Si_6 coatings is studied between 1100 °C–1300 °C to simulate the expected operating temperature range of future aeronautic turbines. Fig. 2 shows the thermogravimetric results obtained for each coating. The mass gains are very low for all cases at 1100 °C and 1200 °C and of the same order of magnitude after 50 h of isothermal exposure. At these temperatures, the evolution of the mass gain versus time presents parabolic-like kinetics. The determination of the parabolic constants k_p (see Table 2) is done by evaluating the slope of the plot mass gain versus the square root of time.

At 1300 °C, the mass gains are higher, particularly for the Co-containing coatings that gained 7.4 mg cm^{-2} after 50 h of exposure. For this coating, the mass gain increases approximately linearly from the beginning of the test, showing that the oxide layer does not

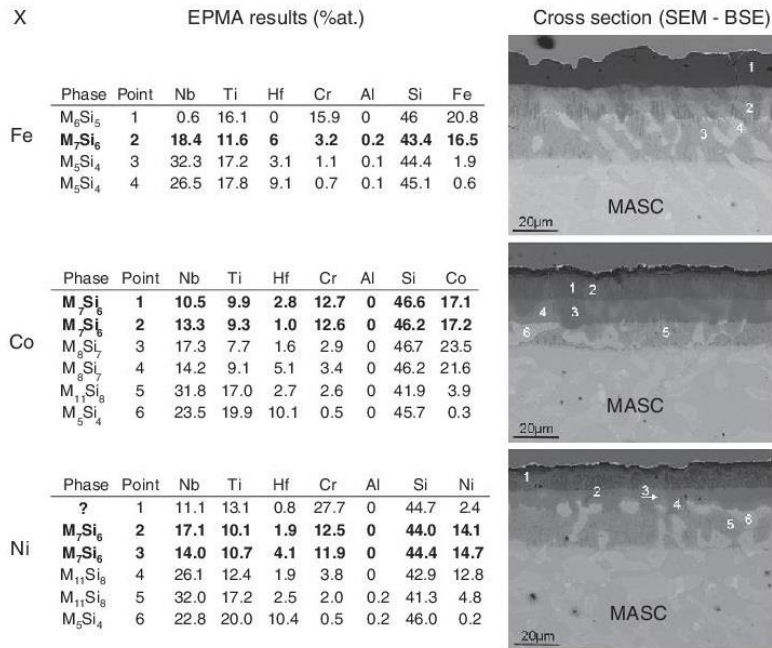


Fig. 1. Cross sections and EPMA compositions of the multi-layered silicide coatings deposited on the MASC alloy by HAPC for 24 h at 1200 °C to form (TiNbXCr)₇Si₆ with Fe, Co and Ni as the outer phase of the coating.

substantially decrease the oxidation rate. For both other coatings at 1300 °C, the mass gain significantly increases in the first 20 h of exposure and linearly afterwards. The final mass gains (ca. 3.5–4 mg cm⁻²) after 50 h are lower than that for the Co containing coating. The Fe-coating shows a very low linear oxidation rate after 20 h of exposure at this temperature.

3.3. Cyclic oxidation tests

Cyclic oxidation tests (1 h-cycles) were performed at 1100 °C on the coated MASC samples (see Fig. 3). Two specimens per coating were tested and the results show that the Fe-containing coatings are not oxidation resistant in such severe conditions. After 40 cycles, all the samples show substantial mass losses. This phenomenon is particularly evident at the corners of the specimen where cracks easily initiate. For the Co-containing system, the mass gain remains very low up to 800 cycles and thereafter increases markedly up to 1400 cycles. Mass loss is observed as well as fast growing oxidation products at the corners of the samples. The Ni-containing coating exhibits the best oxidation behaviour by far with an average lifetime of 2600 cycles. The mass gain of the coated specimens continuously increases up to the end of the test

and reaches a value of 4.2 mg cm⁻². The end of life of the Ni-containing coating on MASC samples is associated with the localised formation of unprotective oxides at the edges of the specimens.

3.4. Oxidation products

In Table 3, the oxide phases are listed indicated by XRD pattern taken from MASC samples with (TiNbXCr)₇Si₆ silicide containing coatings which were isothermally exposed to air at different temperatures for 50 h. Only the oxide phases are shown and the primary oxides are highlighted in bold. The identification of the oxides grown at 1100 °C is rather difficult due to the low thickness of the oxide scale at this temperature and to the numerous XRD peaks from the silicide phases in the coating. The oxide scales are mainly composed of both chromia and silica (cristobalite) at 1100 °C and 1200 °C, but low fractions of other oxides are also present. For the Fe-containing coatings, Fe is substituted for Cr in (Cr_xFe_{1-x})₂O₃. The mixed oxide TiCr₂O₅ forms at 1200 °C and 1300 °C for all samples. The intensity of the characteristic peaks of chromia for Co- and Ni-containing coatings decreases with higher temperature; so that chromia peaks were not observed for Co-containing coating at 1300 °C. This decrease can be attributed to the increase of the oxidation rate of chromia into the CrO₃ (g) (Eq. (1)) [22] with temperature:



The oxides TiO₂ and HfO₂ are detected at temperatures of 1200 °C and higher, along with the mixed oxides FeNb₂O₆ and CoNb₂O₆. Ni-containing oxides are not observed for Ni-coatings at 1300 °C.

3.5. Cross section observations

The cross sections taken after completion of the cyclic oxidation test at 1100 °C for the Fe- and Co-containing coatings are presented in Fig. 4.

Table 1
Phase transformations occurring in each of the constitutive phases of the MASC alloy during the diffusion process.

Coating	Phase evolution after diffusion process
X = Fe	(Nb,Ti) _{ss} → Nb ₂ Si ₃ → M ₅ Si ₄ → M ₇ Si ₆ (Nb,Hf) ₅ Si ₃ → M ₅ Si ₄ → M ₇ Si ₆
X = Co	(Nb,Ti) _{ss} → Nb ₂ Si ₃ → M ₁₁ Si ₈ → M ₆ Si ₇ → M ₇ Si ₆ (Nb,Hf) ₅ Si ₃ → M ₅ Si ₄ → M ₆ Si ₇ → M ₇ Si ₆
X = Ni	(Nb,Ti) _{ss} → Nb ₂ Si ₃ → M ₁ Si ₈ → M ₅ Si ₄ → M ₇ Si ₆ (Nb,Hf) ₅ Si ₃ → M ₅ Si ₄ → M ₇ Si ₆

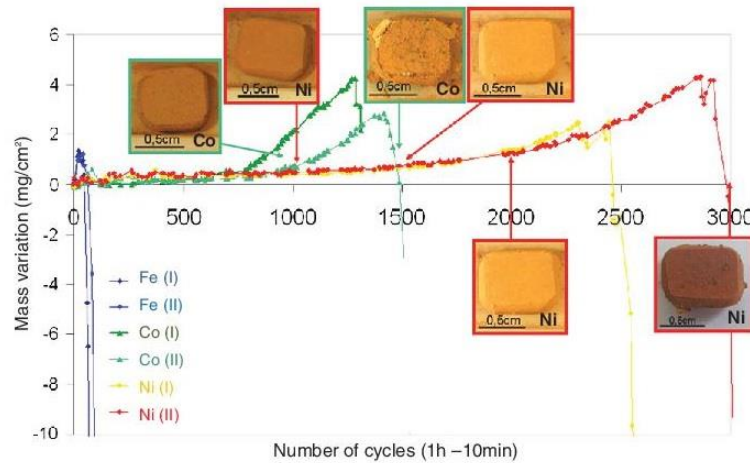


Fig. 3. Cyclic oxidation tests (1 h at 1100 °C followed by 10 min outside of the furnace) of MASC samples with coatings containing $(\text{TiNbXCr})_7\text{Si}_6$ silicide (X = Fe, Co, Ni).

Cross section observations (Fig. 1) show that the $(\text{TiNbCoCr})_7\text{Si}_6$ and $(\text{TiNbNiCr})_7\text{Si}_6$ compounds form on the surface of Nb and silicide in-situ composites using the same conditions as employed to deposit $(\text{TiNbFeCr})_7\text{Si}_6$. Nevertheless, some differences appear in the diffusion paths for the Co and the Ni coatings in comparison to the Fe containing coating (Table 1). The M_{11}Si_8 phase is observed in the system containing Co and Ni but not for the Fe-containing coating. The M_8Si_7 phase is present only in the Co-containing coating that shows higher Co enrichment (in comparison to the enrichment of Fe and Ni in both the other cases). At this stage of study, further XRD measurements with transmission electron microscope are required to validate these diffusion paths, as well as the crystallographic structure of each layer. These data should help thermodynamic modelling of the Ni and Co containing systems.

Fig. 2 presents the results of the isothermal oxidation tests and shows the high oxidation resistance of all coated samples. Parabolic constant values (see Table 2) at 1100 °C are in the same range as for alumina-forming coatings ($k_p = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ for NiAl at 1100 °C [23]) and are quite similar to those determined by Portebois et al. [19] for pure single-phase M_7Si_6 compounds. The oxidation rates of the coated specimens studied in this work are very low at 1100 °C and 1200 °C, being in the range from $1.0 \cdot 10^{-13}$ to $2.6 \cdot 10^{-13}$ and from $2.1 \cdot 10^{-12}$ to $7.0 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectively (Table 2). Moreover, for all coatings, SiO_2 and Cr_2O_3 (Table 3) are the main oxidation products at 1100 and 1200 °C, explaining the quite similar oxidation behaviour. Thus, improvements of the isothermal oxidation resistance are not seen by substituting Fe for Ni and Co at both temperatures.

However, the difference between these coatings is straightforward considering the cyclic oxidation results. Indeed, the coating containing Fe shows no resistance at all to thermomechanical stresses (exactly like the coating R512E developed by the past [24] to protect Nb-base

substrates and consisting in the addition of Fe, Cr and Si by a slurry technique). The Co- and Ni-containing coatings withstand more than 1300 and 2600 1 h-cycles at 1100 °C, respectively. The present results as well as another unpublished set of results from our lab suggest that the substitution of the Fe by Co and Ni in the M_7Si_6 affects the ductile-brittle transition temperature (DBTT). The cyclic oxidation results can be explained considering that the Fe containing compound is in the brittle regime at 1100 °C, whereas the Co- and Ni- M_7Si_6 are ductile at this temperature. This assertion is difficult to experimentally demonstrate because of the problems performing mechanical tests at these very high temperatures on representative M_7Si_6 compounds. Nevertheless, it seems clear from exposure at 1300 °C that the Co- and Ni-containing systems have lower melting points than the Fe-containing coating. Indeed, for Ni as for Co (not shown here), the microstructure changes significantly after only 50 h of exposure at 1300 °C (see Fig. 5), whereas the microstructure of the inner layers of the Fe coating does not change to so large an extent. Thus, at this temperature of 1300 °C, the Co- and Ni-containing coatings exhibit the highest interdiffusion between the coating and the substrate. Therefore, at this high temperature the Fe coating presents the best oxidation resistance because it possesses the highest microstructural stability.

As a consequence, substituting Co and Ni for Fe in the M_7Si_6 coatings leads to increases in the thermomechanical resistance of coated Nb and silicide composites but decreases the high temperature capabilities of the M_7Si_6 coatings.

Future work will be dedicated to (i) depositing a diffusion barrier between the substrate and the Ni-containing coating to assure the thermal stability of the system, (ii) manufacturing coatings containing both Fe and Ni to decrease the DBTT of the Fe containing coatings, (iii) the addition of B to obtain self-healing properties through the formation

Table 3

Oxide phases identified by XRD at the surface of the samples with coatings containing $(\text{TiNbXCr})_7\text{Si}_6$ silicide after 50 h of isothermal oxidation at different temperatures (most abundant phases are shown in bold).

Coating	1100 °C	1200 °C	1300 °C
X = Fe	SiO_2 + $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ + TiO_2 + FeNb_2O_6	SiO_2 + $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ + TiO_2 + HfO_2 + $\text{Ti}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_5$ + FeNb_2O_6	SiO_2 + HfO_2 + $\text{Ti}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_5$ + NbCrO_4
X = Co	Cr_2O_3 + SiO_2	SiO_2 + Cr_2O_3 + TiO_2 + HfO_2 + NbCrO_4 + TiCr_2O_5 + Nb_2CoO_6	SiO_2 + TiO_2 + HfO_2 + NbCrO_4 + TiCr_2O_5 + Nb_2CoO_6
X = Ni	SiO_2 + Cr_2O_3 + TiO_2 + NiO	SiO_2 + Cr_2O_3 + TiO_2 + NiO	SiO_2 + Cr_2O_3 + TiO_2 + HfO_2 + TiCr_2O_5

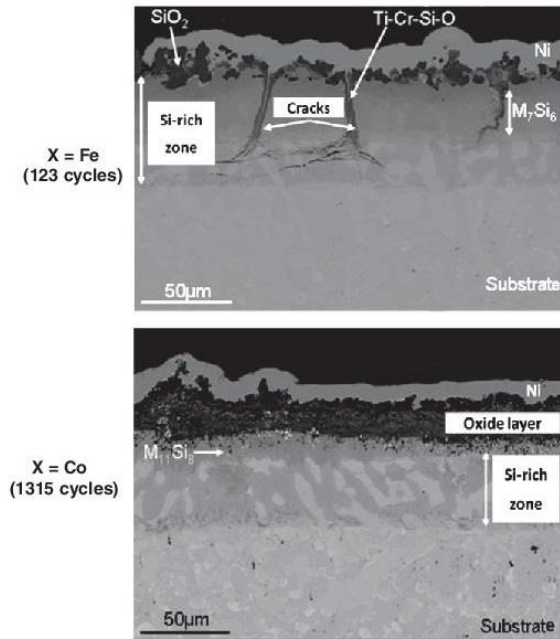


Fig. 4. Cross sections of the MASC samples with Fe- and Co-containing coatings thermally cycled at 1100 °C.

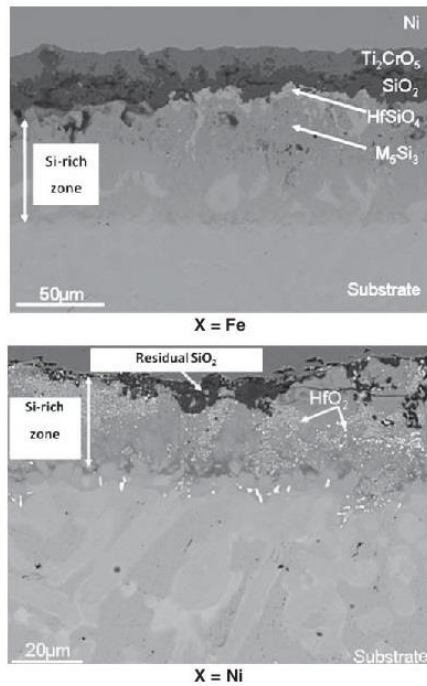


Fig. 5. Cross sections of the MASC samples with Fe- and Ni-containing coatings after 50 h isothermal oxidation at 1300 °C.

of a borosilicate glass capable of sealing the cracks at intermediate temperature (800–1100 °C) and (iv) evaluating the effect of water vapour and volcanic ashes (CMAS) on the chromia and silica forming coatings.

5. Conclusions

This work has described coatings containing $(\text{TiNbXCr})_7\text{Si}_6$ silicide with $X = \text{Fe}$, Co and Ni deposited on a MASC alloy by halide-activated pack-cementation. The M_7Si_6 compound forms the outermost layer of the Co-containing coatings, whereas M_6Si_5 and a Cr-rich silicide constitute the outermost compound for the Fe- and Ni-containing coatings, respectively. As a result of M_7Si_6 compositions, all these compounds are able to develop protective duplex layers during isothermal exposure at 1100 °C and 1200 °C, leading to very low mass gains. During cyclic oxidation at 1100 °C, the Co- and Ni-coatings exhibit long lifetimes (ca. 2600 cycles) without brittle behaviour being observed. No vertical cracks formed through the coatings in contrast to the Fe-containing coating. At 1300 °C, interdiffusion between the substrate and the coating increases, in particular for both Ni- and Co-containing coatings. Consequently, the Si inward diffusion lowers the Si content in the protective coating and decreases the oxidation resistance. The Fe containing M_7Si_6 coating in exhibiting the lowest interdiffusion at high temperatures becomes the most efficient coating at the highest temperature tested (1300 °C). Further coating optimisations are still required before niobium silicide composites can be utilised at temperatures exceeding 1200 °C.

Acknowledgements

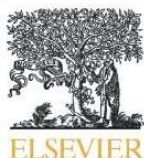
The work described in this paper and the research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013, under grant agreement n°266214, the HYSOP project. The authors also acknowledge the members of the common service of electron microscopy and microanalyses (SCMEM) of the Faculty of Sciences and Techniques of Nancy (France).

References

- [1] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R. Subramanian, *JOM* (1999) 32.
- [2] J.C. Zhao, J.H. Westbrook, *MRS Bull.* 28 (2003) 622.
- [3] S. Mathieu, S. Knittel, P. Berthod, S. Mathieu, M. Vilasi, *Corros. Sci.* 60 (2012) 181.
- [4] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J.C. Zhao, P.R. Subramanian, *Metall. Mater. Trans.* 34A (2003) 2043.
- [5] <http://hysop.onera.fr>.
- [6] M. Vilasi, H. Brequel, R. Podor, J. Steinmetz, TMS Annual Meeting, 1996. 233.
- [7] H. Brequel, Thesis of the University Henri Poincaré, 1996.
- [8] M. Vilasi, M. François, R. Podor, J. Steinmetz, *J. Alloys Compd.* 264 (1998) 244.
- [9] M. Vilasi, M. François, H. Bréquel, R. Podor, G. Venturini, J. Steinmetz, *J. Alloys Compd.* 269 (1998) 187.
- [10] S.C. Kung, R. Rapp, *J. Electrochem. Soc.* 3 (1987) 731.
- [11] S.C. Kung, R. Rapp, *Oxid. Met.* 32 (1989) 89.
- [12] M.A. Harper, R. Rapp, *Oxid. Met.* 42 (1994) 303.
- [13] S. Mathieu, N. Chaia, M. Le Flem, M. Vilasi, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4594.
- [14] S. Knittel, S. Mathieu, M. Vilasi, Development of New Silicide Coatings to Protect Niobium Silicides In-Situ Composites Against High Temperature Oxidation, Proceeding of the Eurocorr conference, Stockholm, 2012.
- [15] S. Knittel, Thesis of the University Henri Poincaré, 2011.
- [16] F. Zamoum, T. Benlaharache, N. David, R. Podor, M. Vilasi, *Intermetallics* 16 (2008) 498.
- [17] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, H.A. Lipsitt, *Metall. Mater. Trans.* A 27 (1996) 3801.
- [18] M.R. Jackson, B.P. Bewlay, US Patent 5942055, 1999.
- [19] L. Portebois, S. Mathieu, S. Knittel, L. Aranda, M. Vilasi, *Oxid. Met.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-013-9376-0>.
- [20] H. Xu, Y. Du, H. Chen, Y. He, Z. Pan, J.C. Schuster, R. Wang, *J. Alloys Compd.* 394 (2005) 235.
- [21] N. David, Y. Cartigny, T. Belmonte, J.M. Fiorani, M. Vilasi, *Intermetallics* 14 (2006) 464.
- [22] P. Berthod, *Oxid. Met.* 64 (2005) 235.
- [23] H.J. Grabke, *Intermetallics* 7 (1999) 1153.
- [24] S. Priceman, L. Sama, *Electrochem. Tech.* 6 (1968) 315.

III) High temperature protective coating for niobium alloys: Characterisation of the boron distribution in SEM-FEG using a coupled WDX-EDX system

Surface & Coatings Technology xxx (2014) xxx-xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat

Effect of boron addition on the oxidation resistance of silicide protective coatings: A focus on boron location in as-coated and oxidised coated niobium alloys

L. Portebois^a, S. Mathieu^b, Y. Bouizi^a, M. Vilasi^a, S. Mathieu^{a,*}^a Université de Lorraine, Institut Jean Lamour – UMR7198, Boulevard des Aiguillettes, BP70239-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France^b Université de Lorraine, Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X, BP 70239-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 March 2014

Accepted in revised form 20 May 2014

Available online xxx

Keywords:

Niobium silicide composites

Protective diffusion coatings

Boron addition

Oxidation

Boron quantification

WDX-EDX analysis

ABSTRACT

Multilayered silicide coatings are developed to protect Nb alloys from high temperature oxidation. Their efficiency is improved using a second halide-activated pack-cementation step consisting in a boronizing treatment. This work focuses on the location and quantification of boron in the multi-layered silicide coating in order to study the role of boron. The observations are performed on the cross sections of coated samples, in both as-coated and oxidised (Air–1200 °C–100 h) states. Characterisation of boron is performed in a FEG-SEM using a coupled WDX-EDX system. It was observed that EDX cannot be used to locate B in a matrix containing Nb, but WDX has sufficient spectral resolution to do it. The synthesis of calibration specimens (TiB₂, NbB₂ and (Nb_{0.5}Ti_{0.5})B₂) was required for boron quantitative analysis. The analytical conditions are reported and justified. The compositions determined for borides formed in the coating were relevant with the phase diagrams and the thermodynamic data available for this system. If present in the oxidation products, boron should be in very low amounts because it was not observed during the investigation. Nevertheless, it can be suggested that for high temperature application, the formation of highly stable borides in the coating subsurface is helpful because, in case of crack formation, borides promptly form a boro-silicate glass with a low melting temperature, which is responsible for the self-healing of the oxide scale.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Progress in the field of gas-turbine engines for aircraft is controlled by the availability of structural materials able to withstand the higher-temperature hostile environments. Niobium silicide composites are capable of operating under these severe conditions [1]. However, the oxidation resistance [2,3] of these Nb–Nb₅Si₃ composites renders them inadequate for use as structural materials in the desired temperature range (greater than 1200 °C). Silicide coatings with the M₇Si₆ structure currently provide the best protection against high temperature oxidation for niobium alloys [4]. One advantage of these silicides is the number of possibilities they offer for modifying their composition for a given crystallographic structure [5]. Many elemental substitutions have been performed over the past 20 years [6,7] to optimise their performance in terms of oxidation resistance [4,8]. Coatings are generally manufactured by the halide activated pack-cementation (HAPC) technique. They consist of a multilayered system in which boron is

added to increase the cyclic oxidation lifetime [9]. Boron is supposed to enhance the fluidity of silica leading to a boro-silicate layer with self-healing properties [10,11]. However, the effect of boron is complex to investigate at the scale of the phases because boron is difficult to characterise using X-ray spectroscopy (energy and wavelength X-ray dispersive spectrometry, EDX and WDX, respectively) due to five main issues: i) the low efficiency of boron X-ray emission, ii) peak shift or shape alteration due to chemical bonding, iii) irregular behaviour of absorption leading to incorrect correction procedure, iv) overlapping of higher order X-ray peaks and v) influence of surface contamination [12]. For all these reasons, the quantification of boron in material using X-ray spectrometry is rare. In the present case, the chemical composition of the substrate (Nb, Ti, Hf, Al, Fe, Cr and Si) containing heavy elements and also the spectral interference that exists between the M_ε of Nb and the K_α of B X-rays, render the characterisation of boron complex. Nevertheless this work has to be done if we expect an understanding of the role of boron in these protective coatings. The present paper aims at presenting the analytical conditions chosen and the results for the location of boron in the as-coated and oxidised samples. Then the conditions and results for the quantitative analysis of boron in the coating are given. Those results are discussed regarding the nature of the protective oxidation products developed at the top of these coatings at high temperature.

* Corresponding author. Tel.: +33 383684670; fax: +33 383684611.

E-mail addresses: leo.portebois@univ-lorraine.fr (L. Portebois),sandrine.mathieu@scmem.uhp-nancy.fr (S. Mathieu), younes.bouizi@univ-lorraine.fr (Y. Bouizi), michel.vilasi@univ-lorraine.fr (M. Vilasi), stephane.mathieu@univ-lorraine.fr (S. Mathieu).

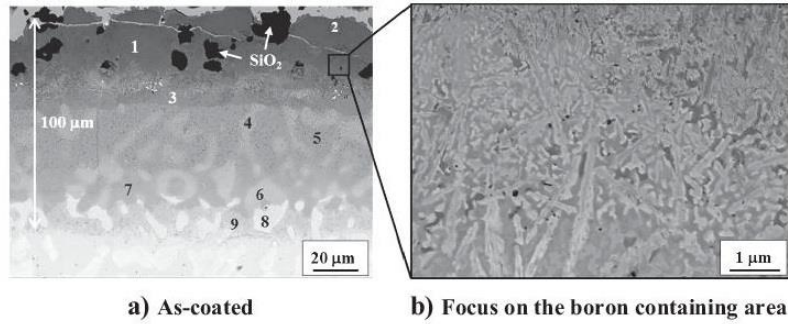


Fig. 1. Cross section of the multi-layered silicide coating deposited on Nb–Si alloy by HAPC.

2. Material and method

2.1. Sample preparation

The substrate (at.% composition Nb–23Ti–4Hf–3Cr–6Al–20Si) was prepared by high-frequency melting. Samples were re-melted four times to ensure composition homogeneity and element partition. Platelets ($15 \times 10 \times 2.5$ mm) were machined in the ingot by electrical

Table 1

Compositions (at.%) corresponding to the layers identified in Fig. 1 obtained by EDX (15 kV and 20 nA) with calibration specimens (pure Fe and Hf employed for calibration of Fe (K_{α}) and Hf (L_{α}); TiSi_2 , NbSi_2 and CrSi_2 for Ti (K_{α}), Nb (L_{α}), Cr (K_{α}) and Si (K_{α}) respectively).

Phase	Si	Ti	Cr	Fe	Nb	Hf
1	Enriched B, Ti, Cr, Nb and Si layer					
2	66.2	0.4	1.4	32.0	/	/
3	59.6	4.3	5.8	20.5	9.9	/
4	52.3	7.8	5.6	20.5	9.5	4.2
5	53.3	8.3	5.6	18.2	14.0	0.5
6	51.4	8.0	1.6	21.4	12.6	5.3
7	50.8	6.1	1.3	22.5	17.8	1.6
8	46.8	19.4	0.5	0.5	22.1	10.7
9	42.9	14.3	1.9	5.3	31.9	3.7

discharge machining (EDM); then the surface was ground down to 1200 grid before being coated. The corners were also rounded with SiC paper. Samples were finally cleaned ultrasonically in ethanol and dried.

For halide activated pack-cementation, the master alloys were prepared by arc-melting of pure elements with a non-consumable tungsten electrode on a water-cooled copper crucible. Its composition was selected regarding the Nb–Fe–Cr–Si phase diagram [13] and the composition of the silicide that we would like to form on the surface of the Nb–Si compound. Here the silicide $(\text{Nb,Ti,Fe,Cr})_7\text{Si}_6$ was expected as external layer. Then the substrate, the master alloy, the activator salt (CrCl_3) and the inert filler (SiO_2) were placed in vacuum (10^{-7} atm) in a closed silica tube. The coating process was conducted isothermally at 1200 °C for 24 h.

A second pack-cementation step was performed at 1000 °C to introduce boron into the subsurface of the silicide coating. The exact conditions for boronizing cannot be detailed here, but they were based on those described by Cockeram and Rapp in [14,15].

The coated sample was then oxidised in air for 100 h at 1200 °C. Before the observations and analyses, the samples were plated with electrolytic nickel to avoid oxide removal during metallographic preparation. The cross sections were ground on wet SiC paper starting with grade 1200 and ending with grade 4000 before final polishing with a tightly woven cloth and 1 μm diamond paste.

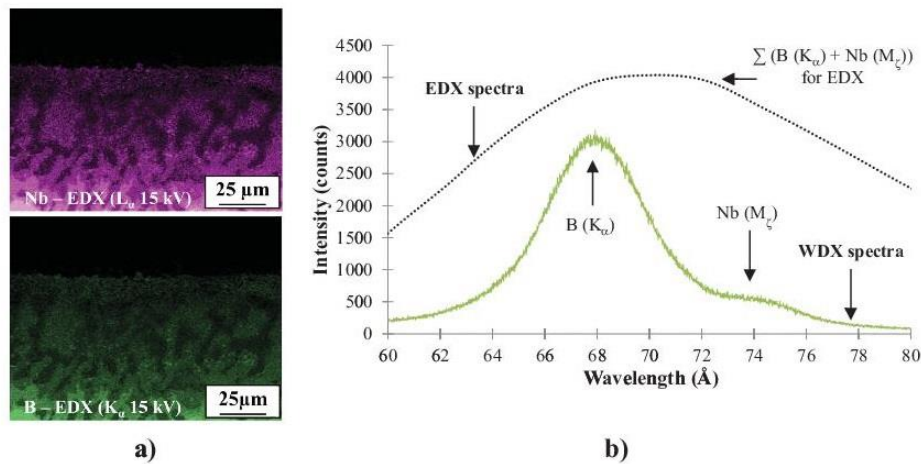


Fig. 2. a) X-ray mapping of Nb (L_{α}) and B (K_{α}) recorded at 15 kV on the as-coated sample by EDX showing the spectral interference (overlapping) between the Nb and B peaks, b) X-ray spectra obtained on the external boron containing layer (phase 1) around the B (K_{α}) peak position recorded by EDX and WDX at 10 kV. (For interpretation of the references to colour in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

2.2. WDX and EDX spectrometry

To perform these characterisations and measurements, a MEB-FEG JEOL J7600F equipped with Oxford spectrometers was used (energy and wavelength dispersive spectrometers: EDX [20 mm² SDD detector] and WDX [LSM 200 crystal], respectively). Two sets of conditions were used in this work.

For the first one, only EDX measurements were performed at a voltage of 15 kV and 20 nA. At this voltage, pure Fe and Hf were employed for calibration of Fe (K_{α}) and Hf (L_{α}); TiSi₂, NbSi₂ and CrSi₂ were used for the calibration of Ti (K_{α}), Nb (L_{α}), Cr (K_{α}) and Si (K_{α}), respectively

(Si was also calibrated with CrSi₂). The composition of the layer containing B was not evaluated by this way. The reason is discussed hereafter.

A second set of conditions was necessary for analysis of the layers containing boron. These conditions required the use of combined WDX and EDX spectrometry at a voltage of 10 kV and a current of 17 nA. Boron was quantified using WDX spectrometry, whereas all other elements were quantified using EDX. The used accelerating voltage, current and the type of spectrometry (EDX or WDX) are justified in Sections 3.2 and 4.2. The measurement duration was fixed at 120 s. At this lower voltage, all calibration samples and X-ray lines were the same as for EDX, except for Hf, for which the low voltage required the

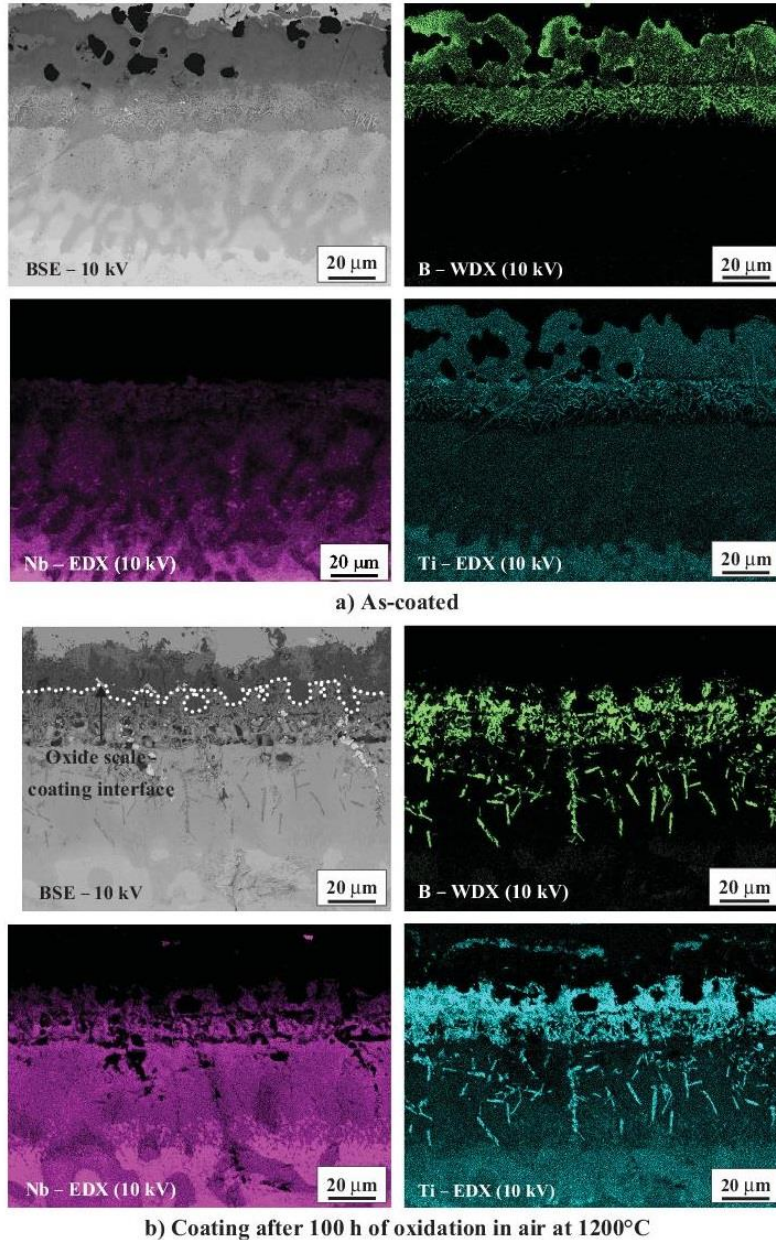


Fig. 3. BSE image and X-ray mappings of Nb (EDX), Ti (EDX) and B (WDX) at 10 kV of a) as-coated, b) coating after 100 h of oxidation in air at 1200 °C.

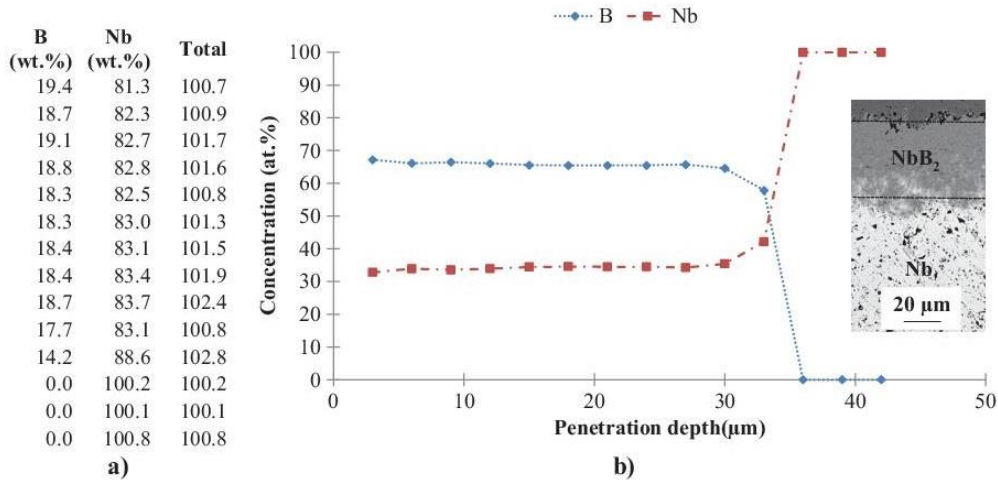


Fig. 6. Boron and niobium concentrations determined by WDX and EDX across the section of boronised niobium. a) Raw values in wt.% and b) Concentration profiles recalculated in atom percent through the section corresponding to the micrograph.

3. Location of boron in the coating

3.1. Microstructure determination of the as-coated samples

Fig. 1 presents the cross section of the external part of the as-coated Nb-Si composite. The coating consists of a multi-layered system enriched in Si, Ti, Cr, Fe and B. Some particles of silica (in black) from the pack-cementation process are included in the outer layer. The compositions of layers were first determined using EDX spectrometry (Table 1). Data related to phases 2 to 9 were made quantitative by the use of the calibration samples defined above in the Material and method section. Boron was detected only in phase 1 presented in Fig. 1a, traducing that it was concentrated in the outer part of the coating. Fig. 1b shows that this external layer exhibited a very heterogeneous and very small sized structure; Taking that into account, selective analyses (both by EDX and WDX) of the boron containing phases in the as-coated sample were not considered in the rest of the present study. The focus was made on the oxidised specimen.

3.2. Location of boron: optimisation of the analytical conditions

X-ray mapping was performed on the as-coated sample using EDX to obtain an overview of the boron location. Fig. 2a shows the X-ray mapping of Nb (L_{α}) and B (K_{α}) recorded at 15 kV by EDX. It appeared that the repartition of Nb and of B seemed to be exactly the same. Actually, these images traduces the spectral interference (overlapping) between the Nb and B peaks, boron being just present in the outer layer of the coating (as mentioned in the previous section). This overlapping is established in Fig. 2b which displays the X-ray emission spectra around the B (K_{α}) peak position recorded by both EDX (black dotted curve) and WDX (green curve) spectrometry on the outer boron containing layer of the as-coated material (point 1 Fig. 1). Spectrum (Fig. 2b) obtained in EDX only reveals the presence of a broad peak when WDX spectrum shows the presence of two peaks, demonstrating the contribution of the Nb (M_{α}) X-rays to the boron intensity recorded by EDX. This overlapping is an issue in EDX spectrometry, which is known to have a low energy resolution. More accurate data cannot be determined for B using this spectrometer. The WDX spectrometer demonstrated a much finer spectral resolution than the EDX one and can be used to locate and quantify boron.

As the employed MEB-FEG is equipped of only one WDX spectrometer, it was not possible to perform the analyses of all elements using only WDX spectrometry. Indeed the acquisition time would be too long regarding the number of elements in the composition of the studied material. Possible move of the sample holder and contamination can occur during this long counting time leading to less accurate results; so that it was chosen to quantify only boron by WDX (due to the boron interference with Nb) and all other elements by EDX with adequate calibration specimens.

3.3. Characterisation of the as-coated and oxidised coating

Fig. 3a and 3b show the X-ray mapping of the Nb, Ti and B (recorded at 10 kV) obtained on the cross sections of the as-coated and oxidised samples. For the as-coated sample, boron was distributed uniformly in the outer 40 μm of the coating (Fig. 3a). Boron was associated with titanium in this outer layer. A titanium depleted diffusion zone was observed just below this layer. The Nb concentration decreased continuously from the substrate up to the outer layer where its concentration was quite low (around 10 at.%). For the oxidised sample, X-ray mapping showed strong structural modification. Boron was concentrated mainly below the oxide scale in the outer part of the coating (Fig. 3b) as a fine needle-shaped network in the Ti depleted diffusion zone. However boron was not observed in the oxidation products (Fig. 3b). Thus, the oxide scale did not correspond to a borosilicate. Similarly to the

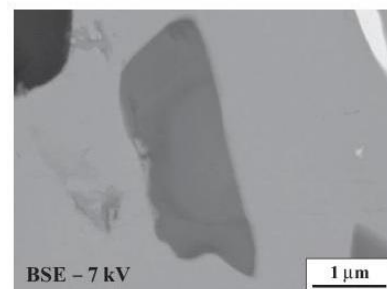


Fig. 7. Typical size of boride within the silicic coating.

as-coated sample, boron was associated to titanium in each of these zones, and it can be suggested that boron forms borides with Ti and probably also with Nb (as no contrast is visible on the X-ray map on Nb in the boride containing zone). This is in agreement with the extremely low Gibbs energy of formation of these compounds [19,20]. All of these observations are qualitative and need to be confirmed using quantitative methods. This was the objective followed in the next section.

4. Quantitative analysis of borides

4.1. Choice and checking of calibration samples

TiB₂, NbB₂ and (Nb_{0.5}Ti_{0.5})B₂ were manufactured to quantitatively evaluate the boron concentration in the fine needle-shaped borides. According to the isothermal section of the Nb–Ti–B system [18], there is a complete solid solution between TiB₂ and NbB₂. These compounds are near-stoichiometric compounds in boron, making them relevant samples for boron calibration.

XRD measurements were conducted prior using these specimens as calibration specimens for microanalysis. Fig. 4 shows that the manufacturing sequence (presented above in the Material and method section) allowed obtaining single-phased and well-crystallised mixed Nb and Ti diborides.

The WDX spectra (Fig. 5) around the B K_α peak for the (Ti,Nb)B₂ sample and for the borides in the coating were recorded at 10 kV. The results showed that there was no energy deviation (wavelength 68 Å) or shape change between the boron X-ray peaks of the (Nb_{0.5}Ti_{0.5})B₂ calibration sample and the boride located in the coating. Therefore, the use of these calibration samples was peculiarly pertinent for boron quantitative analysis.

To check this, one sample of pure niobium was boronised for 3 h at 1000 °C by pack-cementation. This technique was based on diffusion in solid state leading to the formation of an outer layer of NbB₂, which has a narrow homogeneity domain [21]. This sample was cut transversally. Then, the boron and the niobium concentration profiles were recorded using WDX and EDX, respectively. It was observed (Fig. 6a) that the B + Nb sum was very close to 100 wt.%, showing that relevant data were obtained. The boron and niobium calibrations were performed using the (Ti,Nb)B₂ sample. Fig. 6b displays the concentration profile in at.%. By calculating the boron content in at.%, it can be seen that the outer boron composition corresponds to the expected atomic concentration of 66% with respect to the Nb–B phase diagram [21].

4.2. Choice of accelerating voltage

Borides in the coating were rather small (typically 1 μm), as shown in Fig. 7. The interaction volume between the electron beam and the material exceeds 1 μm³ with the classical accelerating voltage (15 kV). Thus, the analysis of borides cannot be performed without reducing the accelerating voltage to a level compatible with their small size. To validate the choice of the accelerating voltage (hereafter 10 kV), Monte Carlo simulations were performed using the programme CASINO (monte CARlo Simulation of electroN trajectory in sOlids [22]). The detailed description of the Monte Carlo simulation method used in the software is given in [23]. To generate the simulated signals (X-rays and backscattered electrons), input data are the nature of the studied material and the analytical conditions. In the present case, the composition of borides was based on 10 quantitative measurements (presented in the next section). A beam simulating 200 electrons accelerated from 15 to 6 kV was considered. Fig. 8 represents the projection on the plan of the trajectory of these electrons (backscattered electrons are close to the surface in red) penetrating a material having the boride composition at the high voltages of 15, 10 and 6 kV. So it represents also the volume that the X-rays are coming from during collecting for quantitative analysis.

Because of the interaction volume, a lower accelerating voltage would be best to avoid any contribution of the surrounding matrix to the boride composition. However, the presence of Ti in the boride required a compromise between the interaction volume and the X-ray emission efficiency. The ionisation potential for the K level of Ti equals 4.96 kV, so an accelerating voltage of at least 10 kV is required for an optimal Ti (K_α) X-ray emission [24].

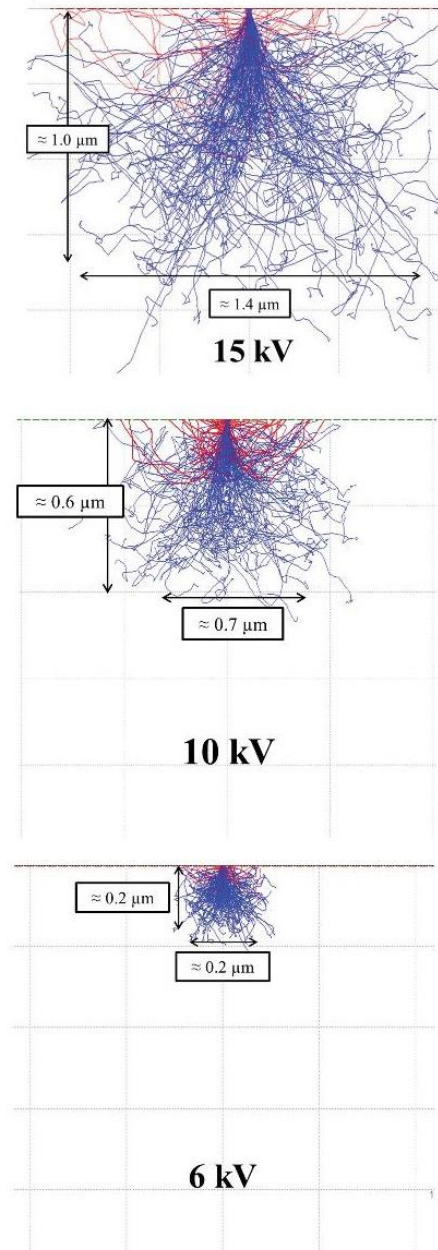


Fig. 8. Monte Carlo simulation performed using Casino software with accelerating voltages of 15, 10 and 6 kV showing the trajectory of the electrons (in blue). Backscattered electrons are indicated in red. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2

Quantitative analyses performed at 10 kV and 17 nA (measured with a Faraday cup) for all elements. Boron was measured by WDX ((Nb_{0.5}Ti_{0.5})B₂ as calibration specimen), Nb and the other elements by EDX with calibration specimens (pure Fe and Hf employed for calibration of Fe (K_α) and Hf (L_α); TiSi₂, NbSi₂ and CrSi₂ for Ti (K_α), Nb (L_α), Cr (K_α) and Si (K_α), respectively).

Element	wt.%	at.%	wt.%	at.%
B	24.5	65.7	27.7	67.4
Si	0.8	0.8	0.3	0.3
Ti	36.0	21.7	46.9	25.7
Nb	36.3	11.3	21.5	6.1
Hf	2.7	0.4	2.7	0.4
Total	100.3		99.1	

4.3. Results of the boride quantitative analysis

Quantitative analyses were performed with the defined conditions on the small size borides of the Ti depleted diffusion zone of the oxidised sample (Fig. 3b). Two examples of boride point analysis are reported in Table 2. The total mass percent in both cases was close to 100 wt.%, indicating accurate measurement of the boride composition. By calculating the atomic percent from these weight percents, it can be deduced that the boron content reaches an average of 66 at.%. Thus, the borides formed in the coating during the oxidation process correspond to MB₂ with M = Ti, Nb and some Hf. The total mass percent of the point analyses sometimes exceeded 100 wt.%. This is an indication of the lack of composition homogeneity within the interaction volume. Consequently, the small size and the poor chemical composition homogeneity in borides are limiting factors to their quantitative analysis. Backscattered electron and X-ray mapping of Ti, Nb and B (Fig. 9.) support this lack of homogeneity in the selected boride. As MB₂ with M = Ti, Nb and Hf have the same crystal structure (P6/mmm), substitutions should exist between Nb, Ti and Hf so that borides should rigorously be written Nb_(1-x-y)Ti_xHf_yB₂ with x + y changing over the volume of the boride and 0 < x + y < 1.

Finally, we observed that if present, boron should be in very low amounts in the oxidation products formed after 100 h of air exposure

at 1200 °C because it was not observed during the investigation. Boron oxides form volatile species [25] that evaporate at this high temperature, as was recently confirmed for MoSiB compounds by Lange et al. [10]. Subsequently, the highest oxidation resistance of boron containing M₇Si₆ coatings that we observed [9] assessing the oxidation resistance on a large range of temperature (815 °C–1300 °C) in air and in water vapour cannot be attributed to the formation of improved protective oxides containing boron.

These results will be presented in a separate paper [9] but we observed that the formation of these internal borides was particularly beneficial for cyclic oxidation resistance at 1100 °C. To our opinion, the simultaneous oxidation of the boron of these precipitates and of the surrounding silicon promptly formed a low melting point mixture of oxides responsible for the healing of the oxide scale. It can thus be suggested that the formation of highly stable borides in the coating subsurface is responsible for the self-healing properties of the coating in the case of crack formation.

5. Conclusions

From the application point of view, boron was distributed in the outer layer of the coating after the boronizing treatment. After 100 h oxidation test at 1200 °C, boron formed borides in the coating subsurface but was not detected in the oxidation products. As a consequence, boron did not contribute to the formation of a continuous boro-silicate scale able to improve the coating oxidation resistance. Nevertheless, it can be suggested that the formation of highly stable borides in the coating subsurface can be helpful in the case of crack formation in providing self-healing capability to the coating.

From the analytical standpoint, EDX spectrometry cannot be used to locate B in a matrix containing Nb, but WDX has sufficient spectral resolution to do it. Quantitative analysis of the borides formed in the coating was possible i) using both WDX for B analysis and EDX for the other elements and ii) optimising the analytical conditions (acceleration voltage, calibration specimens) for the complex silicide matrix. The analyses also demonstrated limitations for boron quantification mainly because of the lack of chemical homogeneity within the interaction volume.

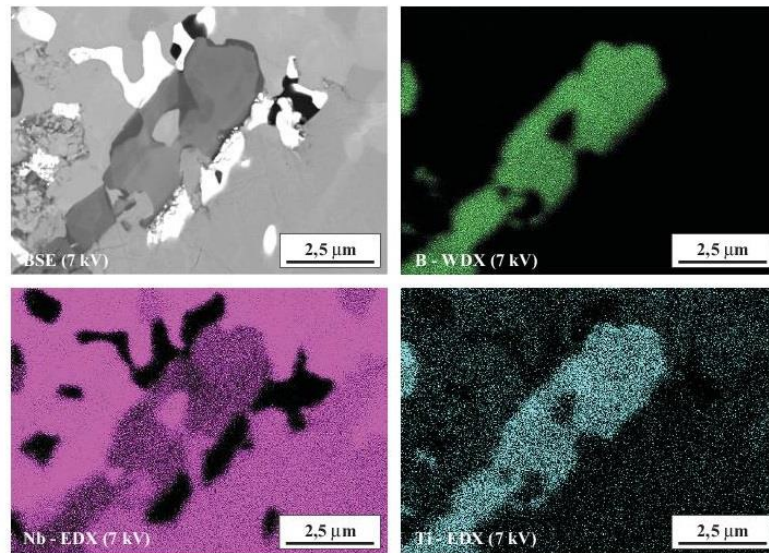


Fig. 9. X-ray mapping of Nb (EDX), Ti (EDX) and B (WDX) at 7 kV showing the lack of homogeneity of the composition within a boride.

Conflict of interest

There is no conflict of interest.

Acknowledgements

The work described in this paper and the research leading to these results received funding from the European Community's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 under grant agreement no. 266214 of the HYSOP project.

References

- [1] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R. Subramanian, *JOM* 51 (1999) 32–36.
- [2] S. Mathieu, S. Knittel, P. Berthod, S. Mathieu, M. Vilasi, *Corros. Sci.* 60 (2012) 181–192.
- [3] S. Mathieu, S. Knittel, M. François, L. Portebois, S. Mathieu, M. Vilasi, *Corros. Sci.* 79 (2014) 119–127.
- [4] S. Knittel, S. Mathieu, L. Portebois, S. Drawin, M. Vilasi, *Surf. Coat. Technol.* 235 (2013) 401–406.
- [5] M. Vilasi, G. Venturini, J. Steinmetz, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* 194 (1993) 127–132.
- [6] M. Vilasi, M. François, R. Podor, J. Steinmetz, *J. Alloys Compd.* 264 (1998) 244–251.
- [7] M. Vilasi, M. François, H. Bréquel, R. Podor, G. Venturini, J. Steinmetz, *J. Alloys Compd.* 269 (1998) 187–192.
- [8] S. Knittel, S. Mathieu, M. Vilasi, *Surf. Coat. Technol.* 235 (2013) 144–154.
- [9] L. Portebois, S. Mathieu, M. Vilasi, *Effect of Boron Addition on the Oxidation Resistance of Silicide Protective Coatings*, 2014, (manuscript in preparation).
- [10] A. Lange, R. Braun, M. Heilmaier, *Intermetallics* 48 (2014) 19–27.
- [11] M.K. Meyer, M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 938–944.
- [12] G.F. Bastin, H.J.M. Heijligers, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 177–187.
- [13] M. Vilasi, H. Bréquel, R. Podor, J. Steinmetz, *TMS Annual Meeting*, 1996, pp. 233–242.
- [14] B.V. Cockeram, *RA. Rapp, Oxid. Met.* 45 (3–4) (1996) 375–425.
- [15] B.V. Cockeram, *Surf. Coat. Technol.* 76–77 (1995) 20–27.
- [16] J.L. Pouchou, F. Pichoir, *Microbeam Analysis*, San Francisco Press, 1988, 315–318.
- [17] J.L. Pouchou, in: F. Brisset (Ed.), *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, GN-MEBA Publ., EDP Sciences, 2008, pp. 435–470, (chapter XI).
- [18] Y. Nakama, H. Ohtani, M. Hasebe, *Mater. Trans.* 50 (2009) 984–993.
- [19] I. Barin, F. Sauer, E. Schultze-Rhonhof, W.S. Sheng, in: Weinheim, New York: VCH (Ed.), 1993, 1993.
- [20] Landolt-Börnstein, in: Franke, Neuschütz Gest (Eds.), *Thermodynamics Properties of Inorganic Materials*, Vol 19, Subvol. A3, 2000.
- [21] L.A. Borges Júnior, G. Carvalho Coelho, C.A. Nunes, P. Atsushi Suzuki, *J. Phase Equilib.* 24 (2003) 140–146.
- [22] D. Drouin, A. Réal Couture, R. Gauvin, P. Hovington, P. Horny, H. Demers, D. Joly, P. Drouin, N. Poirier Demers, *CASINO Program*, 2011.
- [23] D. Drouin, A. Réal Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, *Scanning* 29 (2007) 92–101.
- [24] D.E. Newbury, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 107 (6) (2002) 605–620.
- [25] N. Jacobson, D. Myers, E. Opila, E. Copland, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 471–478.

Afin d'accroître le rendement des turbomachines, les motoristes aéronautiques visent à développer de nouveaux matériaux réfractaires permettant d'augmenter significativement les températures de service des sections chaudes. Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans ce contexte et ont pour cadre le projet européen FP7-HYSOP (Hybrid Silicide-Based Lightweight Components for Turbine and Energy) dans lequel les alliages composites $Nb_{ss}\text{-}Nb_5Si_3$ sont à l'étude. Leur microstructure consiste en une matrice métallique ductile et tenace (solution solide de niobium Nb_{ss}) et des précipités de phases intermétalliques durcissantes (siliciures Nb_5Si_3) apportant la résistance nécessaire au fluage à haute température. Alors que d'un point de vue mécanique leurs propriétés sont quasiment compatibles avec leur industrialisation, leur résistance à l'oxydation dès les températures intermédiaires (800°C) constitue l'obstacle majeur à leur application. Deux voies sont suivies dans ce travail pour améliorer ce comportement. La première vise à modifier la microstructure des alliages $Nb_{ss}\text{-}Nb_5Si_3$ et la seconde à développer des revêtements protecteurs de l'oxydation.

Différentes microstructures, à composition identique, ont pu être obtenues par deux voies de synthèse : la fusion et la métallurgie des poudres. L'influence de la finesse de la microstructure sur la tenue à l'oxydation des alliages nus à 815°C et à 1100°C a ainsi pu être estimée. Il a été montré que les microstructures obtenues par métallurgie des poudres permettent de s'affranchir des phénomènes d'oxydation catastrophique connus pour ces composés. Les mécanismes gouvernant l'oxydation de ces composites ont pu être validés à 1100°C et à 815°C. Un modèle diffusionnel est proposé pour rendre compte de la cinétique d'oxydation de ces alliages.

Malgré une amélioration des propriétés en oxydation des alliages $Nb_{ss}\text{-}Nb_5Si_3$, ces matériaux ne sont pas utilisables sans une modification de leur surface. A l'image de ce qui est fait pour les superalliages base nickel actuels, les composites $Nb_{ss}\text{-}Nb_5Si_3$ doivent être revêtus par un revêtement protecteur (le bond coat) et par une barrière thermique en vue d'une utilisation à des températures de l'ordre de 1300°C. La seconde partie de ce travail se focalise majoritairement sur le développement du revêtement dont le rôle protecteur est assuré par la formation d'une couche de silice, voire mixte de chromine et de silice.

Deux types de revêtements ont été élaborés par la technique de cémentation activée en caisse : des siliciures complexes de type M_7Si_6 avec $M = Nb, Ti, Fe, Co, Ni, Cr$ et des siliciures, dits simples, de type MSi_2 . Les nombreuses conditions d'essais mises en œuvre (isotherme ou cyclique, sous air, air chargé en vapeur d'eau, dépôt silicaté type CMAS) ont permis d'évaluer et de hiérarchiser les performances des systèmes revêtus. Les revêtements les moins réfractaires présentent des durées de vie en cyclage thermique à 815°C ou à 1100°C supérieures à 3000 h. D'autres, plus réfractaires, possèdent une stabilité thermique suffisamment élevée avec le substrat pour apporter une protection vis-à-vis de l'oxydation pendant au moins 300 h à 1300°C et 50 h à 1400°C. Enfin, pour envisager l'application de ces alliages, un compromis devra être trouvé pour satisfaire aux critères imposés par les températures modérées et à la stabilité thermique requise par les très hautes températures d'emploi.

Mots-clés : Matériaux composites $Nb_{ss}\text{-}Nb_5Si_3$; Microstructure ; Réactivité à haute température ; Revêtements protecteurs de l'oxydation/corrosion ; Cémentation activée en caisse ; Micro-analyse X.

Progress in the field of gas-turbine engines for aircrafts is controlled by the availability of new structural materials able to withstand higher temperatures than nickel based superalloys, currently operating at 90 % of their melting points. The present PhD work was conducted in this context, within the framework of the European FP7-HYSOP (Hybrid Silicide-Based Lightweight Components for Turbine and Energy) project, in which niobium silicide composites $Nb_{ss}\text{-}Nb_5Si_3$ are studied. Their microstructure consists of a ductile matrix (the niobium solid solution Nb_{ss}) strengthened by the precipitation of Nb_5Si_3 silicides. From a mechanical point of view, the physicochemical properties (room temperature fracture toughness and creep rate) are compatible with the targeted temperature (1300°C). However, starting from the intermediate temperatures (800°C), the oxidation resistance of those composites is the major obstacle to their use. In this work, two ways are investigated to improve this behavior: the first one aims at modifying the microstructure of the alloy and the second one is focused on the development of diffusion protective coatings.

Various microstructures with a constant chemical composition were manufactured both by plasma melting and also by the powder metallurgy route (HIPping). The microstructure size effects on the oxidation resistance were assessed at 815°C and at 1100°C. It has been shown that the HIPped specimens did not suffer from catastrophic breakaway (peeling) typical of the oxidation behaviour of Nb-Si alloys with coarse microstructure. Furthermore, oxidation mechanisms for those refractory materials were confirmed and a diffusion model was proposed to describe their oxidation kinetics.

For a use at high temperature, just like what is done for nickel-based superalloys, $Nb_{ss}\text{-}Nb_5Si_3$ composites will have to be coated with "thermal barrier system" composed of an oxidation resistant coating (the bond coat) and of a thermal barrier. Thus, the second part of this study is mainly devoted to the development of chromia and/or silica forming protective coatings.

Two types of multi-layered diffusion coatings were manufactured by the halide activated pack cementation technique: complex M_7Si_6 silicides with $M = Nb, Ti, Fe, Co, Ni, Cr$ and MSi_2 type silicides. The various conditions of oxidation/corrosion tests (isothermal or cyclic, in air, air containing water vapor, CMAS silicate melt) allowed assessing and ranking the performance of coated systems. Coatings with the lowest refractivity exhibited lifetime limit in thermal cycling at 815°C and 1100°C greater than 3000 h. Other systems, more refractory, revealed a thermal stability high enough to protect the substrate from oxidation for 300 h at 1300°C and 50 h at 1400°C. Finally, to consider the application of these systems, a compromise will have to be found to meet the criteria imposed by moderate temperatures and thermal stability required by the targeted high temperature.

Keywords: $Nb_{ss}\text{-}Nb_5Si_3$ composites; Microstructure; High temperature reactivity; Oxidation/corrosion resistant coatings; Halide activated pack cementation; X-ray microanalysis.