

Protection des composites à matrice céramique (CMC) contre la corrosion à haute température dans les moteurs aéronautiques

Emilie Courcot

▶ **To cite this version:**

Emilie Courcot. Protection des composites à matrice céramique (CMC) contre la corrosion à haute température dans les moteurs aéronautiques. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 2009. Français. NNT : . tel-03607501

HAL Id: tel-03607501

https://cnrs.hal.science/tel-03607501

Submitted on 14 Mar 2022

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.

N° d'ordre : 3824

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Émilie COURCOT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

PROTECTION DES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE (CMC) CONTRE LA CORROSION A HAUTE TEMPERATURE DANS LES MOTEURS AERONAUTIQUES

Soutenue le 21 Juillet 2009

Après avis de :

Mme	M. BALAT-PICHELIN	Directrice de Recherches CNRS – PROMES, Odeillo	**Rapporteur**
M.	J.-C. VIALA	Directeur de Recherches CNRS – LMI, Lyon	**Rapporteur**

Devant la commission d'examen formée de :

M.	J.-M. HEINTZ	Professeur à l'université de Bordeaux1, ICMCB, Bordeaux	**Président**
M.	F. TEYSSANDIER	Directeur de Recherches CNRS - LCTS, Bordeaux	**Rapporteur**
Mme	M. BALAT-PICHELIN	Directrice de Recherches CNRS – PROMES, Odeillo	**Examinateurs**
Mme	C. LOUCHET-POUILLERIE	Ingénieur R&D, Snecma Propulsion Solide, Le Haillan	
M	D. MONCEAU	Directeur de recherches CNRS – CIRIMAT, Toulouse	
M.	F. REBILLAT	Maître de conférences à l'Université Bordeaux 1 – LCTS, Bordeaux	
M.	J.-C. VIALA	Directeur de Recherches CNRS – LMI, Lyon	

- 2009 -

N° d'ordre : 3824

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Émilie COURCOT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

PROTECTION DES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE (CMC) CONTRE LA CORROSION A HAUTE TEMPERATURE DANS LES MOTEURS AERONAUTIQUES

Soutenue le 21 Juillet 2009

Après avis de :

Mme	M. BALAT-PICHELIN	Directrice de Recherches CNRS – PROMES, Odeillo	**Rapporteur**
M.	J.-C. VIALA	Directeur de Recherches CNRS – LMI, Lyon	**Rapporteur**

Devant la commission d'examen formée de :

M.	J.-M. HEINTZ	Professeur à l'université de Bordeaux1, ICMCB, Bordeaux	**Président**
M.	F. TEYSSANDIER	Directeur de Recherches CNRS - LCTS, Bordeaux	**Rapporteur**
Mme	M. BALAT-PICHELIN	Directrice de Recherches CNRS – PROMES, Odeillo	**Examinateurs**
Mme	C. LOUCHET-POUILLERIE	Ingénieur R&D, Snecma Propulsion Solide, Le Haillan	
M	D. MONCEAU	Directeur de recherches CNRS – CIRIMAT, Toulouse	
M.	F. REBILLAT	Maître de conférences à l'Université Bordeaux 1 – LCTS, Bordeaux	
M.	J.-C. VIALA	Directeur de Recherches CNRS – LMI, Lyon	

- 2009 -

Je dédie ce mémoire :

A la personne que j'aurais souhaité voir à ma soutenance :
ma très regrettée grand-mère, qui m'a donné un magnifique modèle de persévérance et de courage.

A mes parents pour leur soutien et leurs sacrifices le long de ma formation.
J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Remerciements

Comme le veut la tradition, je vais tenter de satisfaire au difficile exercice de la page des remerciements, peut-être la tâche la plus ardue de ces années de thèse. Non qu'exprimer ma gratitude envers les personnes en qui j'ai trouvé un soutien soit contre ma nature, bien au contraire. La difficulté tient plutôt dans le fait de n'oublier personne. C'est pourquoi, je remercie par avance ceux dont le nom n'apparaît pas dans cette page et qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre. Ils se reconnaîtront.

La première personne que je tiens à remercier est Francis Rebillat, mon *chef*, qui a su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en y gardant un œil critique et avisé. Nos longues discussions (3 semaines record à battre !!!) ont sûrement été la clé de notre travail commun.

Viennent ensuite Alain Guette et Francis Teyssandier qui se sont succédés à la direction du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux où ces trois années passées ont été riches en tout point de vue.

Mais également Jean-Marc Heintz qui m'a fait l'honneur d'être président de mon jury de thèse mais également pour la confiance qu'il m'a accordée depuis le Master de Chimie, lors de mon arrivée à Bordeaux.

Je remercie Marianne Balat-Pichelin et Jean-Claude Viala de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que Daniel Monceau, Caroline Louchet-Pouillerie et Francis Teyssandier d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Le regard critique, juste et avisé qu'ils ont porté sur mes travaux ne peut que m'encourager à être encore plus perspicace.

Cette thèse en collaboration avec Snecma Propulsion Solide m'a permis de rencontrer Jacques Thébault et Caroline Louchet-Pouillerie dont leur vision industrielle a apporté un air frais sur le sujet.

Egalement, je remercie François Christin d'avoir soutenu les axes entrepris durant cette thèse.

Georges Chollon et Patrick Weisbecker ont toujours montré de l'intérêt pour mes travaux et répondu à mes sollicitations lorsque le besoin s'en faisait sentir. J'espère que cette thèse sera un remerciement suffisant au soutien et à la confiance sans cesse renouvelée dont ils ont fait preuve à mon égard.

Les manip n'auraient pas été ce qu'elles ont été sans l'aide de Vincent Couronneau, notre MacGyver. Sa disponibilité, sa gentillesse et la rapidité de ses interventions méritent une dédicace particulière.

Je remercie également Estelle, Alice et Arnaud d'avoir posé une pierre à l'édifice.

Un grand merci à Simon et Arnaud qui ont contribué à faire de cette fin de thèse un moment très agréable. Je souhaite à tous d'avoir des collègues de bureau aussi géniaux… Merci d'avoir mis l'ambiance dans le bureau en faisant par exemple des blindtests musicaux et d'avoir supporté une casserole … *« C'est comme une machine à fond de train … »*

«Faire une thèse» c'est une échappée solitaire au milieu de compagnons de fortune (ou d'infortune). On ne se rend pas toujours compte à quel point ils peuvent être importants dans le travail et dans la vie, jusqu'au jour où nos chemins se séparent. Je ne remercierais pas Maud, Aurélie, Sophie,

Alixe, Simon, Arnaud, Georges, Hervé, Vincent et Pascal. Je me contenterais de regretter les moments passés ensemble.

Je remercie les membres passés et présents du LCTS pour la bonne ambiance qui y règne.

Et il y a aussi les amis extérieurs à la thèse : merci à Nathalie pour son oreille attentive, à Chérif, Mylène et Nico pour leur soutien téléphonique, et les copains de Samuel pour leurs encouragements.

La recherche est un monde que j'ai découvert grâce à Dominique et Lucie. Je tiens à les remercier de m'avoir donné envie de travailler dans ce domaine. Merci d'avoir fait le déplacement jusque Bordeaux pour le Jour J.

Cela va de soi, je remercie évidemment ma famille et Samuel pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies (en particulier le Jour J, malgré la chaleur…). Cette thèse est un peu la leur, aussi.

Sommaire

LEXIQUE ..... **- 17 -**

1 INTRODUCTION GENERALE ..... **- 19 -**

2 IDENTIFICATION DES MATERIAUX DE REVETEMENT ..... **- 21 -**

2.1 ROLE D'UNE PROTECTION EXTERNE ..... - 21 -
2.2 LES DIFFERENTES PROPRIETES D'UN SYSTEME DE PROTECTION EXTERNE ..... - 21 -
2.3 LES BARRIERES ENVIRONNEMENTALES DE REFERENCE ..... - 23 -
2.3.1 Revêtement à base de mullite ..... *- 23 -*
2.3.2 Revêtement à base de mullite et de YSZ ..... *- 24 -*
2.3.3 Revêtement à base de mullite et de BSAS ..... *- 24 -*
2.4 LES NOUVEAUX SYSTEMES DE BARRIERE ENVIRONNEMENTALE ..... - 26 -
2.4.1 Les silicates de terre rare ..... *- 26 -*
2.4.2 Les aluminates de terre rare ..... *- 28 -*
2.4.3 L'oxyde de tantale et les tantalates de terre rare ..... *- 28 -*
2.5 BILAN ..... - 29 -

3 MOYENS EXPERIMENTAUX ..... **- 30 -**

3.1 ELABORATION ..... - 30 -
3.1.1 Le broyage et le pastillage des poudres ..... *- 30 -*
3.1.2 Les traitements thermiques ..... *- 30 -*
3.2 ESSAIS DE CORROSION ..... - 30 -
3.2.1 Description de l'installation ..... *- 31 -*
3.2.2 Conditions opératoires ..... *- 32 -*
3.2.3 Déroulement des essais de corrosion ..... *- 32 -*
3.3 CARACTERISATIONS THERMOMECANIQUES ..... - 32 -
3.4 CHOCS THERMIQUES ..... - 33 -
3.5 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ..... - 34 -
3.5.1 Les observations morphologiques ..... *- 34 -*
3.5.2 Les analyses physico-chimiques quantitatives ..... *- 34 -*

4 VALIDATION DU CHOIX DES FAMILLES DE MATERIAUX DE REVETEMENT ..... **- 35 -**

4.1 LES SILICATES DE TERRE RARE ..... - 35 -
4.1.1 Elaboration ..... *- 36 -*
4.1.1.1 Le frittage réactif ..... - 36 -
4.1.1.2 Le procédé sol gel ..... - 38 -
4.1.2 Stabilité structurale ..... *- 40 -*
4.1.3 Compatibilité thermomécanique ..... *- 40 -*
4.1.4 Compatibilité chimique ..... *- 41 -*
4.2 LES ALUMINATES D'YTTRIUM ..... - 42 -
4.2.1 Elaboration et stabilité structurale ..... *- 43 -*
4.2.2 Compatibilité thermomécanique ..... *- 45 -*
4.2.3 Compatibilité chimique ..... *- 45 -*
4.3 LES TANTALATES D'YTTRIUM ..... - 47 -
4.3.1 Elaboration et stabilité structurale ..... *- 47 -*
4.3.2 Compatibilité thermomécanique ..... *- 48 -*
4.3.3 Compatibilité chimique ..... *- 48 -*
4.4 BILAN DES MATERIAUX SELECTIONNES ..... - 49 -

5 STABILITE DES SILICATES DE TERRE RARE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE ..... - 50 -

5.1 ETUDE THERMODYNAMIQUE ..... - 50 -
5.1.1 La modélisation thermodynamique ..... - 50 -
5.1.1.1 Enthalpie libre des composés définis ..... - 50 -
5.1.1.2 Description des solutions condensées : modèle en sous-réseaux ..... - 50 -
5.1.1.3 Les logiciels utilisés ..... - 51 -
5.1.2 Etat de l'art des données thermodynamiques disponibles ..... - 52 -
5.1.2.1 Les espèces condensées ..... - 52 -
5.1.2.2 Les espèces gazeuses ..... - 52 -
5.1.3 Evaluation des données thermodynamiques manquantes ..... - 53 -
5.1.3.1 Méthodes pouvant être mises en oeuvre ..... - 53 -
5.1.3.2 Présentation de la démarche expérimentale ..... - 54 -
5.1.3.3 Détermination de la nature des flux à l'intérieur du four ..... - 55 -
5.1.3.4 Détermination des pressions partielles des hydroxydes formés ..... - 56 -
5.1.3.5 Validation des hypothèses de travail par l'étude de la silice ..... - 57 -
5.1.3.6 Volatilisation des oxydes de terre rare ..... - 59 -
5.1.3.7 Obtention des données thermodynamiques ..... - 65 -
5.1.4 Stabilité des oxydes de terre rare sous air humide ..... - 69 -
5.1.5 Comportement des matériaux de revêtement sous air humide ..... - 71 -
5.2 CONFRONTATION EXPERIENCE – THERMODYNAMIQUE ..... - 74 -
5.2.1 Cas des silicates d'yttrium ..... - 74 -
5.2.2 Cas des silicates d'ytterbium ..... - 76 -
5.2.3 Comparaison des différents silicates de terre rare ..... - 78 -
5.3 BILAN DES TRAVAUX ..... - 79 -

6 APPLICATION SUR LES MATERIAUX COMPOSITES ..... - 80 -

6.1 CHOIX DU MODE D'ELABORATION DES REVETEMENTS ..... - 80 -
6.2 CARACTERISATION DE LA POUDRE INITIALE ..... - 82 -
6.3 CARACTERISATION DES DEPOTS PLASMA ..... - 83 -
6.3.1 Caractérisations physico-chimiques des dépôts bruts ..... - 84 -
6.3.2 Tenue aux chocs thermiques des dépôts bruts ..... - 86 -
6.3.3 Aptitude à cristalliser des dépôts bruts ..... - 87 -
6.3.4 Caractérisations physico-chimiques des dépôts cristallisés ..... - 90 -
6.3.5 Tenue aux chocs thermiques des dépôts cristallisés ..... - 91 -
6.3.6 Comparaison de la résistance à la corrosion des dépôts plasma ..... - 92 -

7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES ..... - 98 -

LISTE DES ARTICLES PUBLIES ET DES PROJETS DE PUBLICATION ..... - 101 -

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... - 103 -

ANNEXE 1 : DETERMINATION DU NOMBRE DE REYNOLDS ..... - 109 -

ANNEXE 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES REVETEMENTS ..... - 112 -

ANNEXE 3 : PROJET DE PUBLICATION N°1 ..... - 150 -

ANNEXE 4 : PROJET DE PUBLICATION N°2 ..... - 172 -

ANNEXE 5 : PROJET DE PUBLICATION N°3.....- 191 -

ANNEXE 6 : PROJET DE PUBLICATION N°4.....- 211 -

Lexique

ATG : Analyse ThermoGravimétrique
BSAS : Aluminosilicate de baryum et de strontium $(BaO)_x$. $(SrO)_{1-x}$. Al_2O_3. 2 SiO_2
CMAS : Aluminosilicate de calcium et de magnésium (sels fondus)
CMC : Composite à matrice céramique
CTE : Coefficient de dilatation thermique
CVD : Dépôt en phase gazeuse
DRX : Diffraction des Rayons X
Dy : Dysprosium
EBC : Barrière environnementale
EDS : Energy Dispersive Spectroscopy
Er : Erbium
JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k_l : Constante de volatilisation
k_r : Vitesse de récession
Lu : Lutétium
MEB : Microscopie électronique à balayage
MO : Microscopie optique
MSR : Microspectrométrie Raman
P_{Ar} : Pression partielle en argon
P_{atm} : Pression atmosphérique (= 1 atm = $1{,}013.10^5$ Pa)
P_{H2O} : Pression partielle en eau
P_{O2} : Pression partielle en eau
P_{tot} : Pression totale
RE : Terre rare
Sc : Scandium
SGTE : Scientific Group Thermodata Europe
T : Température
TBC : Barrière thermique
THT : Traitement haute température
TMA : Analyse thermomécanique
v_{gaz} : vitesse des gaz dans la zone froide (T = 23 °C, P_{atm})
Y : Yttrium
YAG : Grenat d'aluminium et d'yttrium ($Y_3Al_5O_{12}$)
YAM : Monoclinique d'aluminium et d'yttrium ($Y_4Al_2O_9$)
YAP : Pérovskite d'aluminium et d'yttrium ($YAlO_3$)
Yb : Ytterbium
YbAG : Grenat d'aluminium et d'ytterbium ($Yb_3Al_5O_{12}$)
YSZ : Zircone yttriée (ZrO_2 – 8 % massique Y_2O_3)

1 Introduction générale

Les contraintes économiques et environnementales poussent les motoristes de l'industrie aéronautique à développer des axes de recherche en vue de réduire les nuisances sonores, la consommation de carburant, les émissions de NO_x et de CO_2. Pour répondre aux deux dernières exigences, une solution consiste à augmenter la température des gaz dans la chambre de combustion des turboréacteurs, ce qui induit une amélioration du rendement moteur (réduction de la consommation de kérosène) et la possibilité d'avoir un mélange pauvre en combustible (réduction des NO_x). Il faut cependant que les matériaux utilisés dans la chambre de combustion soient capables de supporter des températures plus élevées.

Actuellement, les superalliages sont utilisés, mais les températures atteintes (de l'ordre de 1000°C) dans les moteurs aéronautiques sont proches de leur limite d'utilisation **[Naslain 1999]**. Pour accroître significativement ces températures d'utilisation jusqu'à 1400°C, une nouvelle classe de matériaux est envisagée. Les céramiques à base de silicium, telles que SiC, Si_3N_4, ou encore les composites thermostructuraux de type SiC/SiC sont des candidats prometteurs en raison de leurs propriétés mécaniques et thermiques et de leur stabilité à haute température **[Christin 2002]**.

Un grand nombre d'études a porté sur l'introduction de ces matériaux pour des applications extrêmes (haute température, haute pression, atmosphère corrosive, contraintes mécaniques). Dans ces conditions, une fine couche de silice se forme ce qui permet de limiter la diffusion de l'oxygène au substrat. Cependant, en présence d'eau et à partir de 1200°C, un phénomène de récession de surface apparaît suite à la volatilisation de cette couche sous forme de $Si(OH)_4$ **[Jacobson 2001]**.

Dans ce contexte, l'application d'une protection extérieure semble s'avérer indispensable pour satisfaire aux exigences imposées par les conditions de service.

L'objectif de cette thèse est donc de développer une protection externe capable de protéger les composites à matrice céramique de type SiC/SiC contre la corrosion de surface à haute température, c'est-à-dire jusqu'au moins 1400°C pendant 10 000 heures et 10 000 cycles. Outre une bonne résistance à la corrosion et une faible sensibilité à la fissuration, cette protection devra être constituée d'un nombre de couches faible (une, voire deux couches) afin de faciliter l'industrialisation.

Pour répondre à cet objectif, cinq axes de développement ont été proposés et constituent le plan de la synthèse de résultats présentée dans ce mémoire.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'identification des matériaux de revêtement à étudier. Tout d'abord, après avoir défini ce qu'est une protection externe, ses principales fonctions sont détaillées. Par la suite, un état de l'art des barrières environnementales est dressé et permet d'identifier leur logique de développement. Par ailleurs, une analyse critique de la bibliographie a été effectuée afin d'identifier les matériaux à envisager et est présentée dans l'annexe 2.

La seconde partie de ce mémoire décrit les moyens expérimentaux utilisés au cours de cette thèse.

La troisième partie concerne la validation expérimentale du choix des matériaux de revêtement. Cette validation a été menée sur des matériaux massifs c'est-à-dire des matériaux de revêtement sous forme de pastilles. Ce paragraphe s'intéressera plus particulièrement à l'élaboration

de ces matériaux, puis à l'étude de leur stabilité structurale et leurs compatibilités thermomécanique et chimique avec SiC.

La zone d'études s'étant restreinte par le choix limité de matériaux candidats, la quatrième partie s'attache à évaluer la stabilité des silicates de terre rare sous air humide. Pour cela, une étude thermodynamique a été réalisée à la fois sur les oxydes de terre rare et sur les silicates de terre rare afin d'identifier l'oxyde et aussi le silicate de terre rare le plus stable sous air humide. Par la suite, leur stabilité thermochimique estimée par les calculs des pressions de vapeur saturante des espèces oxydes et hydroxydes à l'état gazeux a été confrontée à leur résistance sous air humide évaluée par des essais de corrosion.

Les résultats prometteurs obtenus sur pastilles ont conduit à l'élaboration de barrières environnementales sur composites SiC/SiC. La cinquième partie de ce mémoire porte alors sur la caractérisation de ces barrières environnementales après différents essais : recuit, chocs thermiques, corrosion.

Enfin, la conclusion permettra de résumer les travaux réalisés au cours de cette thèse et présentera quelques perspectives à ce travail.

2 Identification des matériaux de revêtement

Les matériaux de revêtement à étudier dans le cadre de cette thèse ont pu être identifiés grâce à une étude bibliographique qui met en évidence : (i) les propriétés qu'une protection externe anti-corrosion doit posséder, (ii) les avantages et inconvénients des systèmes actuels et (iii) les nouveaux systèmes en cours de développement.

2.1 Rôle d'une protection externe

La protection externe a pour but de protéger le substrat contre l'environnement agressif rencontré notamment dans les moteurs aéronautiques. Ainsi, les matériaux utilisés doivent être capables de résister dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire sous contrainte mécanique à très haute température et sous atmosphère oxydante et/ou corrosive (présence de vapeur d'eau, de sels fondus…), générée par la combustion du kérosène.

Historiquement, les revêtements ont été développés pour protéger le composite des sels fondus. Ensuite, il a été démontré que dans les conditions d'utilisation, la silice, SiO_2, formée par oxydation du SiC se volatilisait sous forme d'hydroxydes $Si(OH)_4$ **[Opila 1997]**. Par conséquent, les efforts se sont tournés vers le développement de barrières contre les espèces corrosives, permettant ainsi de limiter la volatilisation de la silice. Ces barrières doivent évidemment présenter une meilleure stabilité thermique et chimique que celle présentée par la silice.

D'une manière générale, les travaux entrepris ont consisté à développer des revêtements permettant d'accroître la durée de vie du composite. Deux types de solutions ont été envisagés :

- Les barrières thermiques (TBC : Thermal Barrier Coating) consistent à limiter la conduction de chaleur à cœur du matériau, et ainsi abaisser la température à la surface du composite à matrice céramique. Les matériaux utilisés en tant que TBC doivent posséder une faible conductivité thermique. Ils ne constituent pas forcément une barrière de diffusion des espèces oxydantes. La zircone yttriée (YSZ) reste le matériau de référence.
- Les barrières environnementales (EBC : Environmental Barrier Coating) forment une barrière de diffusion des espèces oxydantes et/ou corrosives et freinent ainsi l'oxydation du composite.

En fonction de la nature du substrat et des conditions d'utilisation, l'accent sera mis sur l'utilisation préférentielle d'un TBC ou d'un EBC, même si un matériau doit associer les propriétés des deux types de barrières précédemment citées pour assurer une bonne protection.

Dans la suite de ce mémoire, seules les protections externes de type EBC seront considérées.

2.2 Les différentes propriétés d'un système de protection externe

La figure 2.1 schématise les principales propriétés que le revêtement doit posséder pour constituer une bonne protection contre la corrosion **[Lee 2000]**.

Une propriété incontournable est une bonne adhérence caractérisée par une liaison forte entre le revêtement et le substrat. Celle-ci est souvent liée à une compatibilité mécanique et chimique entre les matériaux utilisés. La liaison entre deux matériaux peut être d'origine (i) mécanique, en raison de l'interpénétration des rugosités de surface des deux matériaux en contact ou (ii) chimique par réaction entre les matériaux pour former une troisième phase. Les obstacles à une bonne adhésion sont les contraintes mécaniques d'origine thermique qui peuvent se développer si les coefficients de dilatation

thermique sont trop différents, et les réactions chimiques parasites susceptibles de former de nouvelles phases solides aux volumes molaires différents ou une phase gazeuse et une porosité le long des interfaces. L'augmentation de la pression à l'interface revêtement/CMC, sous l'effet d'une accumulation de gaz, peut alors conduire à l'écaillage du revêtement. Ce phénomène se retrouve aussi lors de l'augmentation des vitesses d'oxydation des différents constituants.

La seconde propriété concerne la stabilité du revêtement lui-même. La protection du substrat doit être efficace dans une large gamme de températures et de pressions, typiquement de 1000°C à 1600°C et de 100 kPa à 3 MPa, avec une résistance à la fissuration lors de cyclage thermique. Le système doit être stable dans ces conditions jusqu'à la température maximale d'utilisation pour éviter les variations de composition ou les changements de structure. Les oxydes sont, en général, stables dans l'air et les atmosphères oxydantes mais la liaison oxyde/substrat nécessite souvent des sous-couches d'adaptation dont la température de fusion doit être au moins égale à la température d'utilisation. L'efficacité de la protection est liée à la fois à sa vitesse de volatilisation, à son érosion et à la perméabilité à l'oxygène et/ou à l'eau de ses constituants. Cependant, une faible perméabilité devient inutile si le revêtement est fissuré. Les fissurations proviennent principalement :

- des contraintes mécaniques d'origine thermique : leur intensité dépend de la différence de coefficient de dilatation thermique des matériaux et de leurs propriétés mécaniques (rigidité, déformation à rupture) ;
- de l'anisotropie du matériau : les matériaux cristallins à haute symétrie plus isotropes résistent généralement mieux aux chocs thermiques. Un gradient de composition à l'interface revêtement/CMC permet une variation continue des propriétés physiques et la répartition des contraintes sur un volume de matériau plus grand ;
- de l'apparition d'une nouvelle phase à l'interface substrat / dépôt ;
- des transformations allotropiques qui s'accompagnent d'importantes variations de volume de la maille élémentaire.

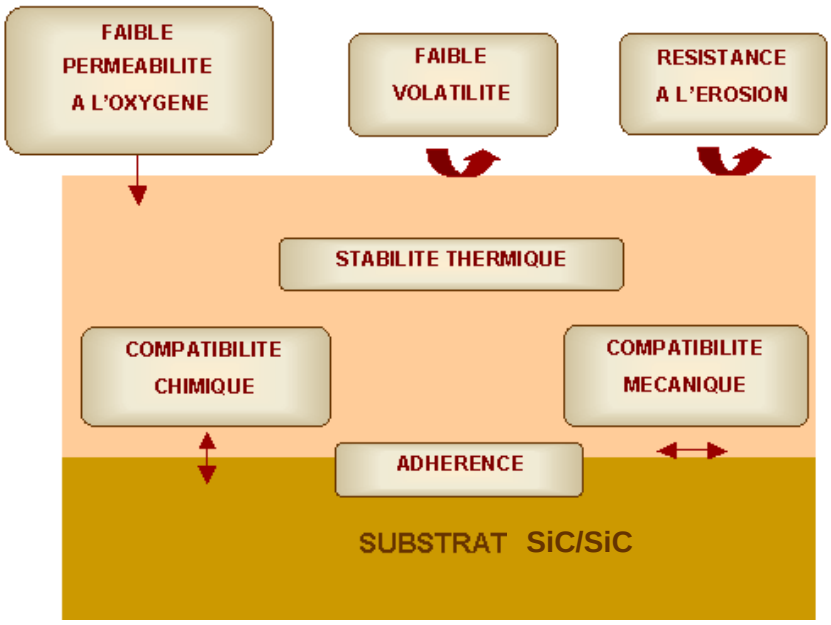


Figure 2.1 : Critères pour le choix du matériau de revêtement **[Lee 2000]**.

2.3 Les barrières environnementales de référence

Actuellement, les matériaux de revêtement à base de silicates sont majoritairement utilisés, en raison d'un faible coefficient de dilatation thermique, et d'une compatibilité chimique avec les substrats à base de silicium. Un des matériaux les plus étudiés et utilisés encore aujourd'hui est la mullite ($Al_6Si_2O_{12}$ ou $3Al_2O_3.2SiO_2$). Ce paragraphe est consacré à l'évolution de la composition de ces revêtements à base de mullite, jusqu'à la mise au point du BSAS (Aluminosilicate de Baryum et de Strontium), considéré comme système de référence.

2.3.1 Revêtement à base de mullite

La mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) a été l'un des premiers matériaux étudiés pour une application en tant que barrière environnementale. Tout d'abord, au début des années 1990, ORNL (Oak Ridge National Laboratory) a développé un procédé par voie barbotine permettant d'élaborer des revêtements riches en mullite **[Federer 1990]**. Dans le même temps, Solar Turbines a développé des revêtements en mullite projetés par plasma **[Price 1992]**. Même si ces revêtements présentent une très bonne durabilité sous corrosion à haute température, ils se fissurent, favorisant alors la diffusion des espèces oxydantes vers le SiC et conduisant à la récession du substrat. Par la suite, la NASA Glenn Group a pu montrer que la mullite projetée par plasma contenait une grande quantité de mullite amorphe (due au refroidissement rapide lors de la solidification) **[Lee 1995]**. La cristallisation de cette mullite amorphe à 1000°C, accompagnée d'une contraction de volume, a été identifiée comme source de fissures. Par conséquent, la NASA Glenn a optimisé la projection plasma de mullite en portant le substrat à des températures supérieures à 1000°C. Ainsi, un dépôt de mullite parfaitement cristallisée était obtenu, améliorant ainsi sa durabilité, son adhérence au substrat, sa résistance à la fissuration et aux chocs thermiques **[Lee 1994]**. Cependant, des travaux ont montré que la mullite se décompose : la silice présente dans la mullite se volatilise et laisse place en surface à une couche d'alumine poreuse non protectrice (Fig. 2.2) **[Lee 1996]**. De ce fait, les recherches ont, par la suite, consisté à développer une protection à ce revêtement, visant à diminuer la volatilisation de la silice issue de la décomposition de la mullite, c'est-à-dire en limitant la quantité d'humidité l'atteignant.

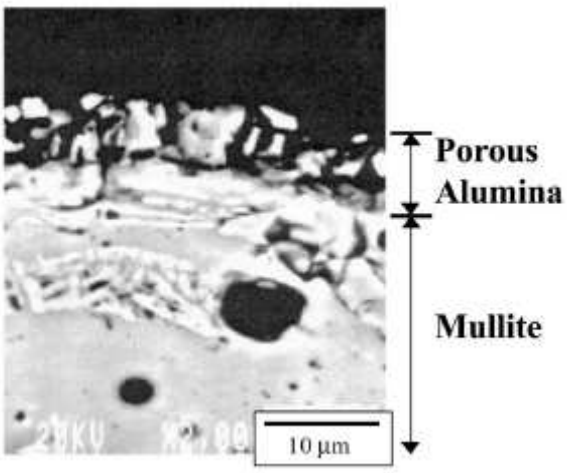


Figure 2.2 : Section d'un revêtement de mullite après essai de corrosion dans le burner rig (50 h, 1230°C, 6 atm, equivalent ratio = 1,9, vitesse des gaz = 2000 $cm.s^{-1}$ **[Lee 2000]**

A l'inverse, un dépôt ultra fin (2 µm d'épaisseur) de mullite élaboré par CVD (procédé difficilement industrialisable) présente une très grande stabilité sous environnement corrosif à haute température, compte tenu de la pureté du revêtement formé, de sa densité et de sa structure bien cristallisée (pas d'évolution après 500 heures sous 1200°C, 10 bars, 1 bar d'eau) **[Haynes 2000]**. L'influence du procédé d'élaboration sur les performances du revêtement a ainsi été mise en évidence.

2.3.2 Revêtement à base de mullite et de YSZ

Afin d'empêcher la volatilisation de la silice issue de la décomposition de la mullite en présence de vapeur d'eau, la NASA Glenn a sélectionné la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ : ZrO_2 - 8 % massique de Y_2O_3), en raison de sa capacité à remplir son rôle de barrière thermique dans les conditions de combustion **[Lee 1994]**. Malgré une différence importante de dilatation thermique entre la zircone yttriée, la mullite et le carbure de silicium, le revêtement mullite/YSZ présente une bonne adhérence sous cyclage thermique sous air pour des temps courts et aucune volatilisation de la silice contenue dans la mullite n'est observée. Cependant, après 1000 heures à 1300°C, le système présente une oxydation plus importante due aux fissures formées à l'interface mullite/SiC **[Lee 1996]**. Ces fissures provoquent la formation de silice, liée à l'oxydation du SiC, puis sa volatilisation, conduisant alors à la récession du substrat. L'objectif suivant a donc été de remplacer YSZ, par un autre matériau possédant à la fois un coefficient de dilatation thermique (CTE) plus proche de la mullite et une moindre conductivité ionique.

2.3.3 Revêtement à base de mullite et de BSAS

Grâce aux programmes américains NASA High Speed Research-Enabling Propulsion Materials (HSR-EPM) et DOE Ceramic Stationary Gas Turbines (CSGT) qui visent à remplacer les liners métalliques des chambres de combustion des turbines terrestres par des liners en composites de type SiC/SiC, un nouveau matériau, dont le CTE est de l'ordre de celui de la mullite, a été identifié : les aluminosilicates, comme notamment le BSAS ($(BaO)_x.(SrO)_{1-x}.Al_2O_3.2SiO_2$: aluminosilicate de baryum et de strontium). Ces aluminosilicates dont le point de fusion est de l'ordre de 1750°C, ont une conductivité thermique faible et inférieure à YSZ (1,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$) **[Eaton 2002]**. Cette propriété recherchée dans les barrières thermiques a fait du BSAS un candidat prometteur en raison de son aptitude à être employé aussi bien en tant que barrière environnementale que thermique.

Le BSAS présente une meilleure résistance à la corrosion que la mullite mais ne peut pas être directement appliqué sur le substrat, à cause d'un équilibre eutectique à 1310°C entre BSAS et SiO_2 (incompatibilité chimique au-dessus de 1310°C avec tout composé formant SiO_2 par oxydation). Ainsi des systèmes multicouches ont été développés. La première génération de barrières environnementales était composée de trois couches élaborées par projection thermique : Si/mullite/BSAS (Fig. 2.3.a) **[More 2002, Lee 2003]**. La couche externe correspond au dépôt fonctionnel anticorrosion de BSAS ; la couche intermédiaire de mullite sert de barrière chimique entre le BSAS et le composite et enfin, le dépôt de silicium est utilisé en tant qu'accrochage entre le substrat et la mullite. Ce système, nommé « dual EBC », a montré un faible potentiel de fonctionnement à 1200°C dû à l'existence de fissures dans la mullite qui provoque l'oxydation du silicium puis la volatilisation de la silice formée et ainsi la décohésion rapide de la protection. Pour pallier ce problème, une seconde génération de barrières environnementales dites « mixed EBC » a été mise au point **[Lee 2003]** (Fig. 2.3.b). Elle consiste à remplacer la couche intermédiaire de mullite pure par une couche constituée de mullite et de BSAS (≈ 80 / 20 % massique). En effet, l'ajout de BSAS dans la mullite diminue la sensibilité à la fissuration de la couche intermédiaire **[Lee 2005a]**. Cette modification permet d'améliorer significativement le comportement à la corrosion de l'EBC (15000 h, 1250°C). Cependant, même si le BSAS est relativement stable sous atmosphère humide, il ne l'est pas dans des atmosphères riches en sels fondus de type CMAS (Aluminosilicate de calcium et magnésium)**[Grant 2007]**.

a/ b/

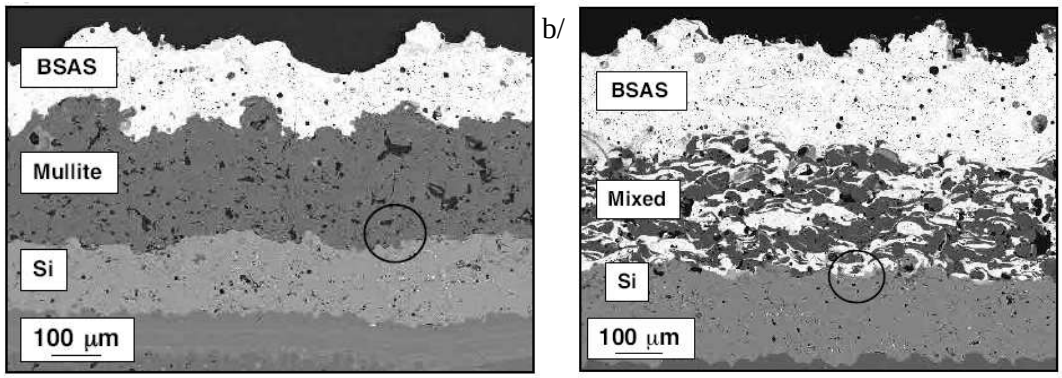


Figure 2.3 : Section de revêtement type BSAS avant corrosion : a/ Dual EBC ; b/ Mixed EBC **[More 2002]**.

Les programmes de développement actuels pour les chambres de combustion visent des températures de fonctionnement plus élevées (T_{max} = 1480°C) (Programme Ultra Efficient Engines Technologies (UEET)). Dans ces conditions, deux modes de défaillances empêchent l'utilisation de la « mixed EBC » au-delà de 1300°C :

- Une interaction chimique entre le BSAS (issu de la couche intermédiaire) et la silice (formée par oxydation du silicium), conduit à la formation d'une phase liquide, ce qui entraîne une dégradation de cette interface et une décohésion de la barrière environnementale, après environ 1000 heures de fonctionnement à 1300°C ;
- Un phénomène de récession de surface du BSAS. La silice contenue dans le composé se volatilise préférentiellement, ce qui conduit à la formation de phases plus ou moins stables. Ceci peut devenir pénalisant à haute température pour des applications longue durée. Si les durées de fonctionnement sont relativement limitées (inférieures à 1000 heures), la récession de la couche de BSAS peut néanmoins être compensée par l'utilisation d'une couche de BSAS de plus grande épaisseur.

Snecma Propulsion Solide a proposé de modifier la « mixed EBC » de façon à éviter l'interaction chimique entre le BSAS et la silice **[Louchet 2007]**. Ainsi, la sous-couche de silicium a été remplacée par un gradient de composition Si → mullite, intégrant une fine couche de mullite (Fig. 2.4). Outre une compatibilité chimique améliorée, ce concept permet également de limiter la sensibilité à la fissuration de la couche de silicium. En effet, le gradient de composition empêche la propagation des fissures formées dans les couches supérieures de la barrière environnementale. Ceci minimise alors le risque d'oxydation du silicium et de volatilisation de la silice via les fissures, et aussi de décohésion de la protection. Ce système a montré une bonne capacité de fonctionnement à 1400°C pendant plus de 500 heures sous une pression partielle d'eau de 50 kPa. Pour pallier le problème de récession de surface du BSAS qui subsiste, il faut s'orienter vers de nouveaux systèmes.

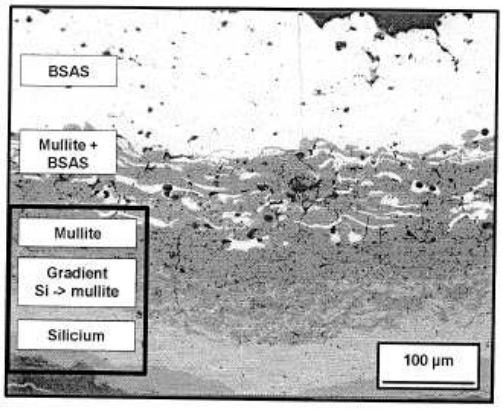


Figure 2.4 : Section d'un dépôt de référence à base de BSAS avec un gradient de composition Si → mullite intégré **[Louchet 2007]**.

2.4 Les nouveaux systèmes de barrière environnementale

Actuellement de plus en plus de revêtements sont constitués de matériaux à base d'oxydes de terre rare. Leur essor provient du fait que ces oxydes sont introduits dans le substrat Si_3N_4 dans le but de faciliter son frittage et d'améliorer aussi bien ses propriétés mécaniques que sa résistance à l'oxydation à haute température. Ainsi, il se forme aux joints de grains une phase dénommée J, de formule $RE_4Si_2O_7N_2$, qui se décompose en disilicate de terre rare $RE_2Si_2O_7$ par réaction avec le dioxygène **[Choi 1997, Nishimura 2006]**. Ce dernier composé apparaît stable dans les conditions d'utilisation et offre de nouvelles perspectives en tant que barrière environnementale. Par ailleurs, d'autres oxydes complexes à base de terre rare, comme les aluminates ou encore les tantalates de terre rare, deviennent des candidats potentiels en tant que barrière environnementale.

2.4.1 Les silicates de terre rare

Les disilicates de terre rare possèdent un coefficient de dilatation thermique proche de celui du SiC, une faible constante de perméabilité à l'oxygène, et un faible taux de volatilisation **[Ogura 1995]**. Par exemple, sous une pression partielle d'eau de 27 kPa (P_{tot} = 100 kPa), à 1450°C, une légère perte de masse est enregistrée sur 224 heures ($k_l = 2{,}4.10^{-6}$ g.cm^{-2}.h^{-1}). Le mécanisme de corrosion est non linéaire : la constante de volatilisation k_l diminue quand le temps de corrosion augmente **[Klemm 2004]**. Ceci est dû à la formation d'une couche relativement dense et protectrice de monosilicate de terre rare (RE_2SiO_5) ou d'oxyde de terre rare (RE_2O_3), liée à la volatilisation d'une partie de silice sous forme d'hydroxydes ($Si(OH)_4$). De plus, cette stabilité sous air humide est nettement améliorée par rapport à celle du BSAS (Fig. 2.5) **[Lee 2005b]**. Signalons enfin qu'une meilleure résistance à la corrosion peut être obtenue en mélangeant deux silicates de terre rare **[Maier 2006, Maier 2007]** ou en utilisant des silicates dont la terre rare possède un rayon ionique inférieur **[Cinibulk 1992]**.

Il faut noter également que les silicates de terre rare peuvent aussi jouer le rôle de barrière de contaminants (notamment des sels fondus de type CMAS **[Hazel 2006]** ou de Na_2CO_3 **[Sun 2007]**).

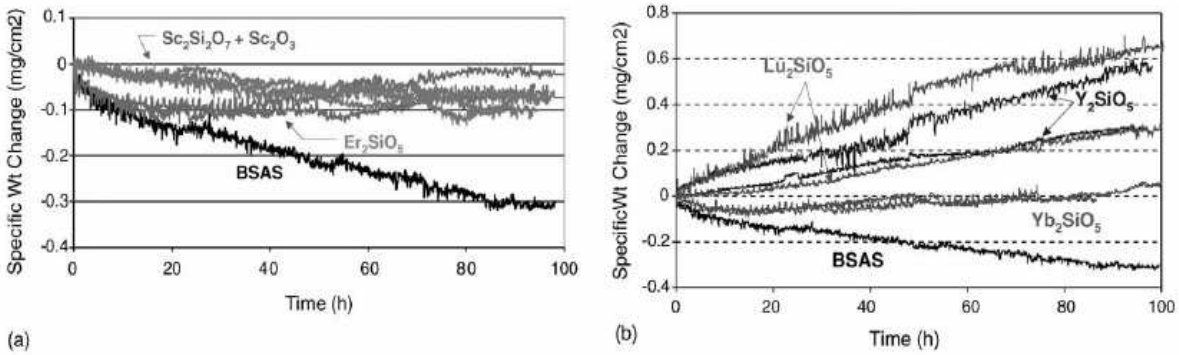


Figure 2.5 : Comparaison de la stabilité des silicates de terre rare à celle du BSAS (à 1500°C sous 50 kPa d'eau à P_{atm}, v_{gaz} = 4,4 cm.s^{-1}) **[Lee 2005b]**.

Les silicates de terre rare ont déjà été introduits dans des systèmes de barrière environnementale. Lee a repris l'architecture des revêtements type « mixed EBC » à base de BSAS et a remplacé la couche externe de BSAS par les silicates de terre rare **[Lee 2005b]**. Cette barrière environnementale a montré une excellente durabilité à 1300°C et 1400°C, où l'adhérence est maintenue et où une faible oxydation de la sous-couche de silicium est visible. Cependant, la formation de pores à l'interface Si/mullite-BSAS et celle de verre en surface du revêtement dès 1400°C a été remarquée pour le silicate d'erbium (Fig. 2.6) et dès 1440°C pour le silicate d'ytterbium. Le silicate de scandium présente quant à lui la meilleure stabilité chimique. Ceci peut en fait s'expliquer par la formation d'un eutectique entre les silicates de terre rare, l'alumine issue de la

mullite et du BSAS. Pour pallier ce problème, une barrière chimique supplémentaire peut être ajoutée entre la couche de silicate d'erbium et celle de mullite – BSAS. Cette couche peut être en HfO_2, ou en silicate ($HfSiO_4$, Sc_2SiO_5 ou encore Yb_2SiO_5 (si la température d'utilisation est inférieure à 1440°C))**[Lee 2004]**.

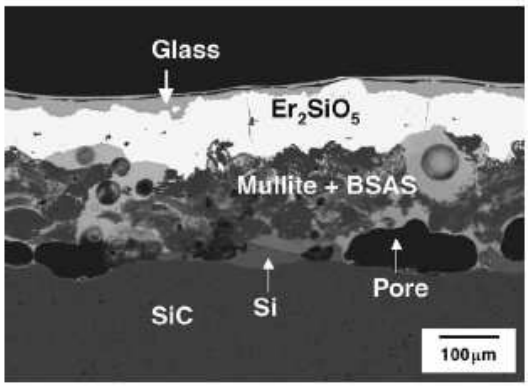


Figure 2.6 : Section d'un revêtement à base de silicate d'erbium / mullite + BSAS / Si sur SiC après 100 heures de corrosion à 1400°C (90 kPa H_2O, 10 kPa O_2) **[Lee 2005b]**.

Par ailleurs, Ueno a imaginé tout d'abord un concept multicouche majoritairement constitué de mullite dans lequel des disilicates de lutétium sont introduits dans les proportions proches de la composition eutectique qu'il présente avec la mullite (27,3 % molaire *soit 21% massique* de Al_2O_3 ; 54,6 % molaire *soit 25 % massique* de SiO_2 ; 18,1 % molaire *soit 54 % massique* de Lu_2O_3 à une température de l'ordre de 1500°C) (Fig. 2.7.a) **[Ueno 2008]**. Sous atmosphère corrosive, la silice issue de la décomposition de la mullite se volatilise préférentiellement sous forme de $Si(OH)_4$; un revêtement poreux d'alumine est alors obtenu. Le fait d'ajouter dans les couches intermédiaires l'eutectique mullite/$Lu_2Si_2O_7$ permet de ne pas avoir de joints de grains, sites préférentiellement attaqués lors de la corrosion. Par conséquent, cet eutectique présente une excellente stabilité sous atmosphère humide (où $k_l < 10^{-6}$ g.cm^{-2}.h^{-1}). Cette barrière environnementale a par la suite été améliorée en remplaçant la mullite par le disilicate de lutétium (Fig. 2.7.b). Des essais à 1300°C pendant 500 h (100 % d'eau et v_{gaz} = 50 m.s^{-1}) ont mis en évidence la stabilité du système et la protection du substrat. Cependant, quelques fissures peuvent apparaître, dues à la réduction de volume d'environ de 25 % liée à la décomposition de $Lu_2Si_2O_7$ en Lu_2SiO_5 avec le départ de $Si(OH)_4$ **[Ueno 2007]**.

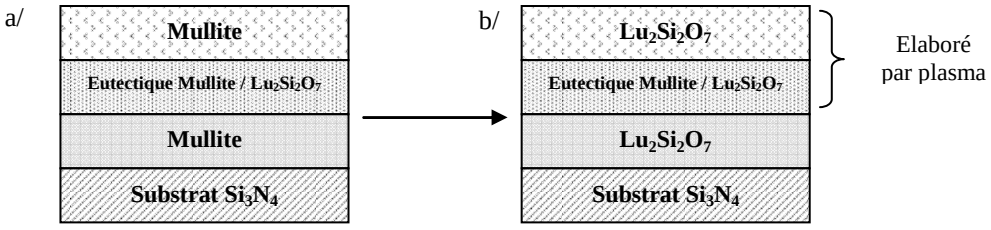


Figure 2.8 : Barrière environnementale à base de silicate de lutétium d'après **[Ueno 2007, Ueno 2008]**.

De son côté, Huang a développé une barrière environnementale autocicatrisante constituée de silicates d'yttrium et d'un borosilicate mélangé à du BSAS (constitué de 68 à 72 % SiO_2, de 1,5 à 3 % Al_2O_3, de 15 à 20 % B_2O_3, de 1,5 à 5% BaO et de 1,5 à 5% SrO) et dopé au disiliciure de molybdène ($MoSi_2$) (Fig. 2.8). Ce borosilicate permet d'une part de cicatriser les pores issus de l'élaboration par projection plasma et d'autre part d'améliorer la protection des composites C/C. Ce système a

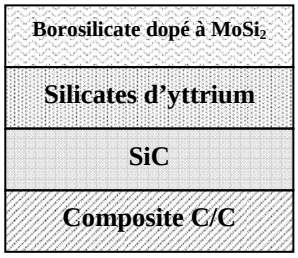


Figure 2.7 : Concept auto-cicatrisant **[Huang 2004]**

par ailleurs montré une excellente résistance aux chocs thermiques (pas de fissure visible, ni d'écaillage) **[Huang 2004]**.

2.4.2 Les aluminates de terre rare

En ce qui concerne les aluminates de terre rare, ils sont plus stables que l'alumine, la mullite et les disilicates de terre rare sous atmosphère corrosive (Tab. 2.1) **[Klemm 2004]**. Ceci démontre alors également qu'ils sont plus stables que le BSAS (cf. 2.4.1).

Material	Test time	K, mg/cm²h	K, µm/h
Al_2O_3	302	2.9×10^{-2}	7.4×10^{-2}
Mullite	139	3.8×10^{-2}	1.2×10^{-1}
ZrO_2	122	3.5×10^{-4}	5.8×10^{-4}
$Y_2Si_2O_7$	224	2.3×10^{-3}	6.6×10^{-3}
$Yb_2Si_2O_7$	224	2.4×10^{-3}	3.9×10^{-3}
YbAG	302	1.5×10^{-3}	2.3×10^{-3}
YAG	139	1.8×10^{-3}	3.9×10^{-3}

Tableau 2.1 : Vitesses de volatilisation et de récession de divers matériaux (à 1450°C, sous 27 kPa d'eau, à P_{atm}, v_{gaz} = 100 $m.s^{-1}$) **[Klemm 2004]**.

Cependant, même s'ils possèdent des vitesses de récession faibles, les grenats d'aluminium et de terre rare (REAG : $RE_3Al_5O_{12}$) se décomposent en présence de vapeur d'eau en monocline d'aluminium et de terre rare (REAM : $RE_4Al_2O_9$) avec l'élimination de $Al(OH)_3$. Les monoclines peuvent eux-mêmes former l'oxyde de terre rare et des hydroxydes d'aluminium. Ces réactions peuvent se comprendre à l'aide du diagramme de phases Al_2O_3-Y_2O_3 (Fig. 2.9) **[Fritsch 2006a, Fritsch 2006b]**.

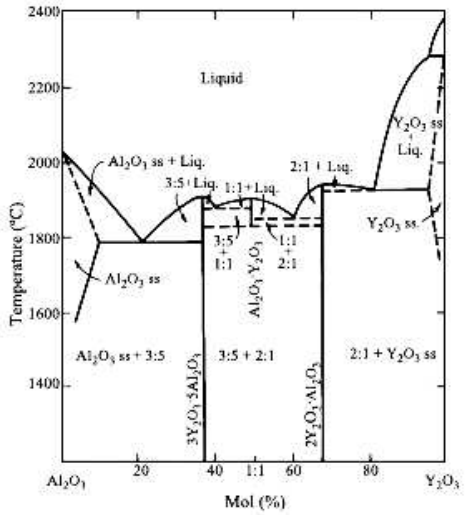


Figure 2.9 : Diagramme de phases Al_2O_3-Y_2O_3 **[Toropov 1972]**.

2.4.3 L'oxyde de tantale et les tantalates de terre rare

L'oxyde de tantale Ta_2O_5 a été identifié comme un candidat potentiel pour les barrières environnementales sur des substrats à base de silicium (Si_3N_4, voire SiC) **[Li 2002]**. En effet, il présente un point de fusion élevé (1872°C) et un coefficient de dilatation thermique faible (3.10^{-6} K^{-1} entre 25 et 550°C et 4.10^{-6} K^{-1} entre 550 et 1200°C) **[Moldovan 2004]**. Cependant, cet oxyde est caractérisé par deux phases allotropiques : orthorhombique (β-Ta_2O_5) jusque 1360°C et quadratique (α-Ta_2O_5) jusqu'au point de fusion. La phase α-Ta_2O_5 est indésirable car, d'une part, la transformation allotropique est accompagnée d'un important changement de volume (de l'ordre de 8 %) et, d'autre part, cette phase semble être un excellent conducteur des ions oxygène (O^{2-}) **[Choi 1989]**. C'est la

raison pour laquelle l'oxyde de tantale ne peut être utilisé au-dessus de 1360°C dans les barrières environnementales.

Néanmoins, pour des applications à plus hautes températures, l'oxyde de tantale peut être stabilisé à l'aide d'autres oxydes, comme Al_2O_3 (1-3 % molaire) ou La_2O_3 (4-7 % molaire) **[Guiheen 2003]**. En général, l'ajout de tels oxydes limite la croissance des grains ce qui limite l'intégrité du dépôt mais provoque une augmentation du coefficient de dilatation thermique **[Ferber 2004]**. Ainsi, il est reporté qu'un mélange 10 % Al_2O_3 - 90 % Ta_2O_5 a un coefficient de dilatation thermique 10 % plus élevé que Ta_2O_5 pur. Pour un mélange 50 % Al_2O_3 - 50 % Ta_2O_5, il se forme un composé défini, $AlTaO_4$, dont le coefficient de dilatation thermique est de 5.10^{-6} K^{-1} **[Raybould 2006]**. Ainsi, ce composé peut être compatible thermomécaniquement avec un substrat à base de SiC. Ce type de composé est généralement utilisé en tant que barrière de diffusion contre l'eau dans des structures multicouches comme celles présentées à la figure 2.10.a **[Raybould 2005]**. Des évolutions de ce système ont eu lieu : la couche d'oxyde de tantale stabilisé à l'alumine ou à l'oxyde de lanthane a été remplacée par un tantalate de scandium ou d'yttrium ($ScTaO_4$ ou $YTaO_4$) (Fig. 2.10.b). Il a été montré que ce système permet de réduire considérablement l'oxydation du substrat à 1315°C sous 100 kPa d'eau et que le tantalate de scandium constitue une bonne protection **[Raybould 2006]**.

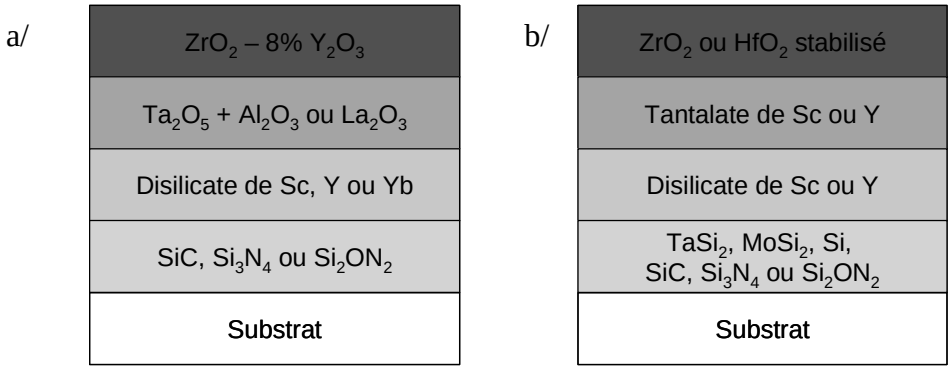


Figure 2.10 : Barrières environnementales à base d'oxyde de tantale et de silicate de terre rare **[Raybould 2005, Raybould 2006]**.

2.5 Bilan

Les matériaux pouvant être utilisés dans les barrières environnementales doivent présenter deux propriétés essentielles : une bonne adhérence sur le substrat et une stabilité chimique dans les conditions d'utilisation. Le système de barrière environnementale de référence à base de BSAS présente plusieurs inconvénients : une faible température maximale d'utilisation (T_{max} = 1300°C), un nombre élevé de couches, un phénomène de récession de surface important et une sensibilité à la fissuration.

Pour assurer une protection efficace du composite à des températures plus élevées (de l'ordre de 1400°C), les silicates, les aluminates et les tantalates de terre rare doivent être envisagés. En effet, les silicates de terre rare sont des candidats prometteurs, en raison d'une compatibilité chimique et thermomécanique avec le CMC et d'une stabilité sous air humide plus élevée que celle du BSAS. Quant aux aluminates de terre rare, ils peuvent être également des candidats de choix puisqu'ils sont plus stables que les silicates de terre rare sous atmosphère oxydante et humide. Enfin, les tantalates de terre rare, qui présentent un coefficient de dilatation thermique proche du SiC, sont également des matériaux à envisager dans le cadre de cette étude.

3 Moyens expérimentaux

Afin de valider le choix des matériaux de revêtement, des études sur céramiques massives ont été menées. Elles ont pour objectif de vérifier que les matériaux sélectionnés possèdent bien les propriétés requises en vue d'une utilisation en tant que barrière environnementale. Pour cela, des traitements thermiques, des essais de corrosion et des caractérisations thermomécaniques seront effectués. Avant et à l'issue de chaque essai, les matériaux seront caractérisés.

Une fois que les compositions satisfaisantes aient été sélectionnées, elles sont ensuite déposées sur des composites SiC/SiC par projection plasma. Les dépôts obtenus sont soumis à des chocs thermiques, en plus des essais réalisés préalablement sur les céramiques.

Cette partie est consacrée à la description des différents appareillages utilisés.

3.1 Elaboration

Deux modes d'élaboration de céramiques sont ici considérés : le frittage réactif (à partir de poudres oxydes simples) et la voie sol-gel. Les points communs entre ces deux procédés sont :

- l'utilisation d'un broyeur et d'une pastilleuse ;
- les traitements thermiques.

3.1.1 Le broyage et le pastillage des poudres

Dans le cadre du frittage réactif, les produits initiaux sont des poudres d'oxydes simples (MO_x). Le broyage sert d'une part à broyer les poudres (obtention de poudres micrométriques) et d'autre part à les mélanger. Pour cela, un vibro-broyeur à billes (MM200, Retsch) est utilisé. Les poudres sont introduites dans un bol de broyage de 10 mL en inox (Retsch), contenant une bille en inox de diamètre 7 mm (Retsch). La fréquence utilisée pour le broyage est de 25 s^{-1} et le temps de broyage est de 2 minutes 30 secondes.

Dans le cadre de la voie sol gel, le broyage est utilisé après calcination pour pouvoir briser les agrégats de la poudre élaborée en vue d'un futur compactage. Les mêmes conditions opératoires sont utilisées.

Une fois les poudres mélangées et broyées, des pastilles de diamètre 10 mm et de masse d'environ 0,5 grammes sont élaborées. Pour cela, les poudres sont compactées dans une pastilleuse à l'aide d'une presse. La pression appliquée est de 5 bars et la durée de compression varie entre 5 et 10 minutes suivant les échantillons.

3.1.2 Les traitements thermiques

Les divers traitements thermiques (calcination, frittage, recuit…) ont été effectués sous air ambiant sur des gels, sur des pastilles ou encore sur les composites revêtus à l'aide d'un four à sole mobile (Four CV Special 1500, Pyrox). Ce four permet d'atteindre des températures de 1500°C. Quel que soit le traitement thermique effectué, les vitesses de montée et descente en température sont de 200°C.h^{-1} et 150°C.h^{-1} respectivement.

3.2 Essais de corrosion

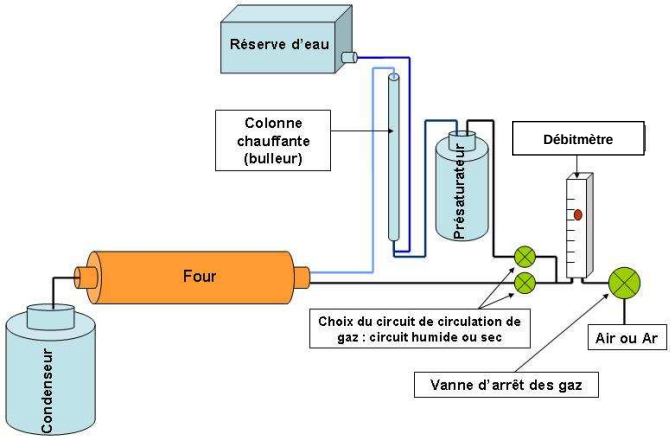
Des essais de corrosion sont réalisés afin, d'une part, de quantifier la stabilité des matériaux de revêtements dans des conditions extrêmes (haute température, pression en eau élevée à pression

atmosphérique) et d'autre part, de déterminer l'efficacité de ces matériaux en tant que barrières environnementales sur des composites SiC/SiC sous air oxydant et humide.

3.2.1 Description de l'installation

Afin d'étudier la résistance à la corrosion des différents matériaux étudiés au cours de cette thèse, des vieillissements ont été réalisés à pression atmosphérique dans un four de corrosion à haute température (T_{max} = 1600°C) associé à un saturateur en vapeur d'eau (Figure 3.1). Le flux d'air sec est contrôlé par un débitmètre à flotteur (Brooks) et traverse une colonne d'eau distillée chauffée afin d'être saturé en vapeur d'eau avant son introduction dans le four. Ce dernier est équipé d'un tube en alumine de 34 mm de diamètre interne (pureté : 99,7 %, OMG).

a/



b/



Figure 3.1 : Installation de corrosion à haute température et à pression atmosphérique du LCTS avec a/ le schéma de principe et b/ une vue d'ensemble.

La température de la colonne d'eau est ajustée pour obtenir la pression partielle de vapeur d'eau (P_{H2O}) désirée. Un flux gazeux $N_2/O_2/H_2O_{(g)}$ de 40/10/50 a été choisi car cette composition accélère les processus de corrosion pouvant survenir et est plus néfaste que des essais réalisés dans les conditions réelles (10 kPa d'eau). Compte tenu du système, ce flux est obtenu avec une température de colonne de 85°C, légèrement supérieure au point de rosée pour P_{H2O} = 50 kPa (82°C). Le contrôle de la pression partielle de vapeur d'eau obtenue est effectué en pesant régulièrement le condensat à la sortie du four ainsi que la réserve d'eau alimentant le saturateur. La P_{H2O} maximale atteinte par cette installation est d'environ 70 kPa, ce qui est correspond à un mélange Air/H_2O(g) (30/70). La zone chaude homogène du four (T ± 5°C) est de 130 mm de long. La vitesse des gaz dans le tube peut atteindre 12 $cm.s^{-1}$ (à T= 23°C et P_{tot} = P_{atm}).

3.2.2 Conditions opératoires

Les paramètres variables des conditions de vieillissements sont :

- La température : ici, elle est comprise entre 1000 et 1400°C. L'énergie d'activation peut être déduite de mesures de vitesses de volatilisation effectuées à différentes températures.
- La vitesse du mélange Air/$H_2O_{(g)}$: sa variation permet de vérifier la nature des flux dans le four de corrosion, responsables du régime réactif. Pour cela, des vitesses de gaz comprises entre 2 et 10 cm.s^{-1} seront utilisées. Par la suite, elle sera constante et égale à 5 cm.s^{-1} dans la zone froide du four (T = 23°C, $P_{tot} = P_{atm}$).
- La composition du mélange Air/$H_2O_{(g)}$: sa variation permet (i) de déterminer l'ordre partiel associé à H_2O dans la loi cinétique et (ii) d'en déduire la nature des espèces gazeuses formées lors de la volatilisation des matériaux. Des compositions comprises entre (85/15) et (30/70) seront utilisées. La composition de mélange Air/$H_2O_{(g)}$ (50/50) sera principalement étudiée.
- La durée d'exposition : elle varie entre 1 heure et 500 heures. Une durée comprise entre 1 et 25 heures sera considérée dans le cas d'une quantification de la stabilité des matériaux. Une durée de 500 heures est nécessaire afin de mettre en évidence les phénomènes mis en jeu lors de la corrosion sur de longs temps. Ce temps a été choisi puisqu'il s'agit d'une référence dans la littérature.

3.2.3 Déroulement des essais de corrosion

Les montées en température et les refroidissements sont réalisés à pression atmosphérique sous air sec, sous un débit d'air sec équivalent à celui d'air humide et avec des rampes respectivement égales à 200 et 150°C.h^{-1}. Pour des essais de longue durée, les vieillissements sont régulièrement interrompus avec retour à la température ambiante pour mesurer les variations massiques des échantillons. Les pesées sont réalisées à l'aide d'une balance (XR205SM-DR, Precisa Instruments AG) dont la précision est donnée à 1.10^{-2} mg. La séquence d'interruption généralement utilisée à 1400°C est 1 – 3 – 8 – 20 – 40 – 90 – 200 – 300 – 400 et 500 heures pour un essai de 500 heures.

Les échantillons sont placés dans la zone chaude homogène du four de vieillissement sur des supports en zircone stabilisée à l'yttrine (Norton Desmarquets).

3.3 Caractérisations thermomécaniques

Pour étudier la compatibilité thermomécanique des revêtements avec le substrat, les coefficients de dilatation thermique ont été déterminés à l'aide d'une analyse thermomécanique (Setsys TMA2400, Setaram). Celle-ci permet de mesurer la déformation d'un échantillon sous charge en fonction de la température. L'équation du coefficient de dilatation en fonction de la température est souvent complexe à exprimer. Ici, il est considéré constant en accord avec la forme linéaire de la courbe expérimentale. Sa valeur est valide uniquement sur une certaine gamme de températures et est donnée par l'équation 3.1 :

$$\alpha = \frac{l_f - l_0}{l_0\left(T_f - T_0\right)} \qquad \text{(Eq. 3.1)}$$

Où T_f et T_0 correspondent respectivement à la température finale et initiale de mesure ;

l_f et l_0 correspondent à l'épaisseur du matériau respectivement à T_f et T_0.

L'échantillon, dont l'épaisseur a été préalablement mesurée avec un palmer (précision : 1 µm), est placé dans la zone chaude du four au moyen d'une canne en alumine fixe. Il supporte une force de 50 newtons (grâce à un électroaimant) appliquée à l'aide d'un palpeur en alumine. Ce palpeur, relié au capteur de déplacement sert également à déterminer l'allongement de l'échantillon lors de l'expérience.

Un four en graphite permet de réaliser des mesures dans la gamme de températures [200°C – 1300°C]. L'appareil est équipé d'un système de circulation d'eau pour refroidir les parois du four pendant l'analyse. La résistance chauffante en graphite est également protégée par un flux d'argon qui circule dans l'enveloppe externe du four.

Les expériences se déroulent de la façon suivante :

- Palier à température ambiante sous air pendant 20 minutes, pour atteindre l'équilibre mécanique ;
- Montée en température sous air à 5°C.min^{-1} jusque 1300°C ;
- Palier à 1300°C sous air pendant 20 minutes ;
- Descente en température sous air à 5°C.min^{-1} jusque la température ambiante.

Les résultats obtenus sont par la suite traités en appliquant une correction, qui prend en compte la déformation de l'appareillage lors du cycle thermique.

En plus de ces analyses thermomécaniques, le module d'élasticité du revêtement doit être considéré. En effet, il est nécessaire qu'il soit inférieur à celui du substrat pour pouvoir accomoder plus facilement les contraintes résiduelles se développant dans l'épaisseur du revêtement.

3.4 Chocs thermiques

Afin de tester la résistance à la fissuration de la barrière environnementale lors de cyclages thermiques, les composites revêtus ont subi un cycle de cinq chocs thermiques, allant de 1200°C à la température ambiante. Cette procédure utilisée à Snecma Propulsion Solide (Figure 3.2), permet de mener une étude qualitative pour engendrer la cristallisation du dépôt, mesurer ses effets sur la dégradation et mettre enévidence le processus de dégradation.

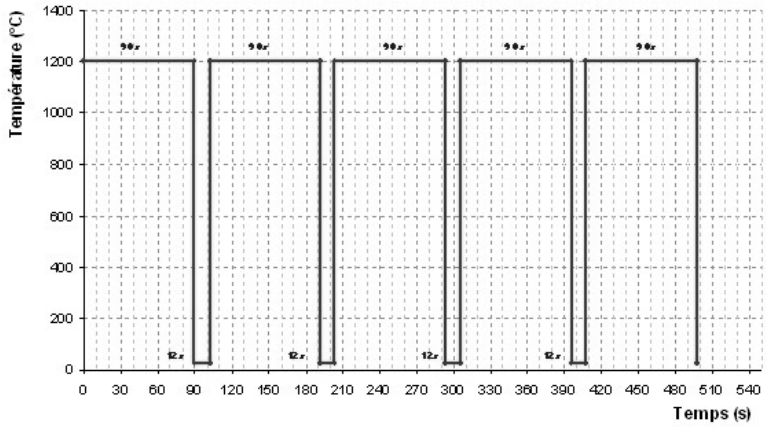


Figure 3.2 : Procédure utilisée pour les cycles de chocs thermiques à 1200°C (effectués dans le four HT10/18, Naberthem, à Snecma Propulsion Solide).

3.5 Caractérisations physico-chimiques

A l'issue des différents essais réalisés, les matériaux ont été caractérisés d'un point de vue morphologique et structural.

3.5.1 Les observations morphologiques

Les observations morphologiques sont réalisées à l'aide d'un microscope optique (MO) et d'un microscope électronique à balayage (MEB) sur les surfaces des échantillons ou sur des coupes polies de composite revêtu.

Le microscope optique (NIKON ECLIPSE ME 600) est principalement utilisé pour caractériser la tranche d'un composite revêtu. Il sert à évaluer la nature et l'étendue des dégradations engendrées par la corrosion et les chocs thermiques. Les dégradations identifiées sont notamment la création de fissures dans le revêtement, la décohésion revêtement / substrat. L'endommagement est déterminé à partir de l'identification (i) des chemins de fissuration, (ii) de la mesure du pas de fissuration et (iii) de l'ouverture des fissures.

Le microscope électronique à balayage (MEB) (Quanta 400 FEG, FEI ou Hitachi) permet d'observer la morphologie des matériaux élaborés par frittage de poudre compactée, puis leur évolution après corrosion. Par ailleurs, il permet d'observer, avant et après différents essais (traitements thermiques, chocs thermiques, corrosion), l'aspect de surface des dépôts et la cohésion de celui-ci sur le substrat à l'aide de coupes polies (préalablement analysées par microscopie optique). Des analyses chimiques, réalisées avec un cône EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) sont également réalisées afin de constater l'homogénéité des dépôts et d'identifier la répartition des différentes phases présentes au sein du dépôt.

3.5.2 Les analyses physico-chimiques quantitatives

Les analyses de MicroSpectrométrie Raman (MSR) et de Diffraction des Rayons X (DRX) sont des techniques non destructives et complémentaires qui ont permis de caractériser les échantillons élaborés et corrodés, ainsi que les dépôts réalisés par projection plasma.

Le microspectromètre Raman (Labram 10, Jobin Yvon) possède une résolution spatiale de l'ordre de 1 µm et permet d'identifier la nature et l'état de cristallisation des phases présentes dans un matériau. La MSR est principalement utilisée pour la détermination du degré de cristallisation et pour l'identification des phases présentes dans les échantillons élaborés par voie sol-gel ou dans les dépôts plasma bruts. Les analyses ont été effectuées en mode ponctuel avec un objectif de grandissement x 50, une résolution latérale de 1-2 µm et une longueur d'onde excitatrice de 632,8 nm (laser He/Ne). L'indexation des pics Raman se fait à partir de données trouvées dans la littérature.

La DRX (Siemens D5000) permet d'identifier le degré de cristallisation et les phases en présence dans les différents matériaux étudiés. L'identification des phases résiduelles après corrosion à l'aide de cette technique permet parfois de déduire les mécanismes de volatilisation pouvant survenir lors de la corrosion.

Au cours de cette thèse, des céramiques ont été élaborées par frittage réactif et par voie sol gel, soumises à des essais de corrosion et caractérisées d'un point de vue thermomécanique, morphologique et structural. Ensuite, des dépôts sont réalisés sur des composites SiC/SiC afin d'étudier leur comportement lors de chocs thermiques et sous air oxydant et humide.

Après avoir détaillé l'ensemble des appareillages utilisés, les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse sont synthétisés dans les paragraphes suivants.

4 Validation du choix des familles de matériaux de revêtement

Les silicates de terre rare, les aluminates de terre rare et les tantalates de terre rare (où la terre rare (RE) peut être l'yttrium (Y), le scandium (Sc), le dysprosium (Dy), l'erbium (Er), l'ytterbium (Yb) ou le lutétium (Lu)) ont été identifiés comme des candidats prometteurs pour une application en tant que barrières environnementales (§ 2.4). Dans le cadre de cette thèse, seul le lutétium ne sera pas étudié à cause d'un coût trop élevé (2000 € les 10 grammes) pour une application industrielle.

Pour valider le choix des familles de matériaux de revêtement, des études préliminaires ont été menées sur des matériaux massifs sous forme de pastilles. Elles ont pour objectif de vérifier que les matériaux sélectionnés possèdent bien certaines propriétés, comme :

- La stabilité structurale : un matériau ayant différentes formes allotropiques de densité différente est indésirable puisqu'une variation de volume accompagne la transformation de phases ;
- La compatibilité thermomécanique avec SiC : un matériau qui possède un coefficient de dilatation thermique proche du substrat, c'est-à-dire entre 4 et 6.10^{-6} K^{-1}, est indispensable pour assurer dans le temps la conservation d'une bonne adhésion du revêtement sur le substrat ;
- La compatibilité chimique avec SiC, afin d'éviter toute interaction chimique non souhaitée avec le substrat (destruction du revêtement suite à l'apparition d'une phase liquide, par exemple).

4.1 Les silicates de terre rare

Il existe différents silicates de terre rare : le monosilicate de terre rare de formule RE_2SiO_5 ($RE_2O_3 \cdot SiO_2$), le disilicate de terre rare de formule $RE_2Si_2O_7$ ($RE_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$) et l'apatite de formule $RE_4Si_3O_{12}$ ou $RE_{4,67}(SiO_4)_3O$ **[Felsche 1973]**.

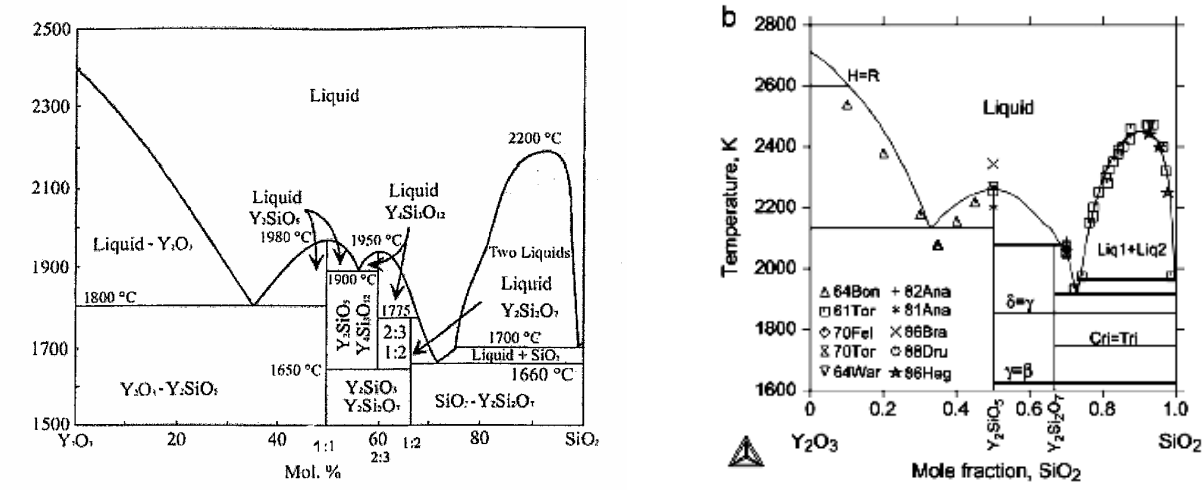


Figure 4.1 : Diagramme de phases Y_2O_3-SiO_2 (a/ **[Toropov 1972]**, b/ **[Mao 2008]**).

Le monosilicate de terre rare, appelé aussi oxyorthosilicate, a une fusion congruente à environ 2000°C. Contrairement à ce qui est représenté sur les diagrammes de phases (Fig. 4.1), il peut présenter une transformation allotropique. Deux structures existent : X1 à basse température (< 900°C) et X2 à haute température. Celles-ci sont monocliniques avec pour groupe d'espace $P_{21/c}$ et $I_{2/a}$ respectivement. La particularité de ces structures est la présence de tétraèdres SiO_4 isolés et d'atomes d'oxygène isolés **[Felsche 1973]**.

En ce qui concerne les disilicates de terre rare appelés également pyrosilicates, leur fusion non congruente est liée à la présence d'un équilibre péritectique à environ 1800°C. D'après le diagramme de phases de Mao (Fig. 4.1.b), les disilicates peuvent présenter différentes formes allotropiques. Sept structures cristallographiques ont été en effet répertoriées suivant la nature de la terre rare. La particularité de ces structures est la présence de doubles tétraèdres (Si_2O_7), qui peuvent se déformer et adopter plusieurs configurations (linéaire, éclipsée…) **[Felsche 1973]**.

Quant à l'apatite, sa formation est sujet de controverse. Même si Toropov prétend que cette forme est stable à partir de 1650°C **[Toropov 1972]**, beaucoup d'études montrent le contraire **[Warshaw 1964, Liddell 1986, Kumar 1992]**. En fait, sa formation est supposée causée par la présence d'impuretés lors de sa synthèse. Sur ces constats, l'apatite ne sera pas étudiée dans le cadre de cette thèse.

4.1.1 Elaboration

Les silicates de terre rare ont été élaborés par frittage réactif et par procédé sol gel.

4.1.1.1 Le frittage réactif

Le frittage réactif consiste à traiter thermiquement un mélange de poudres pour former un nouveau composé densifié. Les réactifs initiaux sont la silice SiO_2 (99,8 %, Chempur) et le sesquioxyde de terre rare RE_2O_3 (Y_2O_3, Dy_2O_3, Er_2O_3 et Yb_2O_3, 99,9 %, Chempur, Sc_2O_3, 99,99 %, Neyco). Ces réactifs, pris dans les proportions stoechiométriques du silicate considéré, sont mélangés et broyés, puis le mélange est pressé pour former une pastille (cf. § 3.1). Ces pastilles sont traitées thermiquement sous air ambiant à des températures variant de 1300 à 1500°C pendant des temps de 5 ou 50 heures.

Quels que soient les conditions de frittage et le matériau étudié, les pastilles présentent une légère perte de masse (de l'ordre de 1 %) due à la désorption des gaz adsorbés en surface (H_2O, CO et CO_2). Aucune modification d'aspect n'est visible et une consolidation du matériau a lieu. Plus la température de frittage ou le temps de frittage augmentent, plus les grains du matériau ont coalescé et leur granulométrie devient plus grossière (Fig. 4.2).

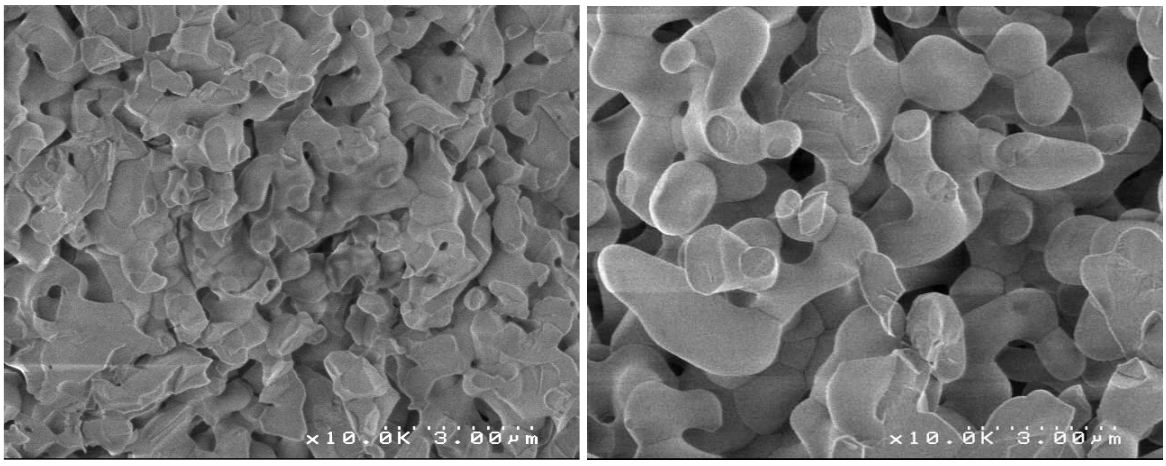


Figure 4.2 : Y_2SiO_5 fritté sous air ambiant à a/ 1400°C pendant 5 heures et b/ 1500°C pendant 5 heures.

Terre rare considérée	RE_2SiO_5	$RE_2Si_2O_7$
Sc	- Si T ≤ 1500°C ou si t = 5 heures, formation de Sc_2O_3 (01-088-2159) et de $Sc_2Si_2O_7$ - Thortveitite (01-072-0779) - Suite à un frittage à 1500°C pendant 50 h, obtention d'un mélange multiphasé : $Sc_2Si_2O_7$ + Sc_2O_3 + Sc_2SiO_5 (00-048-1612).	- Suite à un frittage à 1500°C pendant 50 h, obtention du matériau $Sc_2Si_2O_7$ – Thortveitite pur (sans impuretés de SiO_2 ou de Sc_2O_3) - S'il existe une transformation allotropique, elle est réversible.
Y	- Si T ≤ 1400°C, obtention d'un mélange multiphasé de Y_2SiO_5 (01-074-2011), de Y_2O_3 (00-041-1105), de $Y_2Si_2O_7$ - keiviite (00-038-0440) et de $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ (00-030-1457) - Si T = 1500°C, obtention de Y_2SiO_5 et de $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$.	- Si T ≤ 1400°C, obtention d'un mélange multiphasé de $Y_2Si_2O_7$-Keiviite (00-038-0440), de Y_2SiO_5 (01-074-2011), de SiO_2 et de Y_2O_3. - Suite à un frittage à 1400°C pendant 50 h, ou à T = 1500°C, formation de γ-$Y_2Si_2O_7$ (00-042-0167). ⇨ **transformation allotropique à 1400°C** - A 1500°C, en plus formation de $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ (dont la quantité augmente avec le temps de frittage)
Dy	- Si T ≤ 1400°C, obtention d'un mélange multiphasé de Dy_2O_3 (00-022-0612), de 2 formes de Dy_2SiO_5 ([$I_{2/a}$] 00-040-0289 et [$P_{21/c}$] 00-052-1807), de $Dy_{4,67}(SiO_4)_3O$ (00-027-1184) ⇨ **transformation allotropique à 1400°C** - Si T = 1500°C, formation de Dy_2SiO_5 via la réaction entre $Dy_{4,67}(SiO_4)_3O$ et Dy_2O_3. - Suite à un frittage à 1500°C pendant 50 h, obtention de Dy_2SiO_5 [$I_{2/a}$] et de Dy_2O_3.	- Pour T ≤ 1400°C, apatite formée initialement - Puis pour T = 1500°C, composé inconnu (pas $Dy_2Si_2O_7$)
Er	- Si T ≤ 1500°C, obtention d'un mélange de phases composé de 2 formes de Er_2SiO_5 ([I2/a] 00-040-0384 et [$P_{21/c}$] 00-052-1809), de Er_2O_3 (00-043-1007), de $Er_2Si_2O_7$ (01-089-1291 et 01-072-0650) et de $Er_{4,67}(SiO_4)_3O$. ⇨ **transformation allotropique à 1400°C** - Suite à un frittage à 1500°C pendant 50 h, obtention de Er_2O_3 et de Er_2SiO_5 [$I_{2/a}$].	- Si T ≤ 1400°C, obtention d'un mélange de phases composé de 2 formes de $Er_2Si_2O_7$ ([$P_{21/b}$] 00-072-0650 et [$C_{2/m}$] 01-089-1291), de Er_2O_3 (00-043-1007), et de $Er_{4,67}(SiO_4)_3O$. ⇨ **transformation allotropique à 1400°C** - si T = 1500°C, obtention de $Er_2Si_2O_7$ [$P_{21/b}$], et d'apatite $Er_{4,67}(SiO_4)_3O$.
Yb	- Suite à un frittage à 1300°C pendant 5 h, obtention de Yb_2O_3 (00-041-1106), de 2 formes de Yb_2SiO_5 (00-040-0386 [$I_{2/a}$] et 00-052-1187 [$P_{21/c}$]), et de $Yb_2Si_2O_7$ (01-082-0734). ⇨ **polymorphisme à T < 1300°C** - Suite à un frittage à 1500°C, obtention de Yb_2SiO_5 [$I_{2/a}$] (traces éventuelles de $Yb_2Si_2O_7$)	- Si T ≤ 1400°C, obtention de $Yb_2Si_2O_7$ – keivyite (01-082-0734), et de Yb_2SiO_5 (00-040-0386 [$I_{2/a}$] et/ou 00-052-1187 [$P_{21/c}$]). - Si T = 1500°C, obtention de $Yb_2Si_2O_7$ – keiviite (01-082-0734) (qd t = 50 h, traces de $Yb_2Si_2O_7$ [$C_{2/m}$](00-030-1440)). ⇨ **polymorphisme à T ≥ 1500°C**

Tableau 4.1 : Compositions des silicates de terre rare en fonction des conditions de frittage (n° fiche JCPDS).

Par la suite, les échantillons élaborés sont caractérisés par diffraction des rayons X afin d'identifier leur composition. Les évolutions de composition des différents matériaux élaborés par frittage réactif sont répertoriées dans le tableau 4.1. En général, un traitement thermique à 1500°C pendant 50 heures n'est pas suffisant pour former le matériau souhaité pur. En effet, des impuretés, telles que l'oxyde de terre rare ou la forme apatite, sont souvent présentes au sein du matériau et peuvent influer sur les propriétés thermomécaniques du matériau. Il faut également mentionner que la phase apatite a été identifiée dans le matériau, alors qu'elle n'apparaît stable qu'à partir de 1650°C (Fig. 4.1). Compte tenu des phases formées à 1500°C, une non stoechiométrie apparaît par rapport à celle visée : la volatilisation d'un des oxydes (notamment de SiO_2) peut se produire à 1500°C sous air ambiant. Quant à Sc_2SiO_5, sa présence est détectée uniquement suite à un frittage à 1500°C pendant 50 heures. Ce résultat, en accord avec la littérature, peut s'expliquer de deux façons : (i) Sc_2SiO_5 est instable à basse température et se décompose en $Sc_2Si_2O_7$ et Sc_2O_3 ou (ii) sa cinétique de formation est lente **[Lee 2005b]**. Seuls les silicates d'ytterbium et le disilicate de scandium peuvent être considérés comme purs à l'issue d'un traitement thermique à 1500°C pendant 50 heures sous air ambiant.

4.1.1.2 Le procédé sol gel

Le procédé sol gel consiste à élaborer un gel par des réactions chimiques simples (hydrolyse et condensation) à basse température (< 100°C). Les précurseurs de la réaction, pris dans les proportions stoechiométriques du silicate considéré, sont le nitrate de terre rare $RE(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ (99 %, Aldrich) et un sol colloïdal de silice stabilisé à l'ammonium (Ludox AS 40, Aldrich). Le protocole expérimental est similaire à l'élaboration des silicates de calcium **[Chrysafi 2007]**. Après avoir dissout les nitrates de terre rare dans de l'eau, le sol colloïdal de silice est ajouté. Le mélange est porté à 70°C sous agitation. En fonction de la nature de la terre rare et du pH, le sol obtenu se comportera différemment. Ainsi, pour l'yttrium, le sol se gélifie quand le pH est compris entre 1 et 4 environ. En-dessous de ce pH, le sol est stable et au-delà, des précipités se forment. Pour les lanthanides (Dy, Er et Yb), le sol se gélifie pour un pH d'environ 6 à 8. En dessous de ce pH, le sol reste stable et au-delà, des précipités sont obtenus.

Le gel formé est par la suite calciné. Cette étape consiste à chauffer le gel à haute température pour enlever les fonctions nitrates, entre autres. Afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur la cristallisation du matériau, des calcinations de 10 heures sous air ont été réalisées à 800°C, 1000°C et 1200°C. La poudre obtenue (Fig. 4.4.a) a été caractérisée par diffraction des rayons X et par microspectrométrie Raman. Les diffractogrammes obtenus sont constitués de larges pics, tandis que les spectres Raman présentent déjà certains pics caractéristiques des liaisons attendues entre les différents éléments. Pour une calcination à 1200°C, ils sont attribués au silicate de terre rare considéré (Fig. 4.3 : exemple de Y_2SiO_5). Ainsi, une calcination sous air à 1200°C pendant 10 heures permet d'obtenir un silicate de terre rare pur et cristallisé, dont les domaines de cohérence sont de petite taille.

Enfin, la poudre obtenue est broyée et compactée pour former une pastille. A l'issue d'un frittage à 1500°C pendant 5 heures sous air ambiant, des grains de l'ordre d'un micron sont obtenus (Fig. 4.4.b). La cristallinité du matériau est améliorée : les domaines de cohérence sont plus grands puisque des pics de diffraction sont présents sur les diffractogrammes (Fig. 4.5 : exemple de Y_2SiO_5). En comparant les diffractogrammes obtenus pour la meilleure condition de frittage (1500°C pendant 50 heures), il peut être remarqué que les échantillons synthétisés par voie sol gel ne possèdent pas d'impuretés, contrairement aux échantillons synthétisés par frittage réactif qui possèdent de l'apatite.

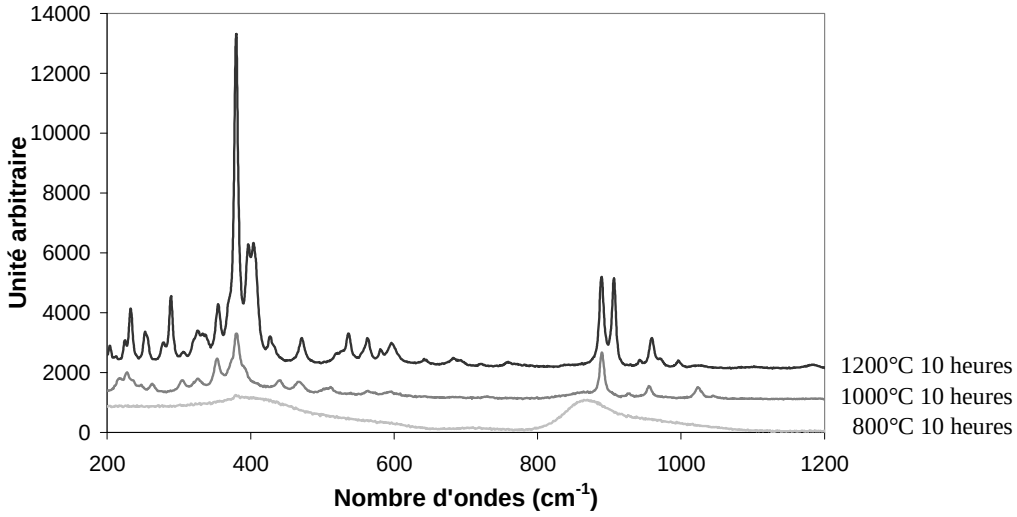


Figure 4.3 : Spectres Raman de Y_2SiO_5 calciné à 800, 1000 ou 1200°C pendant 10 heures sous air ambiant.

a/ b/

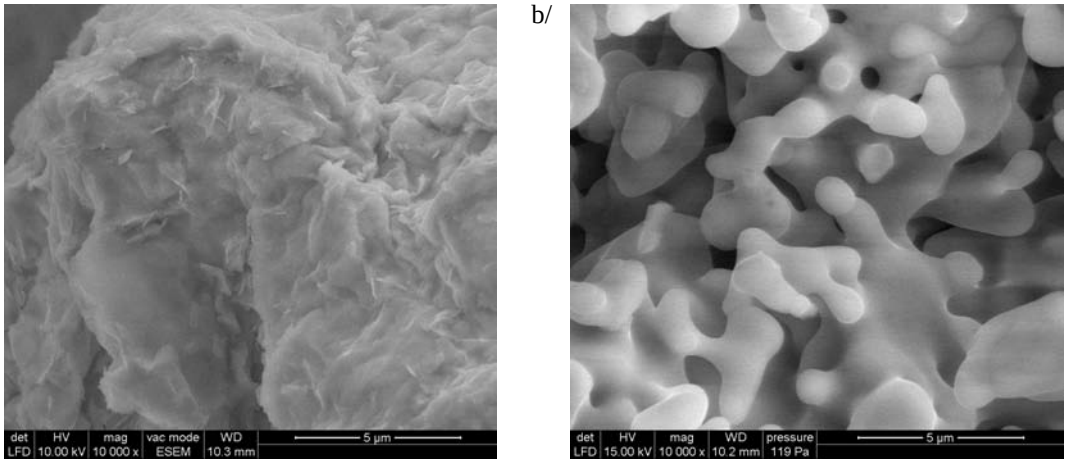


Figure 4.4 : Y_2SiO_5 a/ après calcination à 1200°C pendant 10 heures sous air ambiant et b/ après frittage à 1500°C pendant 5 heures sous air ambiant.

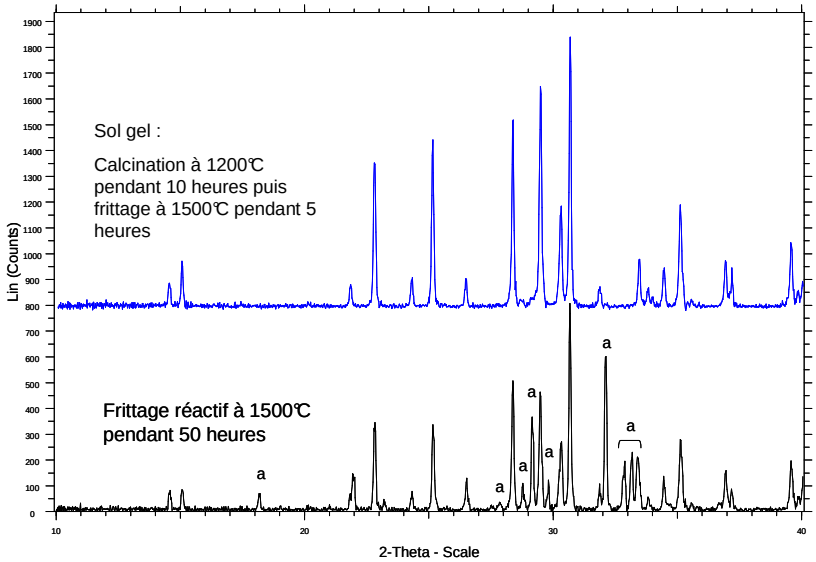


Figure 4.5 : Diffractogrammes de Y_2SiO_5 synthétisés par frittage réactif sous air ambiant à 1500°C pendant 50 heures ou par voie sol gel (calcination à 1200°C pendant 10 heures sous air suivie d'un frittage sous air ambiant à 1500°C pendant 5 heures).

4.1.2 Stabilité structurale

Grâce à la diffraction des rayons X, les phases haute température sont identifiées à température ambiante. En fait, ces matériaux possèdent une cinétique de réaction inverse des transformations allotropiques extrêmement lente **[Fukuda 2003]**. Ceci est intéressant puisque la formation de l'état haute température peut être contrôlée par un traitement thermique préalable à l'utilisation.

Ainsi, d'après le tableau 4.1 et 4.2, il a été déterminé que les monosilicates de terre rare présentent une transformation de phases accompagnée d'une augmentation de volume à la chauffe : (i) à 1400°C pour Dy_2SiO_5 et Er_2SiO_5, (ii) à 1300°C pour Yb_2SiO_5 et (iii) à une température inférieure à 1300°C pour Y_2SiO_5 (à 900°C environ **[Nowok 2001, Fukuda 2003]**), puisque la phase détectée à la DRX est celle présente à haute température. Quant aux disilicates de terre rare, leur transformation de phases, accompagnée d'une variation de volume négligeable, se produit à (i) 1400°C environ pour $Y_2Si_2O_7$, $Er_2Si_2O_7$ et (ii) à 1500°C au moins pour $Yb_2Si_2O_7$ (Tab. 4.2). En ce qui concerne $Sc_2Si_2O_7$, il ne présente pas de transformation de phases jusqu'au moins 1500°C (résultat à confirmer par des analyses thermomécaniques cf. §4.1.3).

Densité		Sc	Y	Dy	Er	Yb
RE_2SiO_5	$P_{21/c}$		4,78	7,12	7,43	7,83
	$I_{2/a}$	3,5 [Alba 2009]	4,45	6,65	6,94	7,28
$RE_2Si_2O_7$	$C_{2/m}$	3,40	4,03		5,91	6,15
	$P_{21/a}$	-	4,06		5,98	6,22

Tableau 4.2 : Densités des différentes formes allotropiques des silicates de terre rare.

4.1.3 Compatibilité thermomécanique

Afin d'évaluer la compatibilité thermomécanique des silicates de terre rare avec SiC, les coefficients de dilatation thermique des différents silicates ont été mesurés par analyse thermomécanique (TMA). Leurs valeurs sont extraites des courbes de dilatation en fonction de la température. Le tableau 4.3 regroupe les valeurs de CTE mesurées sur les silicates de terre rare synthétisés par frittage réactif à 1500°C pendant 50 heures.

CTE ($.10^{-6}$ K^{-1})	Sc	Y	Dy	Er	Yb
RE_2SiO_5	7,0 ± 0,3	6,7 ± 0,3	7,6 ± 0,3	6,5 ± 0,8	7,9 ± 0,1
$RE_2Si_2O_7$	5,6 ± 0,3	4,5 ± 0,3	5,2 ± 0,4	4,5 ± 0,6	4,7 ± 0,2

Tableau 4.3 : Coefficients de dilatation thermique déterminés entre 200 et 1300°C par TMA des silicates de terre rare synthétisés par frittage réactif à 1500°C pendant 50 heures.

Quelle que soit la terre rare, les disilicates de terre rare synthétisés par frittage réactif à 1500°C pendant 50 heures possèdent des valeurs de CTE proches de celles du composite SiC/SiC (4,5-5,5.10^{-6} K^{-1}). Ainsi, ces matériaux semblent compatibles thermomécaniquement. L'analyse thermomécanique a permis également de vérifier la stabilité structurale de la forme haute température formée $P_{21/a}$. En effet, une fois formée, cette phase ne subit aucune transformation allotropique, ce qui confirme que cette dernière possède une cinétique extrêmement lente. Il a été également montré qu'un échantillon de $Y_2Si_2O_7$ présentant un mélange de phases (frittage à 1400°C pendant 5 heures) a un CTE de l'ordre de (5,5 ± 0,1).10^{-6} K^{-1}, en accord avec celui du composite SiC/SiC. Ainsi, les impuretés présentes

augmentent la valeur du CTE mais n'empêchent pas la compatibilité thermomécanique du système avec SiC.

Les monosilicates de terre rare synthétisés par frittage réactif à 1500°C pendant 50 heures présentent un CTE trop élevé pour être compatibles thermomécaniquement avec SiC. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces matériaux synthétisés par frittage réactif possèdent des résidus de RE_2O_3 (CTE = $(8,6 \pm 0,1).10^{-6}$ K^{-1}) ou d'apatite (par analogie avec l'apatite de lanthane, CTE ≈ $9,4.10^{-6}$ K^{-1} **[Iwata 2007]**). Le degré de pureté influe alors sur la valeur du CTE ce qui est confirmé dans la littérature. Ogura rapporte que le CTE d'un échantillon de Y_2SiO_5 polycristallin où un peu de Y_2O_3 est présent, est de $4,8.10^{-6}$ K^{-1} (300-1623 K) **[Ogura 1995]**. Aparicio a déterminé un CTE plus grand de $6,9.10^{-6}$ K^{-1} (300-1273 K) pour un échantillon de Y_2SiO_5 préparé en mélangeant Y_2O_3 et SiO_2 puis chauffé à 1833 K pendant 3 heures (des résidus de Y_2O_3 sont également présents) **[Aparicio 2000]**. Cette valeur a été également mesurée par Fritsch **[Fritsch 2006b]**. Ces différences sont expliquées par l'influence du CTE de RE_2O_3 qui est supérieur à celui des silicates de terre rare. Ainsi, plus RE_2O_3 est présent dans l'échantillon, plus le CTE est important.

Par contre, lorsqu'il est synthétisé par voie sol-gel, le monosilicate d'yttrium est pur et son CTE est de l'ordre de $(4,6 \pm 0,2).10^{-6}$ K^{-1}. Ainsi, Y_2SiO_5 pur est compatible thermomécaniquement avec le composite, car il possède des CTE similaires.

Par la suite, l'influence de la température de traitement thermique sur la valeur du CTE a été étudiée pour Y_2SiO_5. Suite à un frittage réactif à 1300°C, 1400°C et 1500°C pendant 5 heures, les CTE mesurés varient : $(7,4 \pm 0,1).10^{-6}$ K^{-1}, $(7,5 \pm 0,1).10^{-6}$ K^{-1} et $(7,9 \pm 0,1).10^{-6}$ K^{-1} respectivement. Cette évolution s'explique par la présence de $Y_2Si_2O_7$ au sein de l'échantillon suite à un frittage à 1300°C. Plus la température de frittage augmente, plus la quantité de $Y_2Si_2O_7$ diminue et plus le CTE du matériau augmente.

Par ailleurs, Nowok soutient qu'il existe une transformation martensitique de Y_2SiO_5 à 1123 K. Les deux structures cristallisent dans le système monoclinique (groupe d'espace 2/c), l'une ayant une maille primitive, l'autre une maille à base centrée C. Seifert va dans ce sens et a déterminé les CTE de ces différentes phases : $3,05.10^{-6}$ K^{-1} de 300 à 1173 K et $4,09.10^{-6}$ K^{-1} de 1173 à 1673 K **[Seifert 2005]**. Dans le cas de notre expérience, une variation du CTE a été observée uniquement au refroidissement dans le domaine des basses températures (T < 600°C). Son origine reste indéterminée car ce domaine de température est très inférieur à celui de la transformation martensitique (900°C et à température supérieure suivant les terres rares).

La détermination des coefficients de dilatation thermique montre que les silicates d'yttrium purs sont compatibles thermomécaniquement avec le composite SiC/SiC. Cependant, si les silicates de terre rare contiennent des oxydes de terre rare résiduels (n'ayant pas réagi), une décohésion pourrait se produire à l'interface revêtement / substrat due à la différence de leurs coefficients de dilatation thermique respectifs. Pour pallier ce problème, $RE_2Si_2O_7$ ou un mélange $RE_2Si_2O_7/RE_2SiO_5$ sont à privilégier en raison (i) d'un coefficient de dilatation thermique proche du composite SiC/SiC, (ii) du fait qu'ils ne possèdent pas de transformation allotropique (ou du moins que la métastabilité de la forme haute température demeure à température ambiante).

4.1.4 Compatibilité chimique

Pour vérifier la compatibilité chimique des silicates de terre rare avec SiC, un traitement thermique à 1400°C, température correspondant à celle d'utilisation, est réalisé sur des pastilles contenant un mélange de poudres silicate de terre rare - SiC.

Dans le cas idéal, il peut être considéré qu'une mole de matériau de revêtement est en contact avec une mole de SiC. Or suivant le mode d'élaboration, le dépôt pourra être poreux, inhomogène et l'interface revêtement / substrat pourra ne pas être parfaite. Sur ces constats, il a été choisi deux proportions de SiC : l'une correspondant au cas idéal et l'autre à un cas où les phénomènes à l'interface revêtement / SiC seront exacerbés. Ainsi, un mélange de poudres SiC – silicate de terre rare (50 % molaire en SiC) et un mélange SiC – silicate de terre rare (50 % massique soit 88 % molaire en SiC) ont été testés à 1400°C sous 50 kPa d'eau à P_{atm}. Dans le cas d'une oxydation complète du SiC en SiO_2, ces mélanges se situent dans le même domaine biphasique du diagramme de phases RE_2O_3-SiO_2 (Fig. 4.1).

Après traitement thermique à 1400°C sous air humide pendant 300 heures, les pastilles n'ont pas fondu et aucune phase liquide ne s'est formée au sein de la pastille (Fig. 4.6). Comme attendu, les phases formées correspondent à SiO_2 et γ-$Y_2Si_2O_7$. Les silicates d'yttrium et SiC (et donc SiO_2) sont alors compatibles chimiquement.

a/ b/

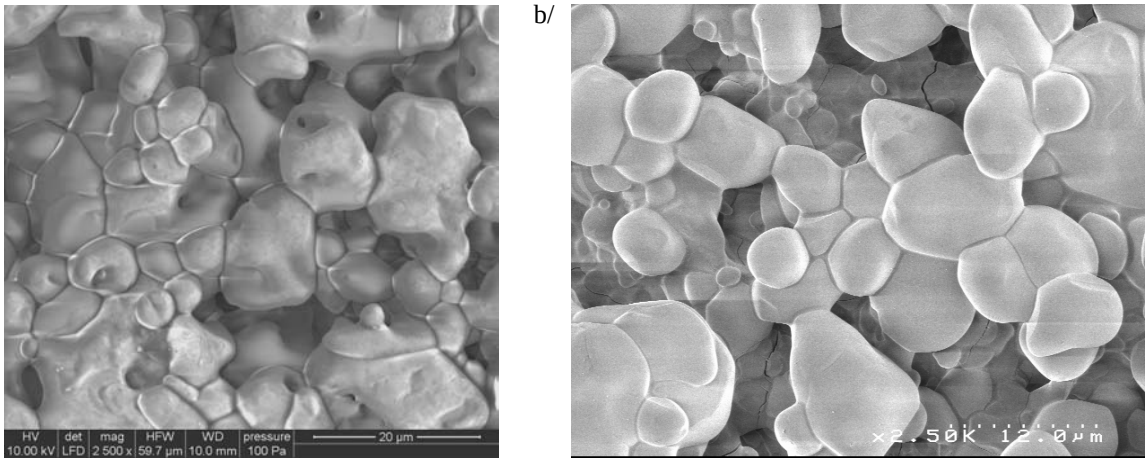


Figure 4.6 : a/ $Y_2Si_2O_7$ – SiC (50 % molaire) ; b/ $Y_2Si_2O_7$ – SiC (50 % massique) suite à un traitement thermique à 1400°C pendant 300 heures sous air humide (50 kPa d'eau à P_{atm}).

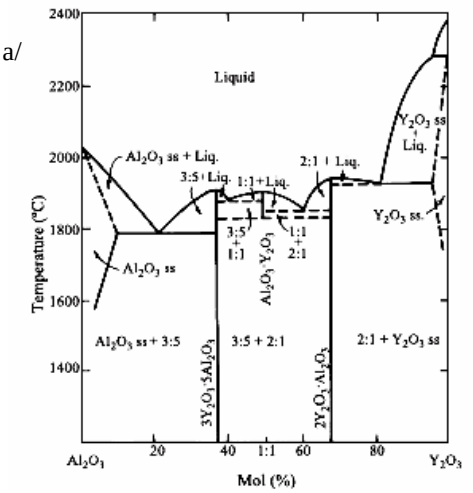
Au bilan, les silicates de terre rare, et plus particulièrement les disilicates de terre rare $RE_2Si_2O_7$, possèdent les propriétés requises pour être appliqués en tant que revêtement sur un composite SiC/SiC. En effet, même si ce matériau possède une transformation allotropique entre 1300 et 1500°C, la cinétique inverse est tellement lente que l'état haute température devient métastable à basse température. En plus d'être compatible chimiquement avec le substrat, ce matériau l'est thermomécaniquement, puisqu'il possède un coefficient de dilatation thermique proche de celui du substrat.

Enfin, quelle que soit la terre rare considérée, les silicates de terre rare possèdent des propriétés thermomécaniques similaires et une même compatibilité chimique avec SiC ou la silice. C'est pourquoi dans la suite de la validation du choix des familles de revêtement, une seule terre rare sera considérée : l'yttrium.

4.2 Les aluminates d'yttrium

Il existe différents aluminates d'yttrium (Fig. 4.7) : le grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG), de formule $Y_3Al_5O_{12}$ ($3Y_2O_3{\cdot}5Al_2O_3$), la pérovskite d'aluminium et d'yttrium (YAP), de formule $YAlO_3$ ($Y_2O_3.Al_2O_3$) et le monoclinique d'aluminium et d'yttrium (YAM), de formule $Y_4Al_2O_9$ ($2Y_2O_3.Al_2O_3$).

a/



b/

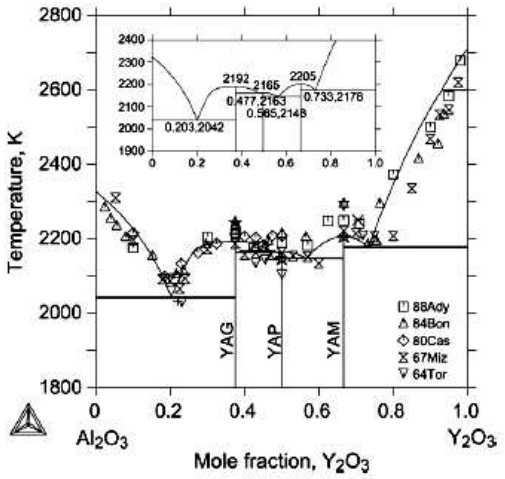


Figure 4.7 : Diagrammes de phases Al_2O_3-Y_2O_3 issus de a/ **[Toropov 1972]** ; b/ **[Mao 2008]**.

Beaucoup d'études ont porté sur la stabilité des phases du système Y_2O_3-Al_2O_3 en fonction de la température. Quel que soit l'aluminate d'yttrium considéré, la fusion est de type congruente à des températures de l'ordre de 1900°C environ. De plus, ils ne possèdent aucune transformation allotropique. Le grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG) apparaît stable de la température ambiante à sa température de fusion. En ce qui concerne la pérovskite d'aluminium et d'yttrium (YAP), des incertitudes subsistent. En effet, certains auteurs considèrent que le YAP est métastable **[Warshaw 1959]**, d'autres stables à de hautes températures (entre 1835 et 1875°C **[Toropov 1972]**, au-delà de 1800°C **[Bondar 1984]** ou à partir de 1200°C **[Adylov 1988]**). Par ailleurs, Abell a déterminé que le YAP et le YAM se décompose au-dessous de 1300°C en formant la phase YAG et une phase inconnue dénommée X **[Abell 1974]**. Cette dernière observation n'est pas prise en compte dans le diagramme de phases calculé de Mao (Fig. 4.1.b), même si ses calculs prennent en compte la décomposition du YAM en dessous de 1115°C en YAP + Y_2O_3 **[Jin 1995]**.

4.2.1 Elaboration et stabilité structurale

Contrairement aux silicates de terre rare, les aluminates d'yttrium ont été élaborés uniquement par frittage réactif.

Dans ce cas, les réactifs initiaux sont le sesquioxyde d'yttrium Y_2O_3 (99,9 %, Chempur) et l'alumine Al_2O_3 (99,99 %, Neyco). Ces réactifs, pris dans les proportions stoechiométriques de l'aluminate considéré, sont mélangés et broyés puis le mélange est compacté pour former une pastille (cf. § 3.1). Ces pastilles sont traitées thermiquement à des températures variant de 1300 à 1500°C pendant des temps de 5 ou de 50 heures.

Comme pour les silicates de terre rare, quels que soient les conditions de frittage et le matériau étudié, les pastilles présentent une légère perte de masse (de l'ordre de 1 %) lors du frittage due à la désorption des gaz adsorbés en surface (H_2O, CO et CO_2). Plus le temps ou la température de frittage augmente, plus les grains en surface sont bien soudés et ont coalescé (Fig. 4.8).

a/ b/

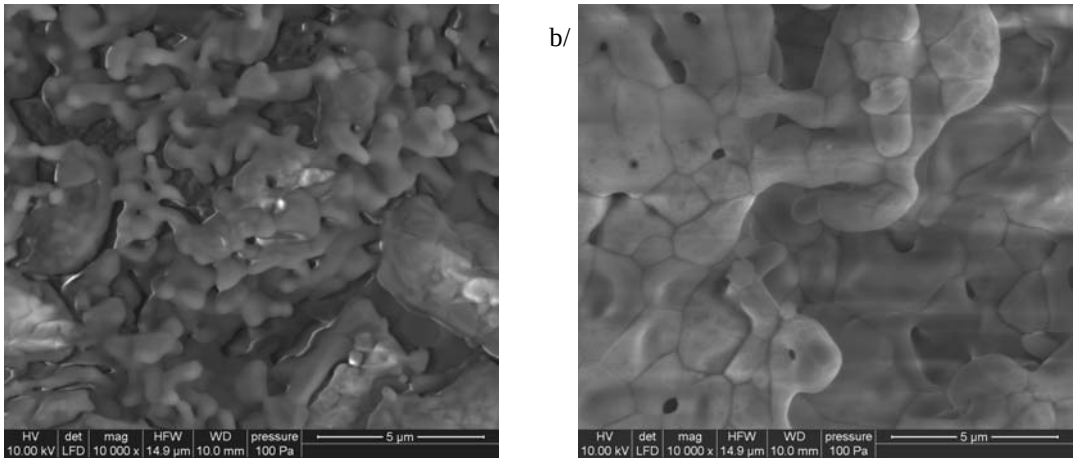


Figure 4.8 : YAG fritté sous air ambiant à a/ 1300°C pendant 50 heures et b/ 1500°C pendant 50 heures.

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin d'identifier leur composition. Les évolutions de composition des différents matériaux sont regroupées dans le tableau 4.4. Il semble que les aluminates d'yttrium soient plus difficiles à former par frittage réactif que les silicates de terre rare. En effet, un frittage à 1500°C pendant 50 heures sous air ambiant ne suffit pas pour élaborer l'aluminate d'yttrium souhaité sans impuretés. De plus, le YAM paraît être plus difficile à former que le YAG : ceci peut s'expliquer par le fait qu'il ne soit stable qu'à partir de 1115°C **[Jin 1995]**.

Par ailleurs, comme les fiches calculées de ces phases sont disponibles, les intensités relatives de chaque pic sont connues, et la proportion de chaque phase a pu être déterminée à l'aide du logiciel EVA **[Eva 2000]**. Un frittage à 1500°C permet d'augmenter considérablement la proportion de l'aluminate souhaité, mais augmenter le temps de frittage ne permet pas d'obtenir davantage de produit.

Enfin, les aluminates d'yttrium ne présentent pas de transformation allotropique entre la température ambiante et 1500°C. L'analyse thermomécanique pourra le confirmer.

Frittage	1300°C 50 h	1400°C 5 h	1400°C 50 h	1500°C 5 h	1500°C 50 h
YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)	$Y_3Al_5O_{12}$ (21 %), $YAlO_3$, $Y_4Al_2O_9$, Y_2O_3, Al_2O_3	$Y_3Al_5O_{12}$ (25 %), $YAlO_3$, $Y_4Al_2O_9$, Y_2O_3, Al_2O_3	$Y_3Al_5O_{12}$ (27 %), $YAlO_3$, $Y_4Al_2O_9$, Y_2O_3, Al_2O_3	$Y_3Al_5O_{12}$ (61 %), $YAlO_3$, $Y_4Al_2O_9$, Y_2O_3, Al_2O_3	$Y_3Al_5O_{12}$ (82 %), $YAlO_3$, $Y_4Al_2O_9$, Y_2O_3, Al_2O_3
YAM ($Y_4Al_2O_9$)	$Y_4Al_2O_9$ (19 %), $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3, $YAlO_3$, Al_2O_3	$Y_4Al_2O_9$ (21 %), $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3, $YAlO_3$, Al_2O_3	$Y_4Al_2O_9$ (22 %), $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3, $YAlO_3$, Al_2O_3	$Y_4Al_2O_9$ (46 %), $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3, $YAlO_3$, Al_2O_3	$Y_4Al_2O_9$ (47 %), $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3, $YAlO_3$
YAP ($YAlO_3$)	-	-	-	-	$YAlO_3$ (40 %), $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3, $Y_4Al_2O_9$, Al_2O_3

Tableau 4.4 : Compositions des aluminates d'yttrium suite à différents frittages réactifs.

Par ailleurs, une atmosphère humide (P_{H2O} = 50 kPa, P_{atm}, v_{gaz} = 5 $cm.s^{-1}$) lors du frittage aide à obtenir des échantillons mieux cristallisés et notamment purs à 1400°C suite à un traitement de 100 heures. Ces échantillons sont alors considérés pour l'analyse thermomécanique.

4.2.2 Compatibilité thermomécanique

Le coefficient de dilatation thermique des aluminates d'yttrium a été déterminé entre 200 et 1300°C sur les matériaux élaborés par frittage réactif à 1400°C pendant 100 heures sous air humide. La figure 4.9 représente la courbe de déformation obtenue en fonction de la température pour le YAG, le YAP et le YAM. Leur coefficient de dilatation thermique est respectivement de $(9,8 \pm 0,1).10^{-6}$ K^{-1}, $(9,6 \pm 0,1).10^{-6}$ K^{-1} et $(8,8 \pm 0,1).10^{-6}$ K^{-1}. Celui-ci est légèrement supérieur à celui de l'oxyde d'yttrium ($(8,7 \pm 0,2).10^{-6}$ K^{-1}) ou celui de l'alumine ($(9,2 \pm 0,1).10^{-6}$ K^{-1}). Plus la quantité d'alumine présente au sein du composé défini est importante, plus le CTE de l'aluminate est grand. Ces valeurs restent supérieures à celles trouvées dans la littérature ($\approx 8.10^{-6}$ K^{-1}) **[Gupta 1971]**.

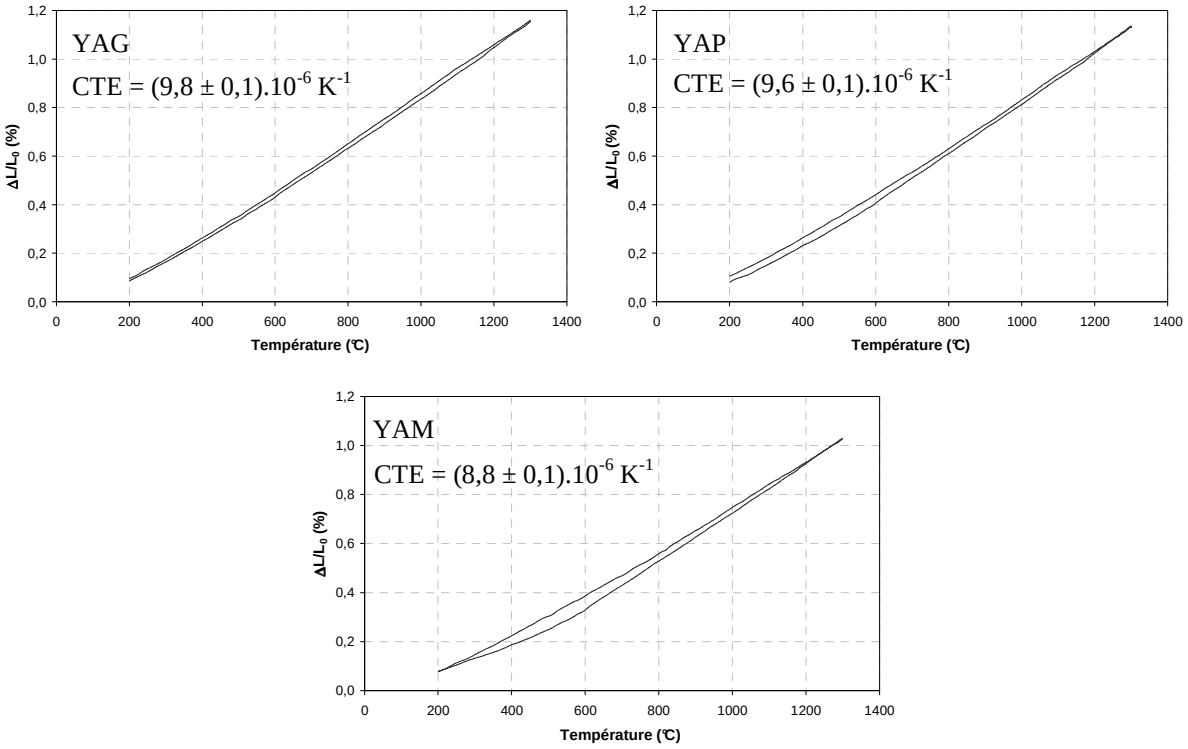


Figure 4.9 : Courbes de dilatation du YAG, YAP et YAM en fonction de la température (obtenues par TMA).

4.2.3 Compatibilité chimique

Comme pour les silicates de terre rare, la compatibilité chimique des aluminates d'yttrium avec SiC a été étudiée. Pour cela, des pastilles de mélange 50 % massique de SiC (soit 93,7 % molaire) et 50 % massique d'aluminate d'yttrium et de mélange de 50 % molaire de SiC (soit 6,3 % massique) et 50 % molaire d'aluminate d'yttrium ont été corrodées à 1400°C pendant 300 heures sous air humide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} =5 $cm.s^{-1}$).

Après corrosion à 1400°C, SiC s'est oxydé sous forme de silice. Les pastilles contenant un mélange de 50 % molaire de SiC n'ont pas fondu et aucune phase liquide n'est formée au sein de la pastille (Fig. 4.10). La pastille est composée de plusieurs phases solides : YAG, Al_2O_3 et γ-$Y_2Si_2O_7$ pour le mélange YAG – SiC et YAG, Y_2SiO_5 et γ-$Y_2Si_2O_7$ pour le mélange YAM – SiC.

a/ b/

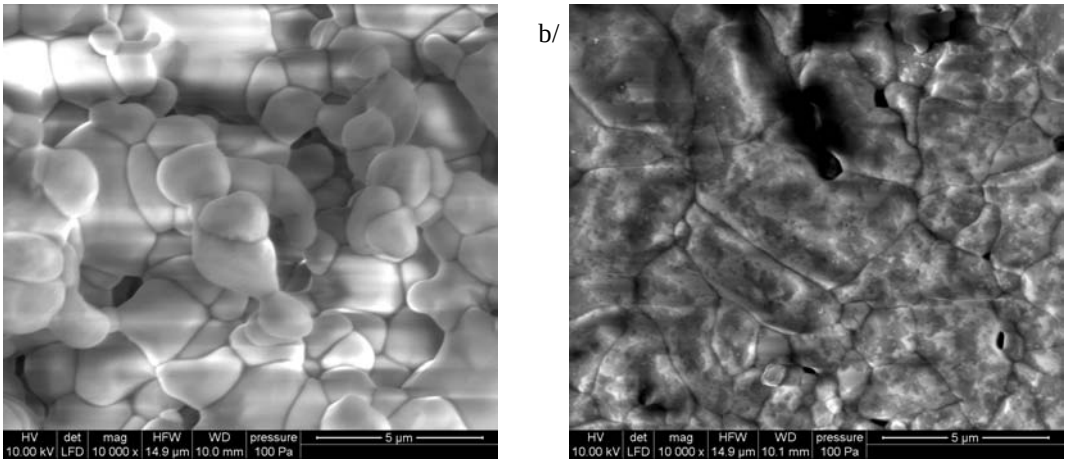


Figure 4.10 : a/ YAG + SiC (50 % molaire) ; b/ YAM + SiC (50 % molaire) suite à un traitement thermique à 1400°C pendant 300 heures sous air humide (50 kPa d'eau à P_{atm}).

En revanche, les pastilles contenant 50 % massique de SiC ont fondu.

Il semblerait alors que la compatibilité chimique des aluminates d'yttrium avec SiO_2 dépend de la proportion de SiO_2. Ceci est contraignant puisque si de la silice se forme à l'interface du dépôt et du substrat, une phase liquide peut être formée et peut endommager le revêtement et le substrat.

Ces résultats sont en accord avec les diagrammes de phases présentés à la figure 4.11. D'après ceux-ci, un eutectique apparaît à 1350°C pour une proportion en SiO_2 de 56 % molaire dans le cas du YAG et de 61 % dans le cas du YAM. Ainsi, la zone de compatibilité chimique des aluminates d'yttrium et du SiC se restreint au cas d'un revêtement très peu perméable à l'oxygène (idéal).

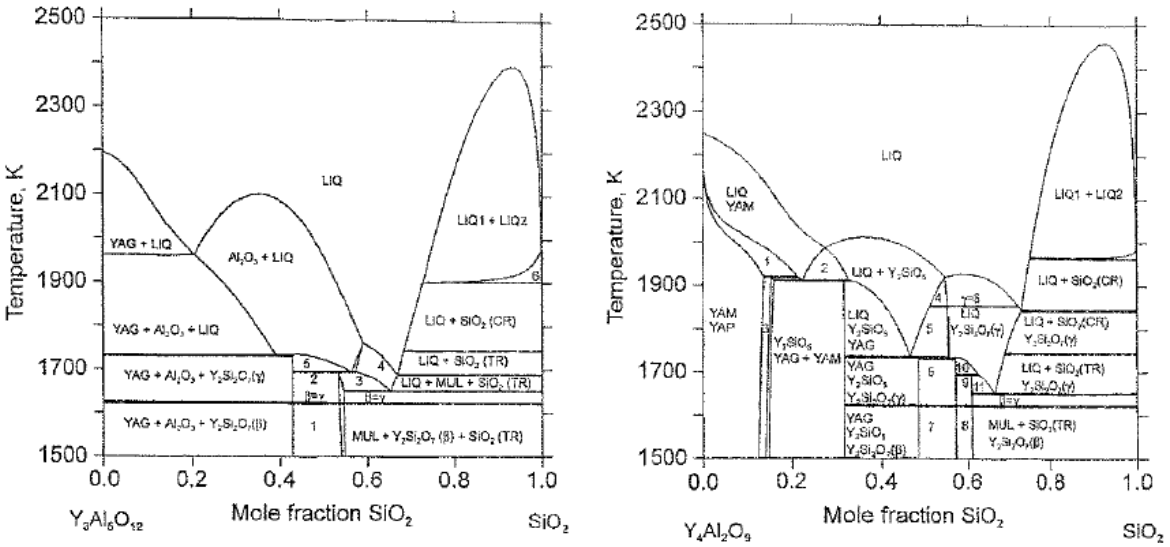


Fig. 8. The phase diagram of the $Y_3Al_5O_{12}$–SiO_2 system. 1: $Al_2O_3 + Y_2Si_2O_7(\beta)$ + MUL, 2: $Al_2O_3 + Y_2Si_2O_7(\gamma)$ + MUL, 3: $Y_2Si_2O_7(\gamma)$ + MUL + LIQ, 4: MUL + LIQ, 5: $Al_2O_3 + Y_2Si_2O_7(\gamma)$ + LIQ, 6: LIQ1 + LIQ2 + SiO_2(CR).

Fig. 10. The phase diagram of the $Y_4Al_2O_9$–SiO_2 system. 1: YAM + YAP + LIQ, 2: YAM + Y_2SiO_5 + LIQ, 3: YAM + YAG + YAP, 4: $Y_2Si_2O_7(\delta) + Y_2SiO_5$ + LIQ, 5: $Y_2Si_2O_7(\gamma) + Y_2SiO_5$ + LIQ, 6: Al_2O_3 + YAG + $Y_2Si_2O_7(\gamma)$, 7: $Al_2O_3 + Y_2Si_2O_7(\beta)$ + YAG, 8: $Al_2O_3 + Y_2Si_2O_7(\beta)$ + MUL, 9: $Al_2O_3 + Y_2Si_2O_7(\gamma)$ + MUL, 10: $Al_2O_3 + Y_2Si_2O_7(\gamma)$ + LIQ, 11: $Y_2Si_2O_7(\gamma)$ + MUL + LIQ.

Figure 4.11 : Diagrammes de phases $Y_3Al_5O_{12}$ - SiO_2 et $Y_4Al_2O_9$ – SiO_2 **[Fabrichnaya 2001]**

Au bilan, les aluminates d'yttrium et donc par analogie de terre rare ne peuvent pas être retenus comme des candidats prometteurs en raison de leur incompatibilité thermomécanique avec le SiC et d'une compatibilité chimique, dépendante de la quantité de silice formée le long de son contact avec SiC et de l'homogénéité du revêtement.

4.3 Les tantalates d'yttrium

4.3.1 Elaboration et stabilité structurale

Le tantalate d'yttrium $TaYO_4$ a été obtenu par frittage réactif en mélangeant dans les proportions stoechiométriques des poudres commerciales d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 (99,9 %, Chempur) et d'oxyde de tantale Ta_2O_5 (99 %, Chempur). Comme précédemment, le mélange de poudres est broyé puis compacté pour élaborer des pastilles. Ces pastilles sont ensuite frittées à différentes températures (entre 1300 et 1500°C) pendant différents temps (5 ou 50 heures) pour étudier le lien entre le degré de cristallisation et les conditions de frittage.

Comme pour les silicates et les aluminates de terre rare, quelles que soient les conditions de frittage, les pastilles présentent une légère perte de masse (de l'ordre de 1 %) due à la désorption des gaz adsorbés en surface (H_2O, CO et CO_2). Plus le temps ou la température de frittage augmente, plus les grains en surface sont bien soudés et ont coalescé (Fig. 4.11).

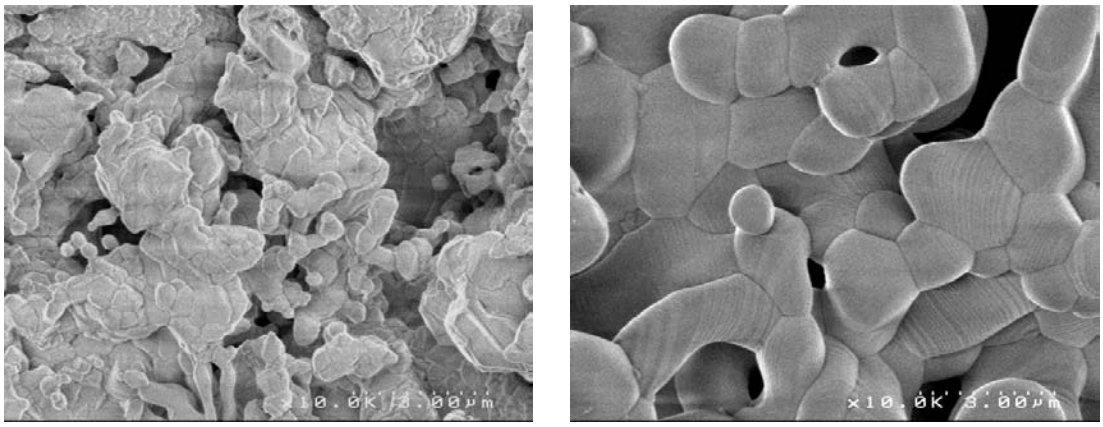


Figure 4.11 : $TaYO_4$ fritté sous air ambiant a/ à 1300°C pendant 50 heures et b/ à 1500°C pendant 5 heures.

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin d'identifier leur composition. Les évolutions de composition des différents matériaux sont regroupées dans le tableau 4.5. $TaYO_4$, de structure fergusonite, est le composé majoritairement formé quelles que soient les conditions de frittage. Il peut être remarqué que pour un frittage à 1400°C pendant 50 h, il apparaît une autre forme cristalline de $TaYO_4$, ici appelée $TaYO_4$-b, dont le paramètre de maille b est deux fois plus petit. Par ailleurs, la formation de $TaYO_4$ se fait par étapes. En fait, des phénomènes cinétiques conduisent à la formation de composés intermédiaires (Fig. 4.12). En premier lieu, se forment à la fois un composé riche en tantale ($RETa_7O_{19}$) et un composé riche en terre rare (RE_3TaO_7). Puis avec l'avancement de la réaction, ils se consomment au profit de $TaYO_4$.

Suite à un frittage à 1400°C pendant 50 heures ou à 1500°C pendant 5 heures sous air ambiant, l'avancement de la réaction de formation des tantalates d'yttrium semble suffisant pour déterminer leur coefficient de dilatation thermique.

Frittage	1300°C 5 h	1300°C 50 h	1400°C 5 h	1400°C 50 h	1500°C 5 h
Phases obtenues	$TaYO_4$: majoritaire YTa_7O_{19} ; Y_3TaO_7 Ta_2O_5 ; Y_2O_3	$TaYO_4$: majoritaire Y_3TaO_7	$TaYO_4$: majoritaire YTa_7O_{19} ; Y_3TaO_7 Ta_2O_5 : traces Y_2O_3 : traces	$TaYO_4$: majoritaire $TaYO_4$-b : peu	$TaYO_4$-b : majoritaire $TaYO_4$: peu

Tableau 4.5 : Phases formées lors des frittages réactifs (Y_2O_3 + Ta_2O_5) sous air ambiant.

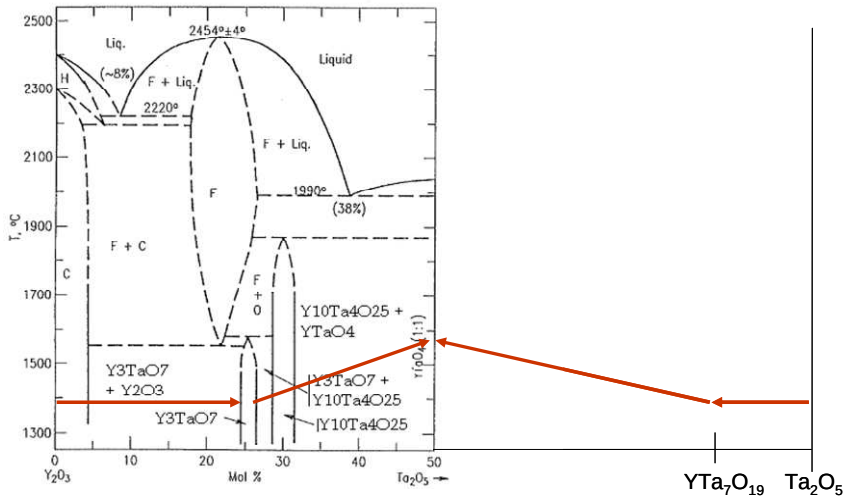


Figure 4.12 : Diagramme de phases Y_2O_3 - Ta_2O_5 et chemins intermédiaires de réaction de formation progressive du composé défini $TaYO_4$ à partir d'un mélange de Ta_2O_5 et Y_2O_3 (→).

4.3.2 Compatibilité thermomécanique

Le coefficient de dilatation thermique de $TaYO_4$ a été déterminé entre 200 et 1300°C sur les matériaux élaborés par frittage réactif à 1400°C pendant 50 heures et à 1500°C pendant 5 heures Respectivement, il est égal à $(9,0 \pm 0,2).10^{-6}$ K^{-1} et $(10,2 \pm 0,2).10^{-6}$ K^{-1}. Celui-ci est légèrement supérieur à celui de l'oxyde d'yttrium ($(8,7 \pm 0,2).10^{-6}$ K^{-1}) et très supérieur à celui de l'oxyde de tantale (3.10^{-6} K^{-1} de 200°C à 500°C et 5.10^{-6} K^{-1} de 500°C à 1300°C). Ces valeurs de CTE semblent être confirmées par la littérature dans la mesure où le CTE de composés isostructuraux (fergusonite) tels que AWO_4 (A : alcalino-terreux) soit compris entre 9.10^{-6} et 10.10^{-6} K^{-1}**[Lacomba-Perales 2009]**.

Ces valeurs de CTE sont cependant très éloignées de celles attendues avec $AlTaO_4$ puisque le CTE aurait dû avoir une valeur proche de 5.10^{-6} K^{-1} **[Raybould 2006]**.

Par ailleurs, les valeurs de CTE mesurées pour le tantalate d'yttrium ne mettent en évidence aucun lien entre les conditions de frittage ou la phase cristalline et le CTE, ni de corrélation de type « loi des mélanges » entre la fraction de Ta_2O_5 et de Y_2O_3.

Comme le tantalate d'yttrium possède un CTE nettement supérieur à celui du SiC, il n'est donc pas compatible thermomécaniquement avec le SiC.

4.3.3 Compatibilité chimique

Comme pour les précédents composés, la compatibilité chimique du tantalate d'yttrium avec SiC a été étudiée. Pour cela, des pastilles de mélange 50 % massique de SiO_2 (soit 84,7 % molaire) et 50 % massique de $TaYO_4$ et de mélange de 50 % molaire de SiO_2 (soit 15,26 % massique) et 50 % molaire de $TaYO_4$ ont été traitées thermiquement à 1400°C pendant 5 heures sous air ambiant.

Après traitement à 1400°C, les pastilles n'ont pas fondu et aucune phase liquide n'est formée au sein de la pastille (Fig. 4.13). La pastille est composée de plusieurs phases solides : Ta_2O_5, RE_2O_3, SiO_2, $TaYO_4$, et $Y_2Si_2O_7$.

Il semblerait alors que ces composés soient compatibles chimiquement avec la silice et certainement avec SiC.

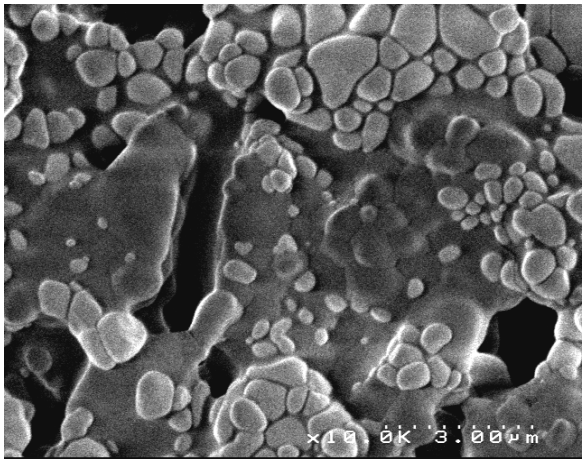


Figure 4.13 : Pastille de $TaYO_4$ + SiO_2 (50 % massique) frittée à 1400°C pendant 5 h observée au MEB.

Cette étude a montré que les tantalates d'yttrium et par analogie les tantalates de terre rare ne sont pas compatibles thermomécaniquement avec le composite SiC/SiC. Ainsi, même s'ils sont compatibles chimiquement avec SiC, ces matériaux ne constituent pas un candidat de choix pour une barrière environnementale pour ce type de composite.

4.4 Bilan des matériaux sélectionnés

L'étude de la stabilité structurale, des compatibilités thermomécanique et chimique avec SiC sur les silicates, les aluminates et les tantalates de terre rare a permis de restreindre le domaine d'études de la thèse aux silicates de terre rare.

En effet, parmi ces matériaux, les aluminates et les tantalates de terre rare ne sont pas compatibles thermomécaniquement avec le composite SiC/SiC, en raison d'un coefficient de dilatation thermique élevé (Fig. 4.14). Les disilicates de terre rare, ils présentent une compatibilité thermomécanique et chimique avec SiC. Le disilicate d'ytterbium présente un plus grand intérêt, puisqu'il est stable structuralement jusqu'à 1500°C au moins, température supérieure à la température d'utilisation. En ce qui concerne les autres terres rares, même si les disilicates correspondant possèdent des transformations de phases, ils peuvent également être retenus puisque (i) la densité des polymorphes est très proche et (ii) la transformation de phases inverse a une cinétique tellement lente que l'état haute température est métastable en dessous de la température de transformation.

Les monosilicates de terre rare peuvent être également des candidats prometteurs, s'il est possible d'élaborer de la poudre sans trace d'oxyde de terre rare.

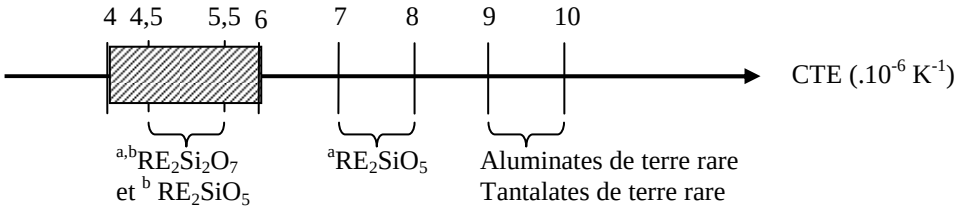


Figure 4.14 : Récapitulatif des coefficients de dilatation thermique des matériaux sélectionnés en fonction des procédés d'élaboration : a : frittage réactif (présence de RE_2O_3 ou d'apatite résiduels pour RE_2SiO_5); b : sol gel.

5 Stabilité des silicates de terre rare sous atmosphère humide

L'étude préliminaire a permis de montrer que les silicates de terre rare possédaient les propriétés requises pour un revêtement. Afin d'évaluer leur capacité à protéger le composite de la corrosion, leur stabilité sous atmosphère gazeuse doit être quantifiée. Pour cela, une étude thermodynamique des équilibres solide - gaz à haute température sous atmosphère corrosive est réalisée et les résultats obtenus sont confrontés à des essais de corrosion.

5.1 Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique répond à trois objectifs principaux :

- identifier la terre rare la plus stable sous atmosphère corrosive ;
- montrer l'intérêt des silicates de terre rare vis-à-vis du composite et des oxydes pris séparément ;
- déterminer le silicate de terre rare le plus stable sous atmosphère oxydante et humide.

5.1.1 La modélisation thermodynamique

L'approche thermodynamique retenue est de type CALPHAD (CALculation PHAse Diagrams). Elle consiste à déterminer l'état d'équilibre d'un système chimique global par minimisation de son enthalpie libre pour une température et une pression fixées.

A cette fin, l'enthalpie libre de formation (ou énergie de Gibbs) de tous les composés définis ou phases pouvant se former à l'équilibre doit être prise en compte. Dans le cas de solutions (solutions solides, liquides), une description analytique de l'enthalpie libre est de plus nécessaire.

5.1.1.1 Enthalpie libre des composés définis

L'enthalpie libre des composés définis est calculée à partir de leur enthalpie standard de formation à 298 K (ΔH_{298}), de leur entropie standard à 298 K (S_{298}) et de leur capacité calorifique C_p (Eq. 5.1) :

$$G = H - TS = \left(\Delta H_{298} + \int_{298}^{T} C_p \, dT \right) - T \left(S_{298} - \int_{298}^{T} \frac{C_p}{T} \, dT \right) \qquad \text{(Eq. 5.1)}$$

Cette enthalpie libre est introduite dans les fichiers de calcul sous la forme intégrée (Eq. 5.2) :

$$\begin{aligned} \delta G(T) = a + b\,T + c\,T\ln T + d\,T^2 + e\,T^3 + f\,T^{-1} + g\,T^4 + h\,T^5 \\ + i\,T^7 + j\,T^{-9} + k\,\ln T + l\,T^{-2} + m\,T^{-3} \end{aligned} \qquad \text{(Eq. 5.2)}$$

5.1.1.2 Description des solutions condensées : modèle en sous-réseaux

Une solution condensée peut être assimilée à un mélange homogène de deux ou plusieurs substances. Ces solutions peuvent être considérées comme la dissolution d'un élément au sein d'un réseau. C'est ainsi que le modèle en sous-réseaux a été défini par Hillert et Staffanson et généralisé par Sundman et Agren **[Hillert 1985, Sundman 1981]**.

Décrire une solution condensée par un modèle en sous-réseaux revient alors à dénombrer les réseaux, les atomes sur chaque réseau et à déterminer les termes d'interaction entre les éléments d'un même réseau.

De façon générale, l'énergie de Gibbs d'une solution condensée est la somme de plusieurs termes : référence, idéal, excès. Le terme de référence de l'énergie de Gibbs est calculé à l'aide de la formule suivante (Eq. 5.3) :

$$G^{ref} = \sum_{rcs} P_{rcs}(Y)^{\circ}G_{rcs} \qquad \text{(Eq. 5.3)}$$

Où $^{\circ}G_{rcs}$ représente l'énergie de Gibbs de la substance de référence (rcs). Toutes les substances de référence sont obtenues en faisant toutes les permutations sur les différents sous-réseaux et en supposant successivement que chaque sous-réseau est entièrement rempli par un seul composant.

P_{rcs} (Y) est le produit correspondant aux fractions de site de la matrice (Y).

$Y = (y_i^{sl})$ matrice des fractions atomiques du composant (i) sur le sous-réseau (sl)

Le terme idéal s'exprime selon l'équation 5.4 :

$$G^{id} = RT\sum_{sl} Ns^{sl} \sum_{i} y_i^{sl} \ln y_i^{sl} \qquad \text{(Eq. 5.4)}$$

Où Ns^{sl} est le nombre de sites sur le sous-réseau (sl)

L'énergie de Gibbs d'excès peut s'écrire (Eq. 5.5)

$$G^{ex} = \sum_{zcs>0}\sum_{rcs} P_{(rcs)(zcs)}(Y) L_{(rcs)(zcs)} \qquad \text{(Eq. 5.5)}$$

Où $P_{(rcs)(zcs)}$(Y) représente le produit correspondant aux fractions de site de la matrice (Y) pour le réseau (rcs)(zcs)

L(rcs)(zcs) est le paramètre d'interaction, qui dépend de la température, de la pression et de la composition. Chaque paramètre d'interaction s'écrit (Eq. 5.6) :

$$^{n}L_{(rcs)(zcs)} = A + BT \qquad \text{(Eq. 5.6)}$$

Où n : ordre de l'interaction

A et B sont des constantes à introduire également dans les fichiers de calcul.

5.1.1.3 Les logiciels utilisés

Deux logiciels ont été utilisés pour réaliser les calculs thermodynamiques : COACH (Computer Aids Chemistry) et Gemini 2 (Gibbs Energy Minimizer).

COACH est une base de données SGTE qui regroupe l'ensemble des propriétés thermochimiques des éléments et des composés : état de référence, chaleur spécifique, enthalpie, entropie, enthalpie libre, etc. COACH permet donc de définir les systèmes multicomposants à la base des calculs thermodynamiques. Le système chimique sélectionné est ensuite exporté sous forme de deux ou trois fichiers (.lat, .sub, et éventuellement .sol) pour être utilisé sous Gemini2.

Le fichier .lat contient les informations de base sur le système telles que le nombre, le nom et la masse des éléments de référence, et le nombre, le nom et l'énergie de Gibbs des solutions). En ce qui concerne le fichier .sub, il contient les données (nom, stoechiométrie, état de référence et énergie de Gibbs) de toutes les substances (composés condensés et gazeux et les substances de référence des phases condensées solutions). Quant au fichier .sol, il contient les données de toutes les phases

solutions condensées (nom, nombre de sous-réseaux, nombre de sites et de variables sur chaque sous-réseau, substance de référence et les paramètres d'interaction).

Gemini2 est un logiciel qui calcule l'état d'équilibre d'un système par minimisation du potentiel thermodynamique du système sous des conditions de pression ou de volume constant. Pour modéliser l'état d'équilibre, les paramètres d'études, à savoir le nombre de moles de phases à l'état initial, la température et la pression doivent être préalablement définis.

5.1.2 Etat de l'art des données thermodynamiques disponibles

Comme la modélisation thermodynamique est basée sur la minimisation du potentiel thermodynamique du système, l'enthalpie libre de chaque phase présente dans le système RE-Si-O-H doit être connue. Une étude bibliographique a donc été menée sur les systèmes envisagés.

Les systèmes RE_2O_3-SiO_2 (où RE = Sc, Y, Dy, Er, Yb) sont peu étudiés au point de vue thermodynamique dans la littérature. Les données trouvées sont :

- l'enthalpie de formation à 298 K du composé Yb_2SiO_5 **[Liang 1999]** : cette donnée est insuffisante pour évaluer le diagramme de phases Yb_2O_3-SiO_2.
- l'ensemble des données thermodynamiques permettant de retracer le diagramme de phases Y_2O_3-SiO_2 **[Fabrichnaya 2001, Mao 2008]**.

Sur ce constat, il a été décidé de mener une étude thermodynamique sur le système Y_2O_3-SiO_2 et d'en extraire des conclusions sur les systèmes RE_2O_3-SiO_2 par analogie avec l'yttrium.

5.1.2.1 Les espèces condensées

Fabrichnaya et Mao ont déterminé l'ensemble des données thermodynamiques permettant de retracer le diagramme de phases Y_2O_3-SiO_2 à partir de données expérimentales **[Fabrichnaya 2001, Mao 2008]**. L'évaluation la plus récente **[Mao 2008]**, qui sera utilisée par la suite, prend en compte la nouvelle évaluation du système Y-O, qui fait référence à présent dans la communauté scientifique **[Djurovic 2007]**. En fait, dans le système Y_2O_3-SiO_2, sont connues les enthalpies libres de formation des deux formes allotropiques de Y_2O_3, des trois polymorphes de SiO_2 (quartz, tridymite et cristobalite), de Y_2SiO_5, des quatre formes de $Y_2Si_2O_7$ (α, β, γ, δ) et du liquide. Seul le liquide est introduit dans le fichier de calcul comme une solution, qui fait intervenir un modèle en sous - réseaux. Cependant, deux composés ne sont pas pris en compte :

- l'apatite, puisque cette phase est supposée se former en présence d'impuretés **[Warshaw 1964, Liddell 1986, Kumar 1992]**. Ceci est en désaccord avec ce travail, puisqu'un frittage réactif à 1300°C sous air d'un mélange de poudres de Y_2O_3 et de SiO_2 conduit à la présence d'apatite dans la pastille, et qu'une forte concentration en eau lors de la corrosion favorise sa formation **[Courcot 2008]**.
- La phase X1 de Y_2SiO_5 a pour l'instant été observée à basse température, mais peu de données expérimentales sont disponibles sur ce composé.

D'autres espèces condensées à base de Y, Si, O ou H ont été considérées, comme Y, Si, H_2O (Liq), H_2O_2 (Liq), YH_2, YH_3, Si_2H_6. Leur enthalpie libre de formation est issue de la base de données COACH.

5.1.2.2 Les espèces gazeuses

En ce qui concerne les espèces gazeuses, il en existe de deux types : les non hydroxydes et les hydroxydes.

Toutes les espèces non hydroxydes ont leur enthalpie libre de formation qui provient de la base de données COACH. Ici, sont considérés : O, O_2, O_3, H, H_2, HO, HO_2, H_2O, H_2O_2, Si, Si_2, Si_3, SiH, SiH_2, SiH_3, SiH_4, Si_2H_6, YO, Y_2O, Y_2O_2, YO_2, SiO, SiO_2, Si_2O_2.

Quant aux espèces hydroxydes gazeuses, elles se forment suite à une réaction entre les oxydes solides et l'eau (Eq. 5.7).

$$\text{Oxyde (s,l)} + H_2O\ (g) \rightarrow \text{Hydroxyde (g) ou Oxy-hydroxyde (g)} \qquad \text{(Eq. 5.7)}$$

Ainsi, les hydroxydes de silicium $Si(OH)_4$ et $SiO(OH)_2$ sont formés par corrosion de la silice (Eqs. 5.8 et 5.9) : leurs paramètres thermodynamiques sont uniquement disponibles dans la base de données de Sandia National Laboratory **[Allendorf 2007]**.

$$SiO_2 + 2\ H_2O \rightarrow Si(OH)_4 \qquad \text{(Eq. 5.8)}$$

$$SiO_2 + H_2O \rightarrow SiO(OH)_2 \qquad \text{(Eq. 5.9)}$$

Par ailleurs, dans les études de corrosion sur les silicates d'yttrium, la volatilisation des composés à base d'yttrium n'a jamais été considérée, puisqu'elle était jugée ne pas se produire. Or il a été mis en évidence une volatilisation de composés hydroxydes à base d'yttrium en plus de ceux à base de silicium lors de la corrosion de pastilles de silicates d'yttrium **[Courcot 2008]**. Comme aucune donnée n'est disponible sur ces espèces, les enthalpies libres de formation des hydroxydes d'yttrium doivent être évaluées.

Au bilan, la stabilité des silicates d'yttrium sous air humide pourra être quantifiée par étude thermodynamique dès lors que l'enthalpie libre de formation des hydroxydes d'yttrium sera évaluée à partir de tests de volatilisation réalisés sur les oxydes de terre rare.

5.1.3 Evaluation des données thermodynamiques manquantes

L'évaluation des données thermodynamiques des hydroxydes de terre rare permettra aussi d'identifier l'oxyde de terre rare le plus stable dans les conditions de corrosion et de classer les stabilités de ces oxydes vis-à-vis de SiO_2.

La condition sinequanone pour évaluer ces données thermodynamiques est de connaître les pressions partielles des différentes espèces gazeuses hydroxydes formées sous air humide.

5.1.3.1 Méthodes pouvant être mises en oeuvre

Les pressions partielles d'espèces gazeuses hydroxydes peuvent être déterminées par trois méthodes : la cellule de Knudsen, la méthode de la transpiration et l'étude des cinétiques de volatilisation de matériaux solides.

La cellule de Knudsen, quand elle est couplée à un spectromètre de masse permet d'identifier les phases gazeuses qui s'évaporent (si elles ne se condensent pas à une température supérieure à 1350°C) et de déterminer leurs pressions partielles pour des températures allant jusque 2350°C **[Heyrman 2005]**. Même si cette expérience paraît intéressante, il faut savoir qu'elle se déroule sous vide et qu'elle tolère peu d'eau ($P_{H2O} < 1$ Pa). Des systèmes ont été optimisés et peuvent alors accepter un gaz réducteur, comme H_2. La réaction entre H_2 et l'oxyde solide doit conduire à la formation d'eau, puis à celle d'hydroxydes. Par conséquent, si les oxydes de terre rare sont analysés dans cette cellule, il semble très difficile de former l'espèce gazeuse hydroxyde, quelle que soit la phase gazeuse utilisée. De plus, il faudrait que l'équilibre hydroxyde gazeux / oxyde solide atteint pour des faibles pressions en eau ne soit pas modifié pour de fortes pressions partielles d'eau. Une solution serait alors d'introduire l'hydroxyde de terre rare $RE(OH)_3$ solide dans la cellule. Seulement, ce composé n'est

pas stable au-dessus de 350°C et se décompose progressivement en REOOH, puis RE_2O_3 **[Shafer 1959]**. Il est donc évident que cette méthode ne permet pas d'obtenir les éléments recherchés.

Quant à la méthode de la transpiration, elle consiste à entraîner une phase gazeuse en équilibre au-dessus d'un solide vers une paroi froide, où le gaz se condense. Le condensat est alors analysé ce qui permet de calculer les pressions partielles des espèces gazeuses. La nature des espèces gazeuses est déterminée en faisant varier la pression partielle en eau. Outre le développement d'un appareil spécifique complexe, l'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que la nature du condensat peut évoluer au cours de la condensation.

Enfin, l'étude des cinétiques de volatilisation sous air humide permet de déduire les pressions partielles par suivi de la perte de masse d'échantillons au cours du temps. La nature de l'espèce hydroxyde est identifiée en faisant varier la pression partielle d'eau lors de l'expérience, grâce à la détermination de l'ordre réactionnel associé à H_2O. Cette méthode a déjà été utilisée pour étudier la volatilisation de l'alumine **[Opila 2007]**. Au laboratoire, deux techniques permettent d'enregistrer la variation de masse au cours du temps :

- l'ATG (analyse thermogravimétrique) pour des pressions partielles en eau inférieures à 20 kPa. Cette limitation constitue un inconvénient puisque cette atmosphère n'est pas représentative des conditions rencontrées dans les chambres de combustion.
- le four de corrosion : son inconvénient réside dans le fait que les masses ne sont mesurées que ponctuellement.

Ainsi, la méthode choisie pour déterminer les pressions partielles des hydroxydes gazeux est l'étude des cinétiques de volatilisation des oxydes de terre rare sous air humide à partir d'expériences réalisées dans le four de corrosion. Les objectifs de cette étude sont (i) de calculer les pressions partielles des espèces gazeuses hydroxydes formées à l'équilibre au-dessus de l'oxyde dans différentes conditions, (ii) d'identifier les espèces gazeuses volatiles et enfin (iii) d'évaluer leurs données thermodynamiques.

5.1.3.2 Présentation de la démarche expérimentale

En présence d'humidité, la volatilisation des oxydes sous forme d'hydroxydes gazeux (Eq. 5.3) entraîne une perte de masse. La démarche expérimentale est fondée sur la mesure de ces pertes de masse dans des conditions corrosives (P_{H2O} = [15 ; 70 kPa], $P_{tot} = P_{atm}$) à haute température (entre 1000 et 1400°C) (Fig. 5.1).

Cependant, dans de telles conditions, le tube du four en alumine vieillit également et ceci conduit à la formation d'hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$. Ces composés volatiles ont tendance à réagir avec les matériaux étudiés pour former des aluminates d'yttrium. Cette interaction se traduit par une augmentation de masse ou par un ralentissement de la perte de masse de l'échantillon. Afin d'éviter cette interaction, trois solutions ont été trouvées : (i) utiliser une pastille par expérience ; (ii) diminuer les durées des essais ; et (iii) utiliser un support en zircone pour éviter le contact avec l'alumine. L'absence de pollution est vérifiée par contrôle par diffraction des rayons X des matériaux corrodés (absence d'aluminate) et par le maintien de l'évolution linéaire sur le temps de l'expérience.

L'échantillon placé dans la zone chaude du four, est posé à plat sur un support en zircone. Cette disposition permet de connaître parfaitement la surface d'échange entre l'échantillon et l'environnement corrosif, puisqu'elle correspond à l'aire de la pastille en contact avec le milieu gazeux (surface extérieure et bords de la pastille). Ici il est considéré que la pastille est en contact parfait avec le support. Quand elle est rapportée à la surface d'échange, la perte de masse mesurée au cours du

temps permet de déduire la constante de volatilisation k_l de l'oxyde. Si la nature des flux à l'intérieur du four de corrosion est identifiée, la pression partielle de l'hydroxyde au-dessus de l'oxyde pourra être calculée.

En faisant varier les paramètres expérimentaux (température, pression partielle en eau), la cinétique de volatilisation ou la nature des espèces gazeuses formées peuvent être déterminées, et donc les paramètres thermodynamiques évalués.

Cependant, cette démarche est valable si les conditions expérimentales permettent d'atteindre l'équilibre thermodynamique et s'il n'existe pas de phénomène limitatif dans le four, comme par exemple le flux d'alimentation en eau et la formation et l'évacuation des hydroxydes. Ces dernières hypothèses ont pu être vérifiées indirectement lors de tests de volatilisation réalisés sur un échantillon étalon, la silice.

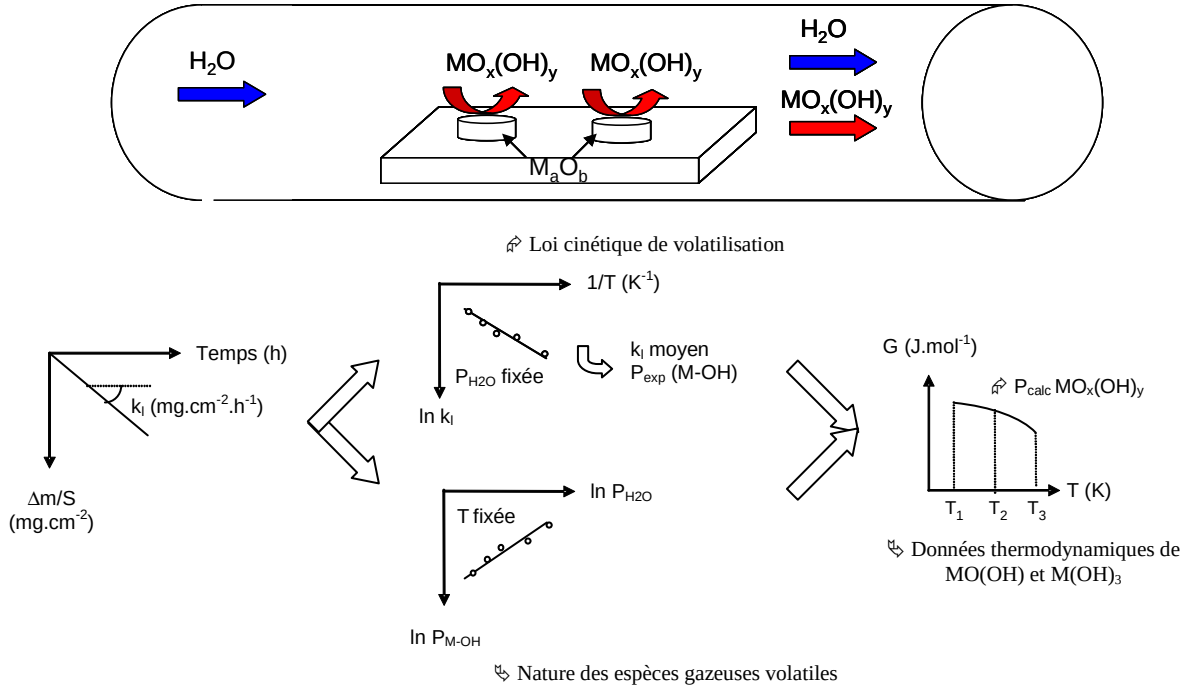


Figure 5.1 : Schéma récapitulatif pour la détermination des paramètres thermodynamiques de $MO_x(OH)_y$

5.1.3.3 Détermination de la nature des flux à l'intérieur du four

La démarche expérimentale présentée ci-dessus montre qu'il est nécessaire de connaître la nature des flux dans le four pour pouvoir calculer les pressions partielles des hydroxydes gazeux formés lors de la volatilisation.

Le nombre de Reynolds, Re, est un paramètre indispensable à considérer en mécanique des fluides. Ce nombre sans dimension caractérise un écoulement et plus particulièrement la nature de son régime (laminaire, turbulent, transitoire, …). Il représente le rapport entre forces d'inertie ($F_{inertie}$) et forces visqueuses ($F_{visqueuse}$) ou encore le rapport du transfert par convection ($T_{convection}$) par le transfert par diffusion ($T_{diffusion}$) de la quantité de mouvement (Eq. 5.10). Ce rapport diminue lorsque la température augmente (cf. évolution de η en fonction de la température).

$$\mathrm{Re} = \frac{F_{inertie}}{F_{visqueuse}} = \frac{T_{convection}}{T_{diffusion}} = \frac{\rho \times V \times L}{\eta} \qquad \text{(Eq. 5.10)}$$

Où ρ *: masse volumique du mélange gazeux (g.cm^{-3})*

V : vitesse du mélange gazeux dans la zone chaude (cm.s^{-1})
L : longueur caractéristique de l'échantillon (cm)
η : viscosité dynamique du mélange gazeux (g.cm^{-1}.s^{-1})

Trois régimes principaux existent :

- Si Re < 1, les forces de viscosité sont prépondérantes et l'accélération convective est négligée. L'écoulement est laminaire. De plus, comme l'inertie est négligeable, l'écoulement du mélange gazeux devient réversible dès l'arrêt du flux. Dans ce cas, les phénomènes diffusifs dominent.
- Si 1 < Re < 2000, les forces d'inertie sont prépondérantes, mais l'écoulement reste laminaire. Cependant, il n'est plus réversible. Dans ce cas, les phénomènes convectifs dominent.
- Si Re > 2000, les forces d'inertie sont si importantes que l'écoulement devient turbulent. Entre les régimes laminaire et turbulent, existe le régime transitoire.

L'annexe 1 regroupe les méthodes de calculs pour la détermination du nombre de Reynolds. Comme le nombre de Reynolds diminue lorsque la température augmente, il a été choisi de le déterminer à 1400°C (température d'essai maximale où le nombre de Reynolds sera minimum). Dans les conditions expérimentales, en considérant que L correspond au diamètre d'une pastille, soit 1 cm, le nombre de Reynolds calculé vaut environ 9 à 1400°C (il est de 10 à 1100°C). Par ailleurs, si la configuration des échantillons dans le four doit être prise en compte, il serait plus correct de considérer l'écoulement sur l'ensemble du support plan des échantillons. La longueur L correspondante devient alors 5 cm et le nombre de Reynolds Re est multiplié par 5. Il est donc de 45 à 1400°C et de 52 à 1100°C. Comme ce dernier est compris entre 1 et 2000, l'écoulement peut être considéré de type laminaire où les flux prédominants sont principalement convectifs.

5.1.3.4 Détermination des pressions partielles des hydroxydes formés

Sachant que les flux dans le four sont principalement convectifs, une relation entre la constante de volatilisation k_l mesurée expérimentalement et la pression partielle de l'hydroxyde gazeux formé peut être déterminée.

Le flux convectif J (en mol.m^{-2}.s^{-1}) traduisant la vitesse d'évacuation des espèces hydroxydes par unité de surface est décrit par l'équation suivante (Eq. 5.11) :

$$J_i = \frac{V.P_{M-OH}}{RT} \qquad \text{(Eq. 5.11)}$$

Où *V : vitesse des gaz à la température considérée (m.s^{-1})*
P_{M-OH}: somme des pressions partielles des différentes espèces hydroxydes (Pa)
R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1})
T : température de l'environnement considéré (K)

En considérant la réaction de formation des hydroxydes (Eq. 5.12) :

$$\frac{1}{a}M_aO_b + \frac{y}{2}H_2O \longrightarrow MO_x(OH)_y \qquad \text{où} \qquad x = \frac{b}{a} - \frac{y}{2} \qquad \text{(Eq. 5.12)}$$

La constante de volatilisation de l'oxyde k_l par unité de surface (g.m^{-2}.s^{-1}) s'écrit (Eq. 5.13) :

$$k_l = J_i \times \frac{1}{a} \times M_{M_aO_b} \qquad \text{(Eq. 5.13)}$$

Où J_i *: flux convectif de l'espèce hydroxyde i (mol.m^{-2}.s^{-1})*
1/a : coefficient stoechiométrique de l'oxyde pour la formation d'une mole d'hydroxyde
M_{MaOb}*: masse molaire de l'oxyde* M_aO_b *(g.mol^{-1})*

En combinant les équations 5.11, 5.13 et 4 de l'annexe 1, la constante de volatilisation k_l peut être exprimée en mg.cm^{-2}.h^{-1} et en fonction de la vitesse des gaz v_{gaz} (en cm.s^{-1}) à la température de mesure des débits (soit 20°C) (Eq. 5.14) :

$$k_l = v_{gaz} \times 3{,}6 \times M_{M_aO_b} \times \frac{1}{a} \times \frac{P_{M-OH}}{R \times T_{amb}} \qquad \text{(Eq. 5.14)}$$

Cette équation servira à calculer la somme des pressions partielles des diverses espèces hydroxydes gazeuses formées à partir de la constante de volatilisation mesurée expérimentalement.

5.1.3.5 Validation des hypothèses de travail par l'étude de la silice

Afin de vérifier (i) que les flux dans le four sont principalement convectifs, (ii) que les conditions expérimentales permettent d'atteindre l'équilibre thermodynamique et (iii) qu'il n'existe aucun phénomène limitatif dans le four comme l'évacuation des espèces gazeuses, une étude de volatilisation sous air humide à haute température a été menée sur la silice. Cette dernière a été choisie puisque les pressions partielles des hydroxydes de silicium en équilibre au-dessus de ce composé peuvent être calculés par modélisation thermodynamique.

Des pastilles de morphologie similaire (rugosité, porosité) aux futurs échantillons sont élaborées par frittage d'une poudre compactée.

Des essais de volatilisation à 1100°C et 1400°C ont été réalisés sur la silice sous une pression partielle d'eau de 50 kPa (P_{tot} = 100 kPa, v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}). Les variations de masse surfacique (variation de la masse rapportée à la surface exposée à l'environnement), présentées à la figure 5.2, sont linéaires : la pente de ces droites correspond à la constante de volatilisation k_l.

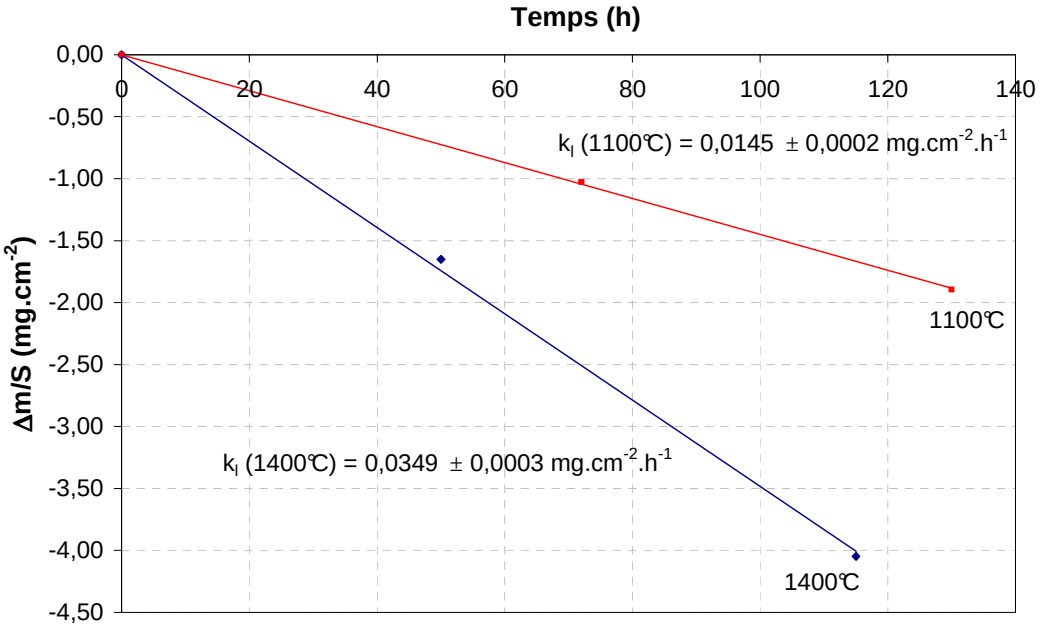


Figure 5.2 : Variations de masse surfacique de la silice sous 50 kPa d'eau (P_{tot} = 100 kPa, v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}).

Plus la température augmente, plus la constante de volatilisation est élevée : ce phénomène de volatilisation est donc un processus activé thermiquement. La détermination des constantes de volatilisation k_l à différentes températures a permis de déterminer l'énergie d'activation de la volatilisation des hydroxydes, grâce à la loi d'Arrhénius (Eq. 5.15).

$$k_l = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \text{(Eq. 5.15)}$$

Où k_l *: constante de volatilisation (mg.cm^{-2}.h^{-1})*
k_0 *: facteur préexponentiel (mg.cm^{-2}.h^{-1})*
E_a *: énergie d'activation (J.mol^{-1})*
R *: constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1})*
T *: température (K)*

Dans le cas de l'expérience, elle est estimée à environ 56 ± 1 kJ.mol^{-1} ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (61 ± 8 kJ.mol^{-1}) **[Hashimoto 1992, Opila 1997]**.

Pour la gamme de températures 1000-1400°C, la pression partielle de $SiO(OH)_2$ étant négligeable, seule l'espèce $Si(OH)_4$ est considérée dans la validation expérimentale. La pression partielle de $Si(OH)_4$ au-dessus de SiO_2 a été calculée à partir des variations de masse expérimentales grâce à l'équation 5.14 (Tab. 5.2).

Température (°C)	k_l expérimental (mg.cm^{-2}.h^{-1})	$P_{Si(OH)_4}$ exp (Pa)	$P_{Si(OH)_4}$ calculée (Pa)	% écart
1100	0,0145 ± 0,0002	0,0326 ± 0,0005	0,0344	9
1400	0,0349 ± 0,0003	0,0784 ± 0,0007	0,0837	10

Tableau 5.2 : Constantes de volatilisation expérimentales à 1100°C et 1400°C et comparaison des pressions partielles de $Si(OH)_4$ calculées et expérimentales (à P_{atm} sous 50 kPa d'eau).

L'écart raisonnable d'environ 10 % sur les valeurs de pressions partielles de $Si(OH)_4$ expérimentale et théorique peut provenir :

- du calcul thermodynamique : une erreur de 1 kJ.mol^{-1} sur la valeur de l'enthalpie libre de $Si(OH)_4$ entraîne un écart de 10 % sur les pressions partielles calculées.
- de l'expérience c'est-à-dire : (i) de l'incertitude de mesure de masse, (ii) d'une légère interaction avec les hydroxydes d'aluminium présents dans le tube du four, (iii) du fait que l'équilibre thermodynamique entre les phases solides et les espèces gazeuses ne soit pas parfaitement atteint ou encore (iv) de l'existence d'une faible contribution de flux diffusifs dans le four. En effet, à k_l donné, plus la contribution d'un flux diffusif augmente, plus la pression partielle des hydroxydes en équilibre à la surface d'un solide sera élevée. Par exemple, dans le cas des expériences, si seul le flux diffusif est limitant, la pression partielle des hydroxydes calculée est 10 fois supérieure à la pression partielle à l'équilibre, ce qui est aberrant. (Les équations permettant de calculer les pressions partielles sont différentes de celles présentées précédemment).

Par conséquent, comme l'erreur est très raisonnable, l'équilibre thermodynamique peut être considéré atteint, ce qui est le paramètre principal influençant l'ensemble des calculs de flux gazeux développés précédemment. La démarche expérimentale considérant que la nature des flux est principalement convective est validée.

5.1.3.6 Volatilisation des oxydes de terre rare

Comme la démarche expérimentale a été validée sur la silice, les essais de quantification de la volatilisation ont été menés sur différents oxydes de terre rare : Y_2O_3, Sc_2O_3, Dy_2O_3, Yb_2O_3, Er_2O_3. Le tableau 5.3 récapitule les objectifs des essais de volatilisation menés en fonction des paramètres expérimentaux variables. Les réactions de volatilisation des oxydes de terre rare en hydroxydes avancées pour l'instant sont les suivantes (Eqs. 5.16 et 5.17) :

$$RE_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\ REO(OH) \qquad \text{(Eq. 5.16)}$$

$$RE_2O_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ RE(OH)_3 \qquad \text{(Eq. 5.17)}$$

Paramètres expérimentaux variables	Paramètres expérimentaux fixés	Echantillons	Objectif des essais de corrosion menés
v_{gaz} [2 ; 10 cm.s^{-1}]	T = 1200°C, P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$	Y_2O_3	Vérifier que le régime de volatilisation est limité par la convection des gaz et que l'équilibre thermodynamique est atteint
T [1000 ; 1400°C]	P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$ v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}	RE_2O_3	Déterminer les cinétiques de volatilisation Evaluer les pressions partielles des espèces gazeuses
P_{H2O} [17 ; 65 kPa] et T = 1000, 1200, 1400°C	$P_{tot} = P_{atm}$ v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}	RE_2O_3	Déterminer la nature des espèces gazeuses à une température donnée

Tableau 5.3 : Objectifs visés en fonction des conditions des tests de corrosion menés.

- Etude de la désorption des poudres

Les oxydes de terre rare étant hygroscopiques, une étude de la désorption de Y_2O_3 a été menée afin de s'assurer que la variation de masse mesurée lors des essais de volatilisation corresponde uniquement à ce phénomène.

Pour cela, des pastilles d'oxyde d'yttrium ont été élaborées et traitées thermiquement à 800°C et 1200°C pendant 10 heures sous air ambiant. A l'issue de ces traitements thermiques, les pastilles ont perdu respectivement 0,1 % et 0,3 % de leur masse. Des analyses thermomécaniques menées sur les échantillons traités thermiquement ont permis d'observer la progression du processus de frittage et de désorption (Fig. 5.3). Le frittage induit une contraction de volume dès 800°C qui est accompagnée d'une perte de masse finale de 0,6 % et 0,3 % à 800°C et 1000°C respectivement. Ce phénomène est attribué à la désorption des poudres. En effet, les mêmes échantillons ont été analysés de nouveau et les courbes de déformation sont similaires à un échantillon traité thermiquement à 1300°C pendant 5 heures (lors du THT, perte de masse de 0,8 %). Par la suite, ces échantillons ne présentent aucune évolution de masse pendant 21 jours (échantillon laissé sur paillasse après traitement thermique et analyse thermomécanique).

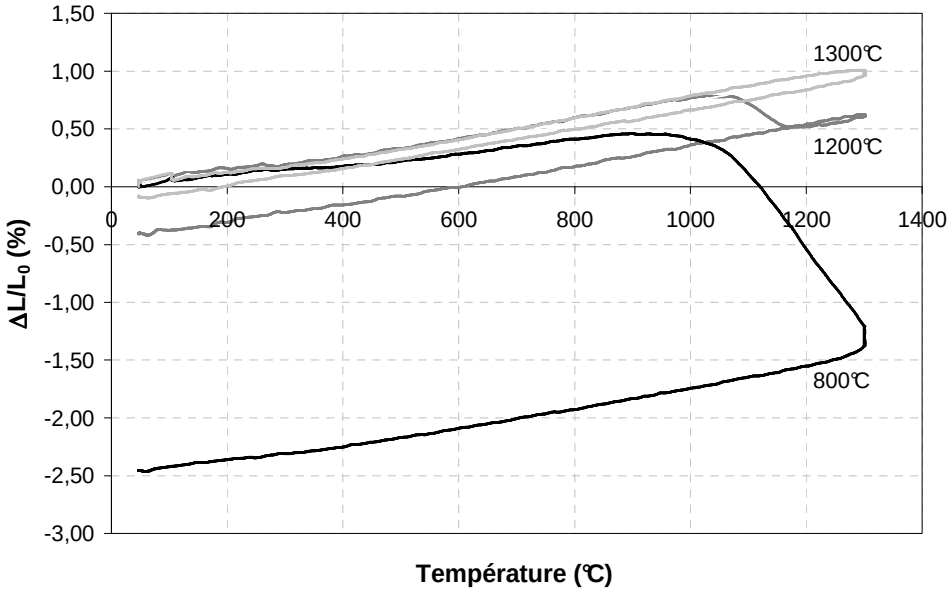


Figure 5.3 : Effet du frittage et de la désorption de Y_2O_3 sur les courbes de dilatation obtenues par TMA (après traitement thermique sous air ambiant à 800°C, 1200°C pendant 10 heures ou 1300°C pendant 5 heures).

Par conséquent, l'étude de volatilisation présentée ci-dessous est menée systématiquement sur des pastilles d'oxyde de terre rare préalablement traitées thermiquement à 1300°C pendant 5 heures sous air ambiant.

- Validation des hypothèses sur l'oxyde d'yttrium

Avant de déterminer les cinétiques et les mécanismes de volatilisation des oxydes de terre rare, il est de même confirmé sur un échantillon inconnu que les flux dans le four étaient principalement de nature convective et que l'équilibre thermodynamique pouvait être considéré comme atteint. Pour cela, des essais de volatilisation ont été réalisés sur l'oxyde d'yttrium en faisant varier la vitesse des gaz dans le four de corrosion. Dans ces conditions, d'après l'équation 5.14, si le régime de volatilisation est contrôlé principalement par la convection des gaz, la constante de volatilisation doit rester proportionnelle à la vitesse des gaz dans le four : une droite passant par l'origine doit être obtenue. En accord avec l'équation 5.14, la pente de celle-ci permet de déduire la pression partielle des espèces volatiles en équilibre au-dessus de l'oxyde.

En faisant varier la vitesse des gaz entre 3 et 12 $cm.s^{-1}$ lors d'essais de corrosion à 1200°C (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$), il a été vérifié que pour des vitesses de gaz dans le four supérieures à 4 $cm.s^{-1}$, les flux sont principalement convectifs et que l'équilibre thermodynamique est atteint (Fig. 5.4). En revanche, pour des vitesses de gaz inférieures à 4 $cm.s^{-1}$, la constante de volatilisation est inférieure à celle prévue par l'équation 5.14. Ceci signifie alors que les espèces formées ne sont pas évacuées, du moins en considérant un flux principalement convectif. Ainsi, dans cette gamme de vitesses, l'équation 5.14 n'est plus valable (Fig. 5.4).

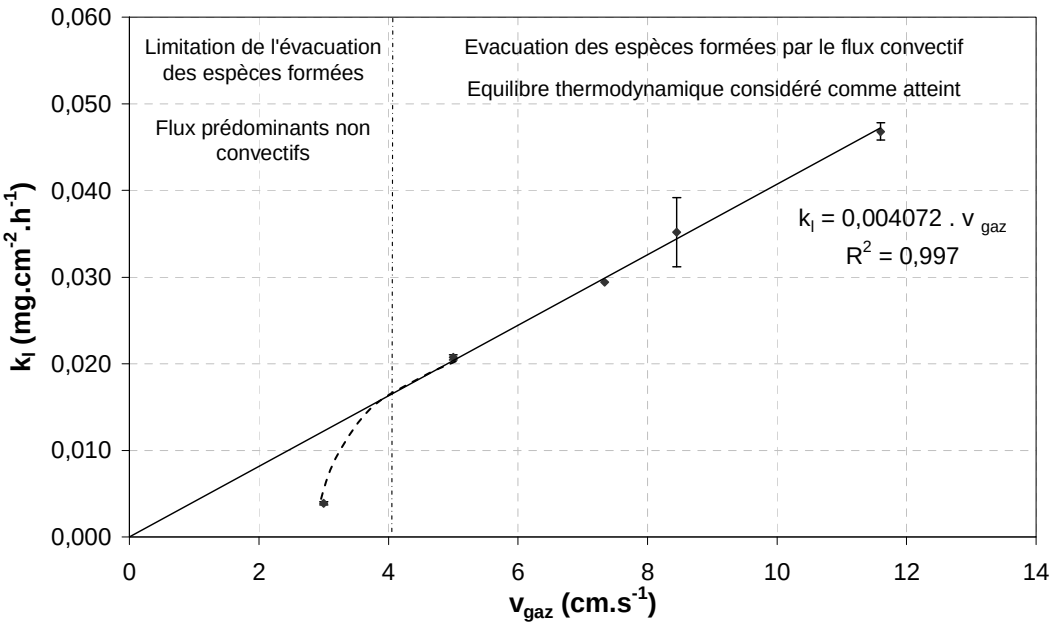


Figure 5.4 : Variation de la constante de volatilisation k_l en fonction de la vitesse des gaz v_{gaz} ($T = 1200°C$, $P_{H2O} = 50$ kPa, $P_{tot} = P_{atm}$).

Par la suite, les essais de corrosion sont réalisés avec une vitesse de gaz constante de 5 cm.s^{-1} ($T = 20°C$) puisque (i) cette condition permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique, (ii) les flux dans le four sont principalement convectifs et (iii) la pollution avec $Al(OH)_3$ est limitée.

- Détermination des cinétiques de volatilisation des oxydes de terre rare

A présent, les cinétiques de volatilisation des oxydes de terre rare sont déterminées en réalisant des essais de volatilisation à différentes températures avec une composition de phase gazeuse constante ($P_{H2O} = 50$ kPa, $P_{tot} = P_{atm}$). La figure 5.5 présente les variations de masse surfacique au cours du temps de corrosion pour Y_2O_3 à différentes températures et pour RE_2O_3 à 1200°C. Quel que soit l'échantillon, une perte de masse linéaire est observée à chaque température. La pente de ces droites correspond à la constante de volatilisation k_l (Tab. 5.4). Celle-ci augmente avec la température. Le phénomène de volatilisation est donc un processus interfacial activé thermiquement.

k_l (mg.cm^{-2}.h^{-1})	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
Y_2O_3	0,0122 ± 0,0003	0,0162 ± 0,0001	0,0208 ± 0,0003	0,051 ± 0,001	0,12 ± 0,01
Sc_2O_3	0,0069 ± 0,0001	0,0105 ± 0,0006	0,0138 ± 0,0001	0,037 ± 0,002	0,074 ± 0,001
Dy_2O_3	0,0112 ± 0,0007	0,019 ± 0,004	0,030 ± 0,002	0,058 ± 0,009	0,15 ± 0,03
Er_2O_3	0,0127 ± 0,0007	0,019 ± 0,001	0,0294 ± 0,0009	0,05 ± 0,02	0,12 ± 0,01
Yb_2O_3	0,0074 ± 0,0002	0,012 ± 0,002	0,0270 ± 0,0004	0,050 ± 0,002	0,11 ± 0,01

Tableau 5.4 : Constante de volatilisation k_l mesurées à différentes températures lors de la volatilisation des oxydes de terre rare sous 50 kPa d'eau à pression atmosphérique ($v_{gaz} = 5$ cm.s^{-1})

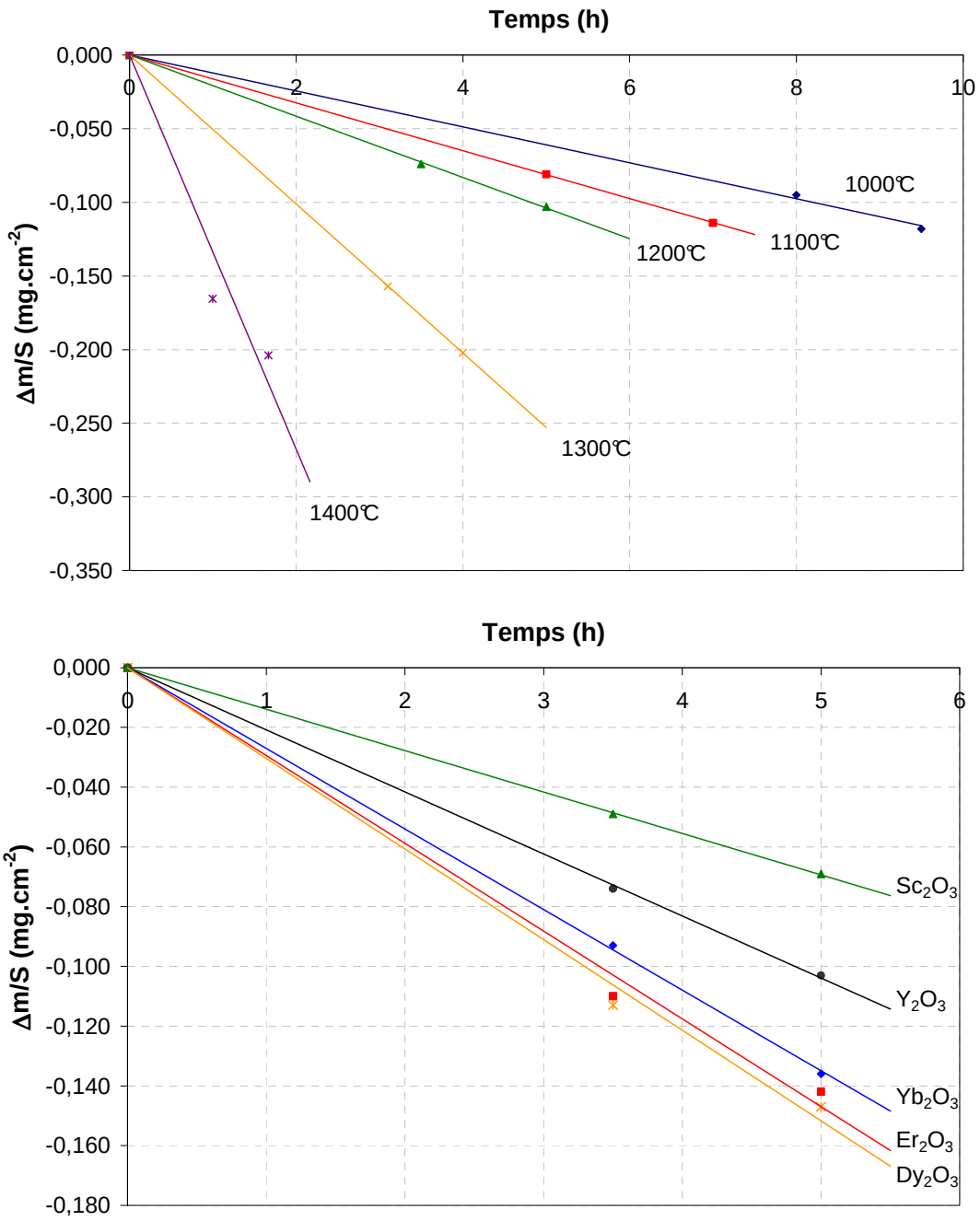


Figure 5.5 : Constantes de volatilisation quantifiées par suivi de la perte de masse de a/ Y_2O_3 à différentes températures et b/ RE_2O_3 à 1200°C (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}).

La figure 5.6 présente les graphes d'Arrhénius obtenus à partir des constantes de volatilisation des oxydes pour des compositions de phase gazeuse constantes (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$). Quel que soit l'oxyde considéré, une rupture de pente apparaît entre 1100 et 1300°C. Cette rupture indique que le mécanisme de volatilisation est modifié. La formation d'espèces gazeuses différentes peut en être à l'origine.

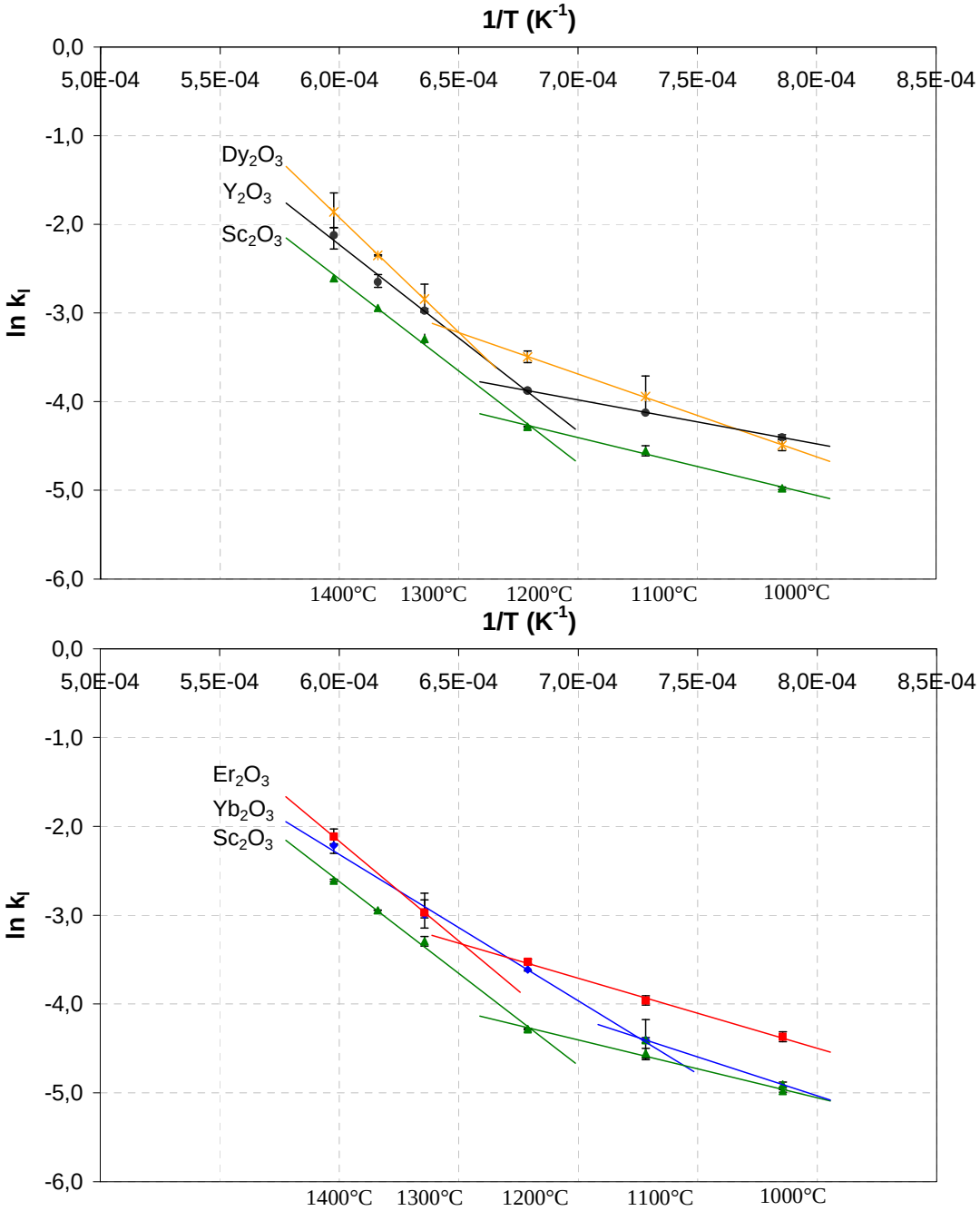


Figure 5.6 : Graphes d'Arrhénius pour les constantes de volatilisation k_l (en mg.cm^{-2}.h^{-1}) de Y_2O_3, Sc_2O_3, Dy_2O_3, Er_2O_3 et Yb_2O_3 sous air humide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}).
(Chaque point expérimental possède une incertitude : si elle n'est pas visible, elle est comprise dans le point).

Grâce aux graphes d'Arrhénius (Fig. 5.6), les cinétiques de volatilisation ont pu être déterminées dans chaque domaine de température. Les valeurs d'énergie d'activation et de terme préexponentiel sont regroupées dans le tableau 5.5. A haute température (> 1100°C au moins suivant

l'oxyde de terre rare), l'énergie d'activation est plus élevée que celle de la silice (61 ± 8 $kJ.mol^{-1}$) **[Hashimoto 1992, Opila 1997]**. A basse température, l'énergie d'activation est proche de celle de la silice. Même si les oxydes considérés appartiennent à la même famille des yttriques **[Adachi 1998]**, il est possible de distinguer les lanthanides (f^n) et les métaux de transition (d^1). En fait, les valeurs d'énergie d'activation et du terme préexponentiel pour Dy_2O_3, Er_2O_3 et Yb_2O_3 semblent dépendre de leur rayon ionique. Plus le rayon ionique du lanthanide est grand, plus E_a et k_0 sont grands. Sc_2O_3 et Y_2O_3 sont deux exceptions à ce comportement pour lesquels il n'y a pas d'influence du rayon ionique : ils présentent des valeurs similaires de E_a et de k_0.

	Y_2O_3	Sc_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3
$r_{ionique}$ (Å)	0,89	0,73	0,91	0,88	0,86
Ea^{BT} ($kJ.mol^{-1}$)	41,1	54,3	77,6	65,5	*72,7*
k_0^{BT} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	0,596	1,180	17,220	6,106	*7,086*
$T_{transition}$ (°C)	≈ 1200	≈ 1200	1265	1240	< 1100
Ea^{HT} ($kJ.mol^{-1}$)	175,0	172,3	214,9	186,8	137,1
k_0^{HT} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	3,27E+04	1,84E+04	7,96E+05	8,20E+04	1,95E+03

Tableau 5.5 : Energies d'activation nécessaires à la volatilisation des oxydes de terre rare (50 kPa d'eau, $P_{tot} = P_{atm}$, $v_{gaz} = 5\ cm.s^{-1}$) et termes préexponentiels intervenant dans la loi d'Arrhénius (BT : basse température (< 1300°C) ; HT : Haute température (> 1100°C)).

- Identification de la nature des espèces gazeuses

L'étude précédente a permis de montrer que la volatilisation des oxydes de terre rare se produit selon deux mécanismes faisant vraisemblablement intervenir deux espèces gazeuses différentes, en accord avec Eqs. 5.16 et 5.17. Afin d'identifier leur nature, des essais de volatilisation ont été menés en faisant varier les pressions partielles d'eau à P_{tot} constante.

En effet, la pression partielle des espèces gazeuses dépend de la pression d'eau introduite dans un rapport lié uniquement à la nature de l'hydroxyde formé (Eq. 5.18). Ainsi, en traçant les graphes ln P(RE-OH) en fonction de ln $P(H_2O)$, des droites dont la pente représente l'ordre partiel réactionnel associé à l'eau dans les réactions de volatilisation, seront obtenues. Par exemple, pour une mole de REOOH formée, 0,5 mole de H_2O sera consommée (Eq. 5.16); tandis que pour une mole de $RE(OH)_3$ formée, 1,5 moles de H_2O seront consommées (Eq. 5.17). Si maintenant la pente est comprise entre 0,5 et 1,5, un mélange d'espèces gazeuses sera présent.

$$K = \frac{P(RE-OH)}{P(H_2O)^n} \quad \Rightarrow \ln P(RE-OH) = \ln K + n \ln P(H_2O) \qquad \text{(Eq. 5.18)}$$

Où n en accord avec le rapport stoechiométrique de consommation de H_2O des Eqs. 5.16 et 5.17.

La pression partielle des hydroxydes gazeux étant proportionnelle à la constante de volatilisation k_l (Eq. 5.14), les mêmes résultats seront obtenus si le graphe ln P(RE-OH) est tracé en fonction de k_l. Ceci est en particulier valable puisque, quelle que soit la nature de l'hydroxyde formé, le rapport stoechiométrique entre l'hydroxyde et l'oxyde solide reste constant dans les réactions chimiques (égal à 2) (Eqs. 5.16 et 5.17). Ici, il sera préféré de travailler avec les pressions partielles car

dans le calcul des pressions partielles, la vitesse des gaz intervient et peut varier autour de la valeur recherchée de 5 $cm.s^{-1}$ (Eq. 5.14).

Les ordres réactionnels associés à H_2O lors de la volatilisation de Y_2O_3 sous forme d'hydroxydes sont obtenus à partir des données expérimentales présentées sur le graphe de la figure 5.7. Le tableau 5.6 regroupe les résultats obtenus pour tous les oxydes de terre rare. Les espèces $RE(OH)_3$ sont principalement présentes à haute température (1400°C), tandis qu'à 1000°C, un mélange d'espèces gazeuses ($REOOH + RE(OH)_3$) est produit. Selon les oxydes, la température de transition de $REOOH + RE(OH)_3$ à $RE(OH)_3$ varie, comme le confirment les ruptures de pente sur les graphes d'Arrhénius obtenus (Fig. 5.6).

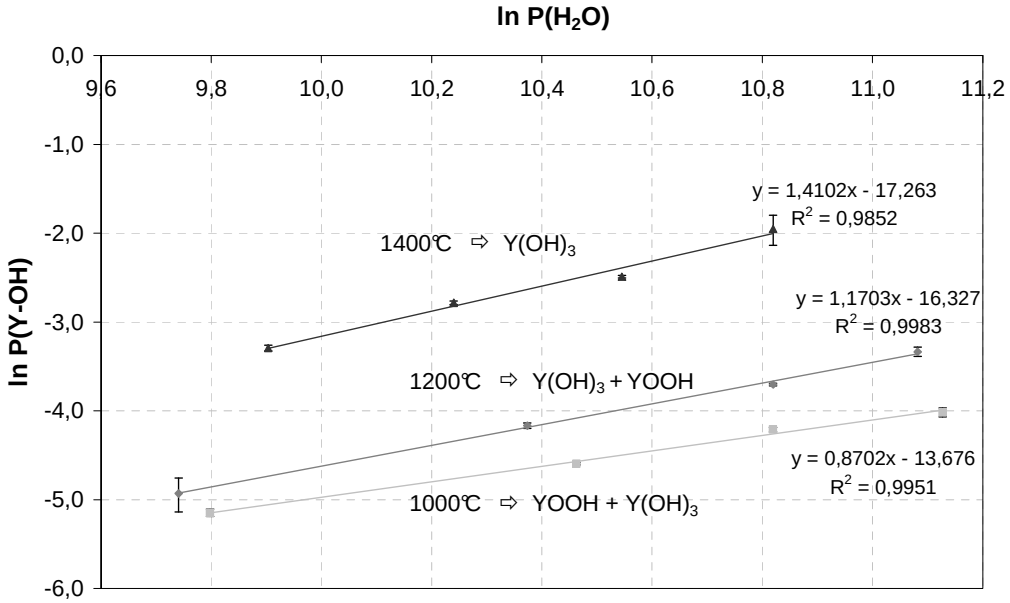


Figure 5.7 : Détermination des ordres partiels réactionnels associés à H_2O afin d'identifier la nature des espèces hydroxydes à l'origine de la volatilisation de Y_2O_3 à haute température ($P_{tot} = P_{atm}$, $v_{gaz} = 5$ $cm.s^{-1}$) (P en Pa).

Pente $P_{RE\text{-}OH} = f(P_{H2O})$ Nature des espèces gazeuses	Y_2O_3	Sc_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3
1000°C	0,87 ± 0,01 $YOOH + Y(OH)_3$	0,86 ± 0,01 $ScOOH + Sc(OH)_3$	0,95 ± 0,10 $DyOOH + Dy(OH)_3$	0,94 ± 0,10 $ErOOH + Er(OH)_3$	1,06 ± 0,15 $Yb(OH)_3 + YbOOH$
1200°C	1,19 ± 0,02 $Y(OH)_3 + YOOH$	0,86 ± 0,10 $ScOOH + Sc(OH)_3$	0,94 ± 0,10 $DyOOH + Dy(OH)_3$	0,97 ± 0,15 $ErOOH + Er(OH)_3$	1,24 ± 0,05 $Yb(OH)_3 + YbOOH$
1400°C	1,46 ± 0,03 $Y(OH)_3$	1,20 ± 0,14 $Sc(OH)_3 + ScOOH$	1,53 ± 0,10 $Dy(OH)_3$	1,32 ± 0,05 $Er(OH)_3 + ErOOH$	1,44 ± 0,04 $Yb(OH)_3$

Tableau 5.6 : Nature des espèces hydroxydes gazeuses majoritaires formées lors de la volatilisation des oxydes de terre rare (Identification à partir des ordres réactionnels associés à H_2O lors du processus de volatilisation).

5.1.3.7 Obtention des données thermodynamiques

Avant d'évaluer les données thermodynamiques des espèces hydroxydes, il est indispensable de connaître les enthalpies libres de formation des oxydes de terre rare et des espèces oxydes gazeuses. Les premières données sont disponibles dans la littérature **[Zinkevich 2007]**. Pour les espèces oxydes gazeuses, seulement celles à base d'yttrium ont été trouvées. Pour les autres terres rares, les données disponibles ne sont valables qu'à partir de 1700°C **[Adachi 1998]**.

La détermination des enthalpies libres de formation des espèces gazeuses à l'aide du logiciel de thermodynamique Gemini2 est basée sur le calcul de leurs pressions partielles. Ces dernières sont obtenues à partir des constantes de volatilisation moyennes issues du graphe d'Arrhénius (Fig. 5.6).

La démarche entreprise pour la détermination des enthalpies libres est basée sur une méthode incrémentale, consistant à imposer une valeur d'enthalpie libre à une température donnée, à calculer la pression partielle des hydroxydes associée à cette enthalpie libre, et à ajuster la valeur de l'enthalpie libre pour trouver une pression partielle en accord avec l'expérience. Cette procédure est répétée à plusieurs températures afin d'en déduire une équation de l'enthalpie libre dépendante de la température.

Dans le cadre de ces expériences, deux domaines de température peuvent être distingués sur les graphes d'Arrhénius (Fig. 5.6) :

- un à haute température où $RE(OH)_3$ est l'espèce gazeuse prédominante ;
- un à plus basse température où un mélange de $RE(OH)_3$ et REOOH est présent.

Grâce à la zone haute température, l'enthalpie libre de formation de $RE(OH)_3$ est déterminée. Même si la grandeur recherchée est l'enthalpie libre de $RE(OH)_3$, la pression partielle de REO_2, espèce majoritaire sous air sec, est prise en compte pour le calcul de $P_{RE(OH)3}$ malgré sa faible proportion (moins de 1 % des espèces gazeuses) (Eq. 5.19).

$$P_{\exp} = P_{RE(OH)_3} + P_{REO_2} \qquad \text{(Eq. 5.19)}$$

(Relation valable quand le rapport stoechiométrique entre l'espèce gazeuse et l'oxyde de terre rare reste identique)

Cette démarche est effectuée pour trois températures (1400°C, 1350°C et 1300°C pour Y_2O_3, Sc_2O_3 et Yb_2O_3 et 1450°C, 1400°C et 1350°C pour Er_2O_3 et Dy_2O_3). Les températures varient puisque le domaine de formation de $RE(OH)_3$ dépend de la nature de la terre rare. De plus, il est indispensable de n'avoir à haute température uniquement l'espèce $RE(OH)_3$ qui se volatilise de RE_2O_3 sous atmosphère oxydante et humide. L'équation de la variation d'enthalpie libre en fonction de la température est déterminée graphiquement par lissage des valeurs de G à différentes températures (Fig. 5.8) (exemple de $Y(OH)_3$). Cette loi n'est pas forcément linéaire : ici un polynôme d'ordre 2 permet d'obtenir une loi de lissage optimale des pressions expérimentales (erreur inférieure à 0,3 %). Par extrapolation de l'enthalpie libre de $RE(OH)_3$ dans le domaine des basses températures, les pressions partielles de $RE(OH)_3$ ont été calculées entre 1000 et 1200°C à l'aide du logiciel Gemini2, et celles de REOOH ont été déduites (Eq. 5.20). Il faut souligner que l'extrapolation faite sera validée avec les résultats finaux sur les vitesses de volatilisation recalculées à partir des pressions partielles théoriques. La même démarche que précédemment est effectuée à 1000°C, 1100°C et 1200°C (voire 1300°C). L'équation de la variation d'enthalpie libre en fonction de la température est de même déterminée graphiquement par lissage des valeurs de G à différentes températures (Fig. 5.8 : exemple de YOOH).

$$P_{\exp} = P_{RE(OH)_3} + P_{REO(OH)} + P_{REO_2} \qquad \text{(Eq. 5.20)}$$

Les enthalpies libres de formation des différentes espèces hydroxydes sont regroupées dans le tableau 5.7.

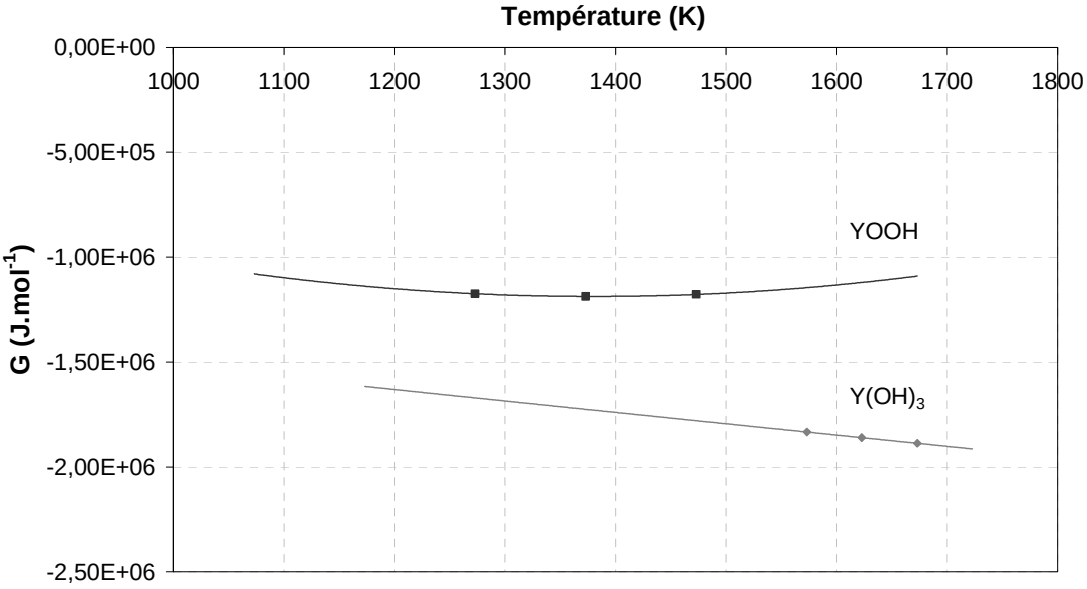


Figure 5.8 : Détermination de l'enthalpie libre de formation de YOOH et de $Y(OH)_3$.

ΔG (J.mol^{-1})	a	b	c	d	e	f
Sc_2O_3	-1,9554720000E+06	7,5148930000E+02	-1,2843000000E+01	-4,2270000000E-03	1,8260000000E+06	-5,2000000000E+07
$Sc(OH)_3$	-9,5941361840E+05	-5,5103840000E+02	-	1,0399999999E-02	-	-
ScOOH	1,2545564653E+06	-3,5206022000E+03	-	1,2857000000E+00	-	-
Dy_2O_3	-1,9023160000E+06	6,7913130000E+02	-1,2259300000E+02	-6,9710000000E-03	5,9000000000E+01	4,0000000000E+07
$Dy(OH)_3$	-2,8540086498E+05	-1,3510733334E+03	-	2,3166666667E-01	-	-
DyOOH	1,4002661958E+05	-1,7510220500E+03	-	5,6767500000E-01	-	-
Er_2O_3	-1,9397140000E+06	6,5265620000E+02	-1,1921600000E+02	-5,8890000000E-03	4,2800000000E+02	2,0000000000E+07
$Er(OH)_3$	-1,1690949084E+06	-3,1073840000E+02	-	-7,9600000000E-02	-	-
ErOOH	3,1089014325E+05	-2,0678435000E+03	-	7,0025000000E-01	-	-
Yb_2O_3	-1,8535110000E+06	7,0275020000E+02	-1,2382100000E+02	-4,5670000000E-03	0,0000000000E+00	5,0000000000E+07
$Yb(OH)_3$	-9,3768945200E+05	-5,6595200000E+02	-	1,1999999999E-02	-	-
YbOOH	-1,2178038039E+06	2,1209860000E+02	-	-1,0910000000E-01	-	-
Y_2O_3	-1,8535110000E+06	7,0275020000E+02	-1,2382100000E+02	-4,5670000000E-03	0,0000000000E+00	5,0000000000E+07
$Y(OH)_3$	-9,3768945200E+05	-5,6595200000E+02	-	1,1999999999E-02	-	-
YOOH	-1,2178038039E+06	2,1209860000E+02	-	-1,0910000000E-01	-	-

Tableau 5.7: Enthalpies libres de formation de RE_2O_3 **[Zinkevich 2007]**, de $RE(OH)_3$ et de REOOH déterminées dans le domaine de températures [1000°C – 1400°C] ($\Delta G = a + b\,T + c\,T\,\ln T + d\,T^2 + e\,T^{-1} + f\,T^{-2}$).

Afin de vérifier l'exactitude des paramètres thermodynamiques évalués et de valider l'extrapolation faite sur l'enthalpie lbre de formation de $RE(OH)_3$, les valeurs des pressions totales des espèces hydroxydes obtenues pour différentes pressions en eau et à différentes températures ont été comparées à celles obtenues à partir des calculs thermodynamiques (Fig. 5.9 : exemple de Y_2O_3). Par ailleurs, il a été vérifié que les pressions partielles d'espèces gazeuses hydroxydes calculées à l'aide de Gemini2 pour différentes pressions partielles d'eau permettent bien de retrouver l'ordre partiel associé à l'eau pour la formation de l'hydroxyde correspondant (soit n = 1,5 pour $RE(OH)_3$ et n = 0,5 pour REOOH) (Fig. 5.10 : exemple de Y_2O_3). Quel que soit l'oxyde de terre rare considéré, un bon accord entre pressions expérimentales et calculées est trouvé, et l'ordre réactionnel à l'eau pour chaque hydroxyde est correct. Ces résultats valident à la fois l'extrapolation effectuée, la méthode utilisée et les données thermodynamiques évaluées.

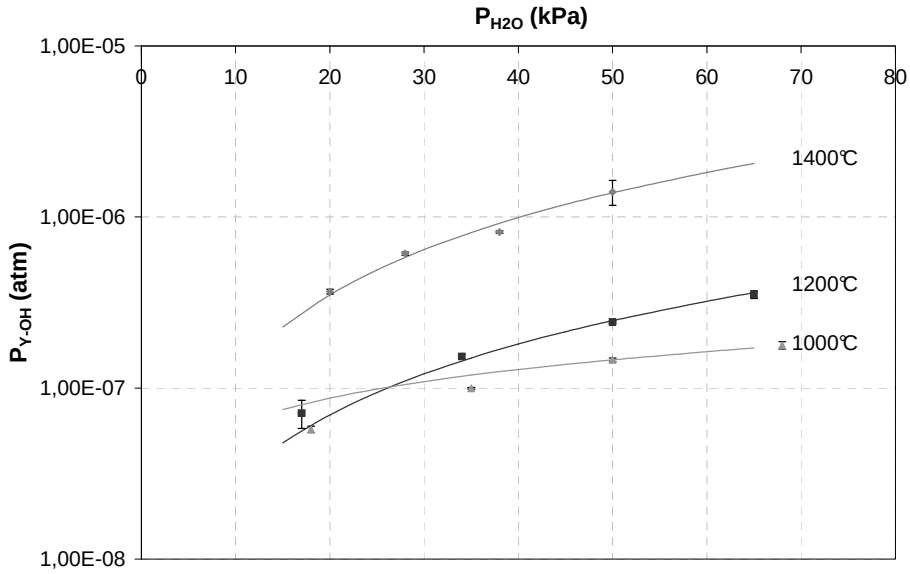


Figure 5.9 : Comparaison des valeurs des pressions partielles de Y-OH obtenues expérimentalement (symboles) ($P_{tot} = P_{atm}$, $v_{gaz} = 5$ cm.s^{-1}) et par calculs thermodynamiques (courbes).

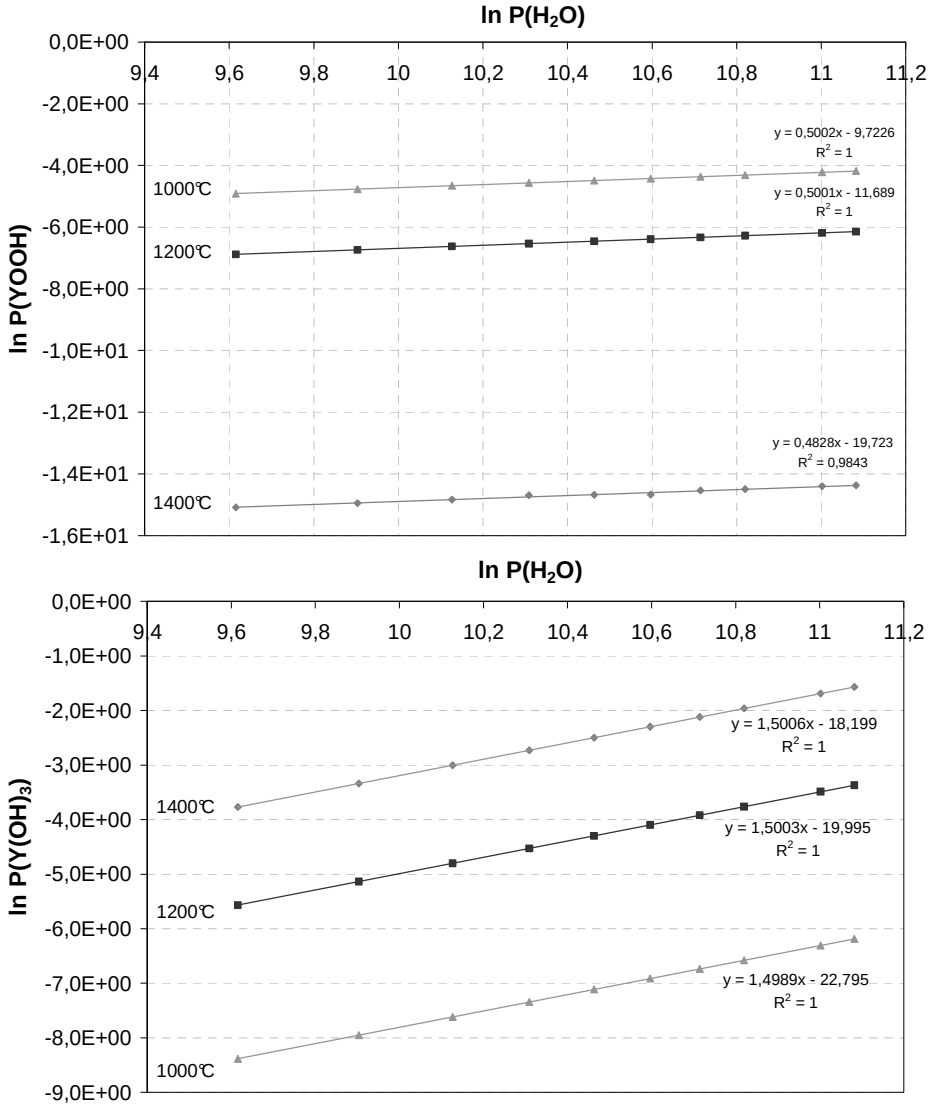


Figure 5.10 : Détermination des ordres partiels réactionnels associés à H_2O par calculs thermodynamiques à l'aide de Gemini2 pour valider les enthalpies libres de formation de YOOH et $Y(OH)_3$ (avec P en Pa).

L'enthalpie libre de formation des hydroxydes de terre rare gazeux a été déterminée à l'aide de mesures expérimentales des constantes de volatilisation sous air humide des oxydes de terre rare. Outre l'objectif initialement visé, cette étude a permis de déterminer les cinétiques de réaction, d'identifier les mécanismes de volatilisation et la nature des espèces gazeuses produites. En fait, la volatilisation des oxydes de terre rare se produit suivant deux mécanismes :

- à basse température (< 1200°C environ), il se forme un mélange d'espèces gazeuses : REOOH et $RE(OH)_3$. La réaction associée possède une faible énergie d'activation (de l'ordre de celle de la silice).
- à haute température (> 1200°C environ), l'espèce $RE(OH)_3$ devient l'espèce majoritaire, au détriment de REOOH. La réaction associée a une énergie d'activation élevée par rapport à la silice.

De plus, une relation entre la nature de la terre rare, l'énergie d'activation et le terme préexponentiel a été mise en évidence. Ainsi, si la terre rare considérée est un lanthanide, l'énergie d'activation nécessaire à la réaction entre l'oxyde et l'eau sera d'autant plus élevée que le rayon ionique est grand. Ce constat est identique pour le terme préexponentiel. Maintenant, si la terre rare est un métal de transition (Sc ou Y), aucune influence du rayon ionique ne sera observée sur l'énergie d'activation et le terme préexponentiel.

5.1.4 Stabilité des oxydes de terre rare sous air humide

Comme les enthalpies libres de formation des hydroxydes de terre rare gazeux ont été déterminées, l'oxyde de terre rare le plus stable sous air humide peut à présent être identifié.

Pour cela, les pressions partielles des hydroxydes de terre rare en équilibre au-dessus des oxydes de terre rare correspondants ont été calculées grâce au logiciel Gemini2, dans le cas d'un mélange d'une mole d'oxyde de terre rare et d'une mole de phase gazeuse simulant de l'air humide de composition Ar / O_2 / H_2O (0,40 / 0,10 / 0,50) sous pression atmosphérique dans un système fermé.

L'évolution des pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre au-dessus des oxydes de terre rare solides (Fig. 5.11) est en accord avec les résultats expérimentaux présentés ci-dessus. En effet, lorsque la température augmente, les pressions partielles de REOOH diminuent au profit de celles de $RE(OH)_3$. A haute température, REOOH devient bien minoritaire par rapport à $RE(OH)_3$. Ces températures de transition sont également en accord avec celles de rupture de pente sur les graphes d'Arrhénius (Fig. 5.6 et Fig. 5.11).

Afin de déterminer l'oxyde de terre rare le plus stable sous atmosphère oxydante et humide, les sommes des pressions partielles de REOOH et de $RE(OH)_3$ à l'équilibre au-dessus de RE_2O_3 ont été comparées pour chaque terre rare (Fig. 5.12). L'oxyde présentant la plus grande stabilité possèdera les pressions partielles les plus faibles. Ainsi, Yb_2O_3 est l'oxyde le plus stable dans les conditions de corrosion à haute température.

Par ailleurs, il peut être remarqué que l'oxyde de terre rare le plus stable n'est pas celui qui possède l'énergie d'activation la plus élevée (qui traduirait la difficulté de former l'espèce gazeuse hydroxyde). Ici, la stabilité du matériau semble être gérée par le terme préexponentiel, qui traduit notamment la probabilité de rencontre entre les molécules. Plus ce terme k_0 est grand, plus la volatilisation est importante. Ici, Yb_2O_3 possède le terme k_0 le plus faible, ce qui lui confère la meilleure stabilité dans les conditions corrosives à haute température. Pour les lanthanides, il peut

également être constaté que plus l'oxyde de terre rare a un rayon ionique petit, plus sa température de fusion est élevée (stabilité thermique élevée) et plus il est stable sous atmosphère corrosive.

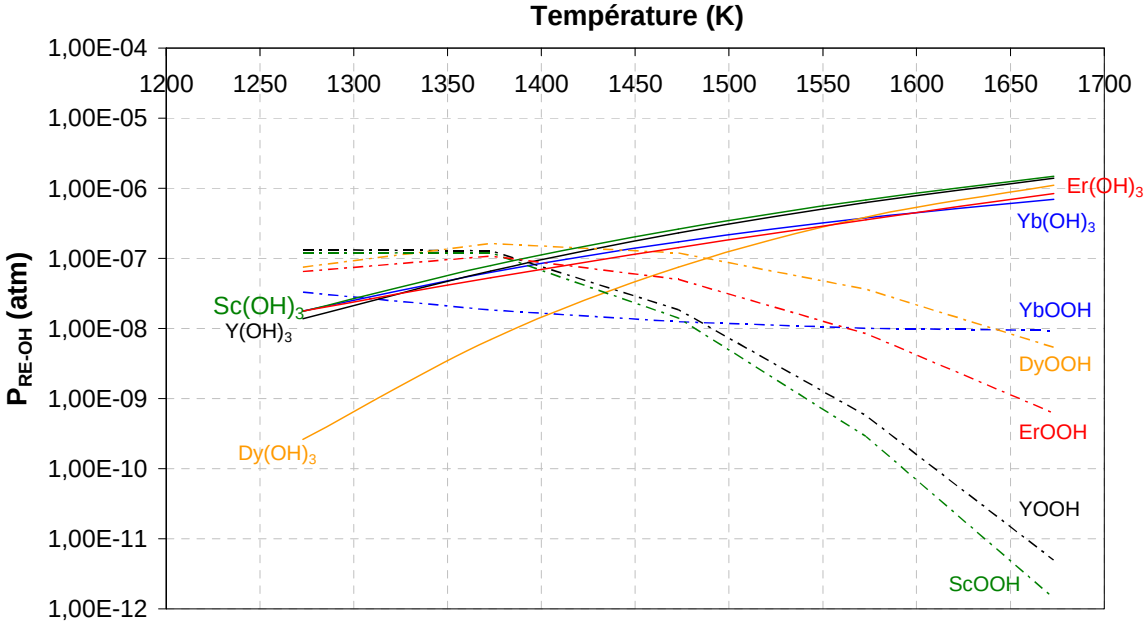


Figure 5.11 : Pressions partielles des hydroxydes de terre rare gazeux en équilibre au-dessus de l'oxyde solide respectif (P_{H2O} = 50 kPa, P_{O2} = 10 kPa, P_{Ar} = 40 kPa).

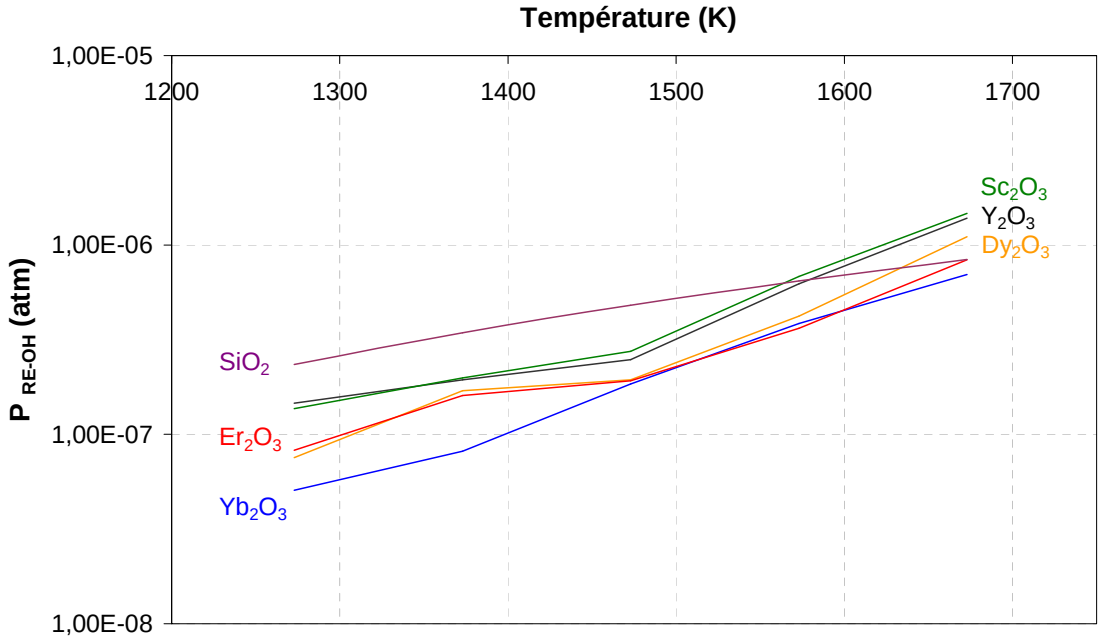


Figure 5.12 : Comparaison des sommes des pressions partielles des différentes espèces hydroxydes à l'équilibre au-dessus de chaque oxyde de terre rare solide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$).

Par la suite, la stabilité des oxydes de terre rare a été comparée à celle de la silice. Pour cela, les pressions partielles des hydroxydes de silicium à l'équilibre au-dessus de la silice ont été calculées à l'aide du logiciel Gemini2 dans les mêmes conditions expérimentales que pour les oxydes de terre rare. La figure 5.12 présente leurs variations en fonction de la température. La silice est moins stable sous air humide que les oxydes de terre rare jusque 1300°C au moins car $Si(OH)_4$ possède des pressions partielles supérieures à la somme de celles de REOOH et $RE(OH)_3$. Au-delà de 1300°C, Y_2O_3, Sc_2O_3 et Dy_2O_3 sont moins stables que la silice sous atmosphère humide. En ce qui concerne

Er_2O_3, sa stabilité sous air humide est comparable à celle de la silice à 1400°C. Quant à Yb_2O_3, en plus d'être l'oxyde de terre rare le plus stable, il l'est également vis-à-vis de la silice. L'oxyde d'ytterbium semble être l'oxyde de terre rare à privilégier dans la suite de l'étude.

5.1.5 Comportement des matériaux de revêtement sous air humide

Les données thermodynamiques des hydroxydes de terre rare étant évaluées, une étude thermodynamique sur le système RE_2O_3-SiO_2 est réalisée. Cette étude vise à (i) déterminer si les silicates de terre rare sont des candidats prometteurs en tant que barrière environnementale et (ii) identifier si les compositions sont à privilégier pour cette application. En d'autres termes, il s'agit de comparer la stabilité thermique de ces matériaux à celle de la silice qui est formée par oxydation du substrat s'il n'était pas revêtu.

Faute de données sur le système Yb_2O_3-SiO_2, qui paraîtrait le plus intéressant au regard de la stabilité de Yb_2O_3 sous air humide, une étude thermodynamique a été réalisée sur le système Y_2O_3-SiO_2. Comme mentionné au paragraphe 5.1.2.1, l'apatite considérée comme métastable dans la gamme de températures étudiées (1000°C - 1400°C) n'est pas prise en compte dans les calculs thermodynamiques.

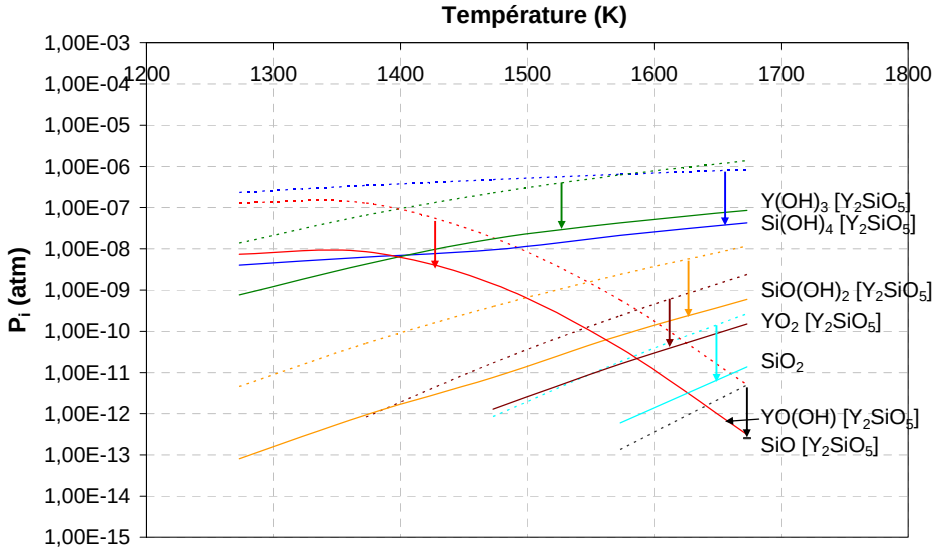
L'influence de la présence de vapeur d'eau sur les différentes phases qui peuvent se former dans le diagramme de phases quasibinaire Y_2O_3-SiO_2 a été étudiée dans le cas d'un mélange d'une mole de phase condensée en présence d'une mole de phase gazeuse simulant de l'air humide de composition Ar / O_2 / H_2O (0,40 / 0,10 / 0,50) sous pression atmosphérique dans un système fermé. Les courbes de la figure 5.13 montrent l'évolution des pressions partielles de $Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$, SiO, SiO_2, $Y(OH)_3$, YOOH et YO_2 en fonction de la température, à l'équilibre au-dessus de Y_2SiO_5, de $Y_2Si_2O_7$ et d'un mélange de ces composés. Les pressions partielles à l'équilibre au-dessus de ces matériaux sont plus faibles que celles au-dessus de SiO_2 et de Y_2O_3. L'abaissement de ces pressions partielles est à relier à une plus grande stabilité de l'oxyde mixte due aux effets des liaisons chimiques.

Par ailleurs, en ce qui concerne Y_2SiO_5 ou $Y_2Si_2O_7$, le rapport des pressions partielles des espèces gazeuses à base d'yttrium et celles à base de silicium correspond au rapport des coefficients stoechiométriques dans le silicate (Eq. 5.21). Ainsi, sous air humide, aucune volatilisation préférentielle n'apparaît entre SiO_2 et Y_2O_3 et le silicate considéré garderait sa composition initiale.

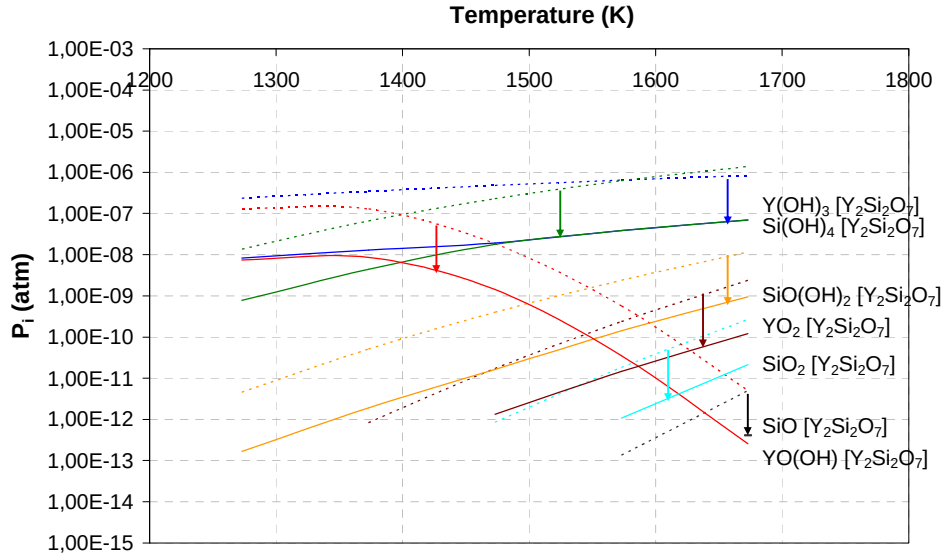
$$\frac{P_{Y(OH)_3} + P_{YOOH}}{P_{Si(OH)_4} + P_{SiO(OH)_2}} = \frac{n_Y}{n_{Si}} \text{ dans le silicate} \qquad \text{(Eq. 5.21)}$$

Dans le cas d'un mélange de silicates, la pression partielle de $Si(OH)_4$ est très supérieure à celle de $Y(OH)_3$ et YOOH. Ainsi, à cause de la volatilisation préférentielle de SiO_2, la quantité de Y_2SiO_5 augmente au dépend de $Y_2Si_2O_7$ ($\Delta n = 10^{-6}$ mol). De plus, les pressions partielles en équilibre au-dessus d'un mélange de silicates sont légèrement supérieures à celles en équilibre au-dessus des silicates purs. Par conséquent, les silicates d'yttrium (Y_2SiO_5 ou $Y_2Si_2O_7$) sont des candidats de choix pour les barrières environnementales, puisque (i) ils se volatilisent moins que la silice, espèce formée par oxydation du composite et (ii) les pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre au-dessus de ces matériaux sont plus faibles que celles au-dessus d'un mélange de silicates ou d'un silicate et d'un oxyde pur (SiO_2 ou Y_2O_3) (autres phases pouvant se former dans le diagramme de phases Y_2O_3-SiO_2 (cf. annexe 5).

a/



b/



c/

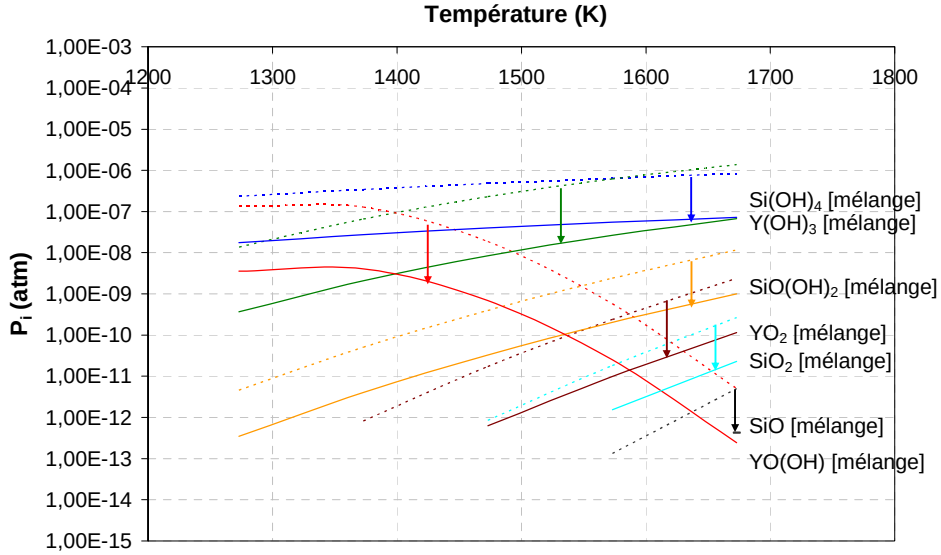


Figure 5.13 : Stabilité thermochimique établie à partir d'une approche thermodynamique de a/ Y_2SiO_5, b/ $Y_2Si_2O_7$ et c/ Y_2SiO_5 + $Y_2Si_2O_7$ sous air humide (P_{Ar} = 40 kPa, P_{O2} = 10 kPa et P_{H2O} = 50 kPa) (P_i calculées avec Gemini 2).

La stabilité des matériaux de revêtement est aussi quantifiée en déterminant la vitesse de récession. Cette vitesse de récession qui prend en compte la masse volumique du matériau (Eq. 5.22) permet de comparer les épaisseurs volatilisées des matériaux de revêtement entre elles pour un environnement donné, même si les matériaux ont des masses molaires très différentes. Celle-ci est déterminée à partir des valeurs de pressions partielles à l'équilibre calculées par le logiciel Gemini2 (Eqs. 5.22 à 5.26). Les valeurs obtenues pour Y_2SiO_5 et $Y_2Si_2O_7$ à des températures comprises entre 1000 et 1400°C sont regroupées dans le tableau 5.8. Y_2SiO_5 et $Y_2Si_2O_7$ ont des vitesses de récession comparables sous atmosphère oxydante et humide à hautes températures. Leur stabilité thermochimique est équivalente et est 7,5 fois plus élevée que celle de la silice à 1400°C.

$$k_r = 10^4 \frac{k_l}{\rho} \qquad \text{(Eq. 5.22)}$$

Où ρ *: masse volumique du matériau* $(g.cm^{-3})$
k_r *: vitesse de récession* $(nm.h^{-1})$
k_l *: constante de volatilisation* $(mg.cm^{-2}.h^{-1})$

Si Y_2SiO_5 est considéré, sa réaction de volatilisation sous air humide dans le domaine haute température est (Eq. 5.23) :

$$Y_2SiO_5 + 5\ H_2O \rightarrow 2\ Y(OH)_3 + Si(OH)_4 \qquad \text{(Eq. 5.23)}$$

Sa constante de volatilisation k_l s'écrira (Eq. 5.24) :

$$k_l = v_{gaz} \times 3{,}6 \times M_{Y_2SiO_5} \times \frac{1}{R \times T_{amb}} \times P_{Si(OH)_4} \qquad n_{Y_2Si_2O_7} = n_{Si(OH)_4} \qquad \text{(Eq. 5.24)}$$

La volatilisation sous air humide de $Y_2Si_2O_7$ dans le domaine haute température est (Eq. 5.25):

$$Y_2Si_2O_7 + 7\ H_2O \rightarrow 2\ Y(OH)_3 + 2\ Si(OH)_4 \qquad \text{(Eq. 5.25)}$$

Sa constante de volatilisation k_l s'écrira (Eq. 5.26)

$$k_l = v_{gaz} \times 3{,}6 \times M_{Y_2Si_2O_7} \times \frac{1}{R \times T_{amb}} \times \left(\frac{P_{Si(OH)_4}}{2} \right) \qquad n_{Y_2Si_2O_7} = \frac{n_{Si(OH)_4}}{2} \qquad \text{(Eq. 5.26)}$$

Température	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
k_l (Y_2SiO_5) ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	0,00086	0,00135	0,00200	0,00450	0,00915
k_r (Y_2SiO_5) ($nm.h^{-1}$)	2,0	3,0	4,5	10,1	20,5
k_l ($Y_2Si_2O_7$) ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	0,00106	0,00166	0,00245	0,00488	0,00892
k_r ($Y_2Si_2O_7$) ($nm.h^{-1}$)	2,6	4,1	6,0	12,0	21,9
k_r (SiO_2) ($nm.h^{-1}$)	42,5	62,5	87,4	117,2	151,9

Tableau 5.7 : Constantes de volatilisation k_l et vitesses de récession k_r de Y_2SiO_5 et de $Y_2Si_2O_7$ à différentes températures (sous 50 kPa d'eau, P_{atm}, v_{gaz} = 5 $cm.s^{-1}$).

Ces résultats confirment l'intérêt des silicates d'yttrium et par analogie des silicates de terre rare en tant que barrière environnementale (en accord avec la stabilité relative des autres oxydes de terre rare). En raison de la stabilité des oxydes d'ytterbium sous air humide, les silicates d'ytterbium possèderaient une stabilité accrue sous air humide par rapport aux silicates d'yttrium. Cette hypothèse reste à confirmer par des essais de corrosion menés sur les silicates de terre rare.

5.2 Confrontation expérience – thermodynamique

Des essais de corrosion sur les matériaux de revêtement sous forme de pastilles ont été réalisés entre 1200 et 1400°C sous atmosphère oxydante et humide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$). Deux objectifs sont visés :

- Vérifier si les estimations des stabilités par calculs thermodynamiques sont corrects. Pour cela, ces résultats sont confrontés à ceux des essais de corrosion sur les silicates d'yttrium.
- Déterminer si les silicates d'ytterbium sont les silicates les plus stables sous atmosphère humide. Des essais seront menés sur les silicates d'ytterbium, mais aussi sur les autres silicates de terre rare (Sc, Dy, Er).

5.2.1 Cas des silicates d'yttrium

Afin de vérifier les quantités de phase gazeuse évaluées par les calculs thermodynamiques, des essais de corrosion sur les silicates d'yttrium ont été effectués entre 1200 et 1400°C sous une pression partielle d'eau de 50 kPa à P_{atm} et pour une vitesse de gaz v_{gaz} égale à 5 $cm.s^{-1}$ en suivant la méthodologie précédemment développée (§ 5.1.3.2). Les échantillons considérés ont été élaborés suivant les protocoles décrits au paragraphe 4.1.1. Afin de déterminer l'influence de la pureté, du degré de cristallisation ou du mode d'élaboration sur la résistance à la corrosion, ces tests ont été menés sur :

- Y_2SiO_5 synthétisé par voie sol gel (calcination à 1200°C pendant 10 heures puis frittage à 1500°C pendant 5 heures), puisqu'aucun résidu de Y_2O_3 n'est présent.
- Y_2SiO_5 élaboré par mélange de poudres de Y_2O_3 et SiO_2 et fritté à 1500°C pendant 50 heures ou à 1500°C, 1400°C ou 1300°C pendant 5 heures : dans ce cas, Y_2SiO_5 est plus ou moins pur (résidus de Y_2O_3 et/ou autres phases) ou cristallisé.
- $Y_2Si_2O_7$ élaboré par mélange de poudres de Y_2O_3 et SiO_2 et fritté à 1500°C pendant 50 heures ou à 1500°C, 1400°C ou 1300°C pendant 5 heures : dans ce cas, $Y_2Si_2O_7$ est plus ou moins pur (résidus de Y_2O_3 et/ou autres phases) ou cristallisé.

Les pertes de masse enregistrées lors de la corrosion sont linéaires ; la pente de ces droites correspond à la constante de volatilisation k_l. Cette valeur permet de calculer la vitesse de récession des silicates d'yttrium lors de la corrosion sous une pression partielle d'eau de 50 kPa à haute température (Eq. 5.22). Les valeurs de vitesses de récession enregistrées pour Y_2SiO_5 et $Y_2Si_2O_7$ lors de leur corrosion à 1200, 1300 et 1400°C sont comparées aux valeurs théoriques (calculées à l'aide de Gemini2, Tab. 5.7) et à celles de Y_2O_3 et de SiO_2 (Tab. 5.8 et 5.9).

Les vitesses de récession de Y_2SiO_5 synthétisé par frittage réactif montrent que le degré de cristallisation ou la pureté influent légèrement sur la résistance à la corrosion (Tab. 5.8). En effet, des échantillons frittés à 1300, 1400 ou 1500°C pendant 5 heures présentent des vitesses de récession assez similaires, tandis qu'un échantillon fritté à 1500°C pendant 50 heures aura une stabilité thermochimique accrue sous air humide (k_r faible). Si maintenant deux voies d'élaboration sont

comparées (sol-gel et frittage réactif), l'échantillon synthétisé par voie sol gel présente une stabilité accrue par rapport à celui élaboré par frittage réactif (pour un même traitement thermique de 1500°C, 5 h). Ceci montre l'intérêt d'élaborer des échantillons par voie sol gel étant donné que les échantillons présentent à la fois une résistance à la corrosion améliorée et un CTE plus faible. Peut-être est-ce à relier au fait que durant l'élaboration, il existe un mélange plus intime des atomes ce qui entraînerait un meilleur degré de cristallisation à traitement thermique identique, associé à une plus grande pureté. Par ailleurs, quels que soient le degré de pureté ou le mode d'élaboration, tous les échantillons présentent une stabilité sous air humide plus importante que l'oxyde d'yttrium et que la silice. Ainsi, même si les échantillons ne sont pas purs, ils présentent un intérêt à être utilisés en tant que barrière environnementale.

Echantillon \ Corrosion		1200°C	1300°C	1400°C
Y_2SiO_5 Frittage réactif	1300°C 5 h	16,1 ± 0,4	58,3 ± 0,5	121 ± 5
	1400°C 5 h	16 ± 2	45,6 ± 0,2	99 ± 5
	1500°C 5 h	16 ± 3	42,2 ± 0,2	90 ± 5
	1500°C 50 h	9,9 ± 0,7	25 ± 1	50 ± 7
Y_2SiO_5 Sol gel		5 ± 1	22 ± 1	65 ± 10
Y_2SiO_5 théorique (Gemini2)		4,5	10,1	20,5
Y_2O_3 théorique (Gemini2)		41,2	103,8	230,5
SiO_2 (Gemini2)		87,4	117,2	151,9

Tableau 5.8 : Vitesses de récession ($nm.h^{-1}$) mesurées sur Y_2SiO_5 synthétisé par frittage réactif et par voie sol sgel lors de sa volatilisation sous air humide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} =5 $cm.s^{-1}$) à 1200, 1300 et 1400°C.

En ce qui concerne $Y_2Si_2O_7$ (Tab. 5.9), ses vitesses de récession diminuent quand la température de frittage réactif augmente. Le degré de cristallisation ou la pureté influent donc sur la résistance à la corrosion. Contrairement à Y_2SiO_5, $Y_2Si_2O_7$ présente un intérêt vis-à-vis de l'application uniquement quand il est bien cristallisé et que peu d'impuretés sont présentes au sein de l'échantillon. En effet, un traitement thermique à 1500°C pendant 5 heures est indispensable pour obtenir une résistance à la corrosion au moins similaire à la silice à 1400°C.

Echantillon \ Corrosion		1200°C	1300°C	1400°C
$Y_2Si_2O_7$ Frittage réactif	1300°C 5 h	41 ± 3	113 ± 5	267 ± 15
	1400°C 5 h	25,0 ± 0,5	81 ± 3	199 ± 8
	1500°C 5 h	15 ± 2	55 ± 3	137 ± 10
	1500°C 50 h	7,7 ± 0,3	22,8 ± 0,8	42,6 ± 0,3
$Y_2Si_2O_7$ théorique (Gemini2)		6,0	12,0	21,9
Y_2O_3 théorique (Gemini2)		41,2	103,8	230,5
SiO_2 (Gemini2)		87,4	117,2	151,9

Tableau 5.9 : Vitesses de récession ($nm.h^{-1}$) mesurées sur $Y_2Si_2O_7$ synthétisé par frittage réactif et par voie sol gel lors de sa volatilisation sous air humide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} =5 $cm.s^{-1}$) à 1200, 1300 et 1400°C.

Quel que soit le silicate étudié, la vitesse de récession expérimentale du composé le plus pur (traité à 1500°C pendant 50 heures) correspond au maximum au double de celle calculée par la thermodynamique. Cet écart s'explique par le fait que les échantillons ne sont pas parfaits, ils peuvent présenter des impuretés (Y_2O_3, apatite). Par ailleurs, même si les pressions partielles à l'équilibre sont doublées par rapport à la théorie, elles restent extrêmement faibles (1.10^{-7} atm théoriquement contre 2.10^{-7} atm environ expérimentalement). La confiance sur les pressions partielles théoriques est liée à la somme des incertitudes des paramètres thermodynamiques introduits pour chaque espèce considérée ($Si(OH)_4$, YOOH, $Y(OH)_3$) : une erreur de 1 $kJ.mol^{-1}$ sur une des enthalpies libres entraîne parfois plus de 10 % d'erreur sur la pression partielle de l'espèce gazeuse associée. Par ailleurs, dans l'expérience, toutes les incertitudes de mesure s'additionnent et entraînent alors un écart notable sur les valeurs. De plus, la thermodynamique renseigne sur la nature de l'équilibre mais ne précise aucunement le mécanisme de la réaction pouvant se produire. Il se peut qu'un intermédiaire réactionnel soit formé par hydratation partielle du composé. Ainsi l'effet de la force des liaisons chimiques sur la stabilité du composé peut se retrouver abaissé et une augmentation des pressions partielles à l'équilibre par rapport à celles prédites par la thermodynamique peut être induite. Globalement, la thermodynamique a permis de dégager des tendances, qui tendent à être confirmées par l'expérience.

5.2.2 Cas des silicates d'ytterbium

L'étude de la stabilité des oxydes de terre rare a permis de montrer que l'oxyde d'ytterbium était le plus stable sous atmosphère oxydante et humide. Ainsi, ceci laisse penser que les silicates d'ytterbium seraient les candidats les plus résistants à la corrosion à haute température et que le comportement des silicates d'ytterbium sous air humide mérite d'être étudié.

Afin de pouvoir comparer les silicates d'yttrium et d'ytterbium, les matériaux étudiés ont été élaborés de la même façon et ont été traités thermiquement dans les mêmes conditions :

- Yb_2SiO_5 synthétisé par voie sol gel (calcination à 1200°C pendant 10 heures puis frittage à 1500°C pendant 5 heures), puisque cette phase est pure (aucun résidu de Yb_2O_3 n'est détecté par DRX).
- Yb_2SiO_5 élaboré par mélange de poudres de Yb_2O_3 et SiO_2 et fritté à 1500°C pendant 50 heures ou à 1500°C, 1400°C ou 1300°C pendant 5 heures : dans ce cas, Yb_2SiO_5 est plus ou moins pur (résidus de Yb_2O_3 et/ou autres phases) ou cristallisé.
- $Yb_2Si_2O_7$ élaboré par mélange de poudres de Yb_2O_3 et SiO_2 et fritté à 1500°C pendant 50 heures ou à 1500°C, 1400°C ou 1300°C pendant 5 heures : dans ce cas, $Yb_2Si_2O_7$ est plus ou moins pur (résidus de Yb_2O_3 et/ou autres phases) ou cristallisé.

Les valeurs de vitesses de récession enregistrées pour Yb_2SiO_5 et $Yb_2Si_2O_7$ lors de leur corrosion sous une pression partielle d'eau de 50 kPa à 1200, 1300 et 1400°C sont comparées à celles de Yb_2O_3 et de SiO_2 (Tab. 5.10 et 5.11).

En ce qui concerne le monosilicate d'ytterbium (Fig. 5.15), les constantes de volatilisation de Yb_2SiO_5 synthétisé par frittage réactif montrent que le degré de cristallisation ou la pureté influent sur la résistance à la corrosion. Plus la température ou le temps de traitement thermique est important, plus le matériau est stable sous atmosphère oxydante et humide. Un échantillon synthétisé à 1500°C pendant 50 heures possède la meilleure résistance à la corrosion. De plus, le mode d'élaboration a ici peu d'influence sur la résistance à la corrosion. En effet, un échantillon synthétisé par voie sol-gel ou

par frittage réactif présente la même stabilité sous air humide. Quels que soient le degré de pureté (résidus de Yb_2O_3 toujours présents, en accord avec la valeur du CTE (§ 4.1.3)) ou le mode d'élaboration, tous les échantillons présentent une stabilité sous air humide au moins aussi importante que l'oxyde d'ytterbium ou que la silice. Ainsi, même si les échantillons ne sont pas purs, ils présentent un intérêt à être utilisés en tant que barrière environnementale.

Echantillon \ Corrosion		1200°C	1300°C	1400°C
Yb_2SiO_5 Frittage réactif	1300°C 5 h	16 ± 1	52,7 ± 0,2	153 ± 3
	1400°C 5 h	12 ± 2	33 ± 2	89 ± 10
	1500°C 5 h	5,3 ± 0,3	26 ± 5	73 ± 5
	1500°C 50 h	4,0 ± 0,2	15,0 ± 0,3	36 ± 5
Yb_2SiO_5 Sol gel		6,0 ± 0,2	23 ± 3	75 ± 2
Yb_2SiO_5 théorique (Gemini2)		< 4,5	< 10	< 20,5
Yb_2O_3 théorique (Gemini2)		29,2	61,1	110,6
SiO_2 (Gemini2)		87,4	117,2	151,9

Tableau 5.10 : Vitesses de récession ($nm.h^{-1}$) mesurées sur Yb_2SiO_5 synthétisé par frittage réactif et par voie sol gel lors de sa volatilisation sous air humide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} =5 $cm.s^{-1}$) à 1200, 1300 et 1400°C.

Quant à $Yb_2Si_2O_7$ (Tab. 5.11), les vitesses de récession diminuent lorsque la température ou le temps de frittage augmente. Plus le composé est pur et bien cristallisé, plus la résistance à la corrosion est améliorée. Le degré de cristallisation ou la pureté influent alors sur la résistance à la corrosion du matériau. Comme $Y_2Si_2O_7$, l'intérêt d'utiliser $Yb_2Si_2O_7$ apparaît quand il est suffisamment pur et cristallisé : un traitement thermique à 1400°C pendant 5 heures est indispensable pour obtenir une résistance à la corrosion améliorée par rapport à la silice.

Echantillon \ Corrosion		1200°C	1300°C	1400°C
$Yb_2Si_2O_7$ Frittage réactif	1300°C 5 h	19 ± 1	62,5 ± 0,6	171 ± 3
	1400°C 5 h	10,9 ± 0,3	39 ± 6	113 ± 10
	1500°C 5 h	4,6 ± 0,3	22 ± 1	55 ± 3
	1500°C 50 h	2,9 ± 0,2	12,7 ± 0,7	39 ± 3
$Yb_2Si_2O_7$ théorique supposé		< 6	< 12	< 22
Yb_2O_3 théorique (Gemini2)		29,2	61,1	110,6
SiO_2 (Gemini2)		87,4	117,2	151,9

Tableau 5.11 : Vitesses de récession ($nm.h^{-1}$) mesurées sur $Yb_2Si_2O_7$ synthétisé par frittage réactif et par voie sol gel lors de sa volatilisation sous air humide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} =5 $cm.s^{-1}$) à 1200, 1300 et 1400°C.

Quel que soit le silicate considéré, il peut être remarqué que l'échantillon fritté à 1500°C pendant 50 heures présente une stabilité comparable à celle prévue par la thermodynamique pour les silicates d'yttrium purs. Si les vitesses de récession des silicates d'ytterbium sont doublées par rapport à celles prévues par la thermodynamique (cf. silicates d'yttrium), les silicates d'ytterbium seraient expérimentalement plus stables que les silicates d'yttrium. D'ailleurs, si les vitesses de récession des

silicates d'yttrium et d'ytterbium sont comparées pour les trois conditions de corrosion, il peut être remarqué que les silicates d'ytterbium possèdent des vitesses de récession nettement inférieures à celle des silicates d'yttrium. Ceci montre alors l'intérêt d'utiliser les silicates d'ytterbium dans les barrières environnementales.

	ρ ($g.cm^{-3}$)	k_r ($nm.h^{-1}$) à 1200°C	k_r ($nm.h^{-1}$) à 1300°C	k_r ($nm.h^{-1}$) à 1400°C
Y_2SiO_5	4,45	9,9 ± 0,7	25 ± 1	50 ± 7
Yb_2SiO_5	7,28	4,0 ± 0,2	15,0 ± 0,3	36 ± 5
$Y_2Si_2O_7$	4,08	7,7 ± 0,3	22,8 ± 0,8	42,6 ± 0,3
$Yb_2Si_2O_7$	6,14	2,9 ± 0,2	12,7 ± 0,7	39 ± 3

Tableau 5.12 : Comparaison des vitesses de récession mesurées sur les silicates d'yttrium et d'ytterbium synthétisés par frittage réactif à 1500°C pendant 50 heures lors de leur corrosion sous air humide à 1200°C, 1300°C et 1400°C (50 kPa d'eau, P_{atm}, v_{gaz} =5 $cm.s^{-1}$).

5.2.3 Comparaison des différents silicates de terre rare

Il a été montré que les silicates d'ytterbium étaient plus stables que les silicates d'yttrium. Afin de savoir si le classement des stabilités des oxydes de terre rare se retrouve également au niveau des silicates de terre rare, différents silicates de terre rare ont été corrodés. Pour cela, les monosilicates et disilicates d'yttrium, d'ytterbium, de dysprosium, de scandium et d'erbium ont été élaborés par frittage réactif à 1500°C pendant 50 heures (condition la plus stable sous atmosphère oxydante et humide). Ensuite, leurs vitesses de récession, k_r, sous air humide (v_{gaz} = 5 $cm.s^{-1}$, 50 kPa d'eau, P_{atm}) ont été mesurées à 1200°C, puis comparées (Tab. 5.13).

k_r à 1200°C ($nm.h^{-1}$)	RE_2O_3	RE_2SiO_5	$RE_2Si_2O_7$
Sc	36,5	24 ± 2	6,8 ± 0,5
Y	41,2	9,9 ± 0,7	7,7 ± 0,3
Dy	32,9	10,2 ± 0,2	5 ± 2
Er	31,5	5,6 ± 0,8	4,0 ± 0,8
Yb	29,2	4,0 ± 0,2	2,9 ± 0,2

Tableau 5.13 : Comparaison des vitesses de récession des oxydes de terre rare et des différents silicates de terre rare (pour des surfaces idéales non fissurées) (50 kPa d'eau, P_{atm}, v_{gaz} =5 $cm.s^{-1}$) (pour information, dans les mêmes conditions, k_r (SiO_2) = 87,4 $nm.h^{-1}$).

La stabilité des silicates de terre rare est considérablement améliorée par rapport aux oxydes de terre rare, à l'exception de la composition Sc_2SiO_5, qui contient en réalité un mélange de Sc_2O_3, de Sc_2SiO_5 et de $Sc_2Si_2O_7$. Ainsi il est logique que sa vitesse de récession soit relativement proche de celle de l'oxyde de scandium (cf. analogie avec yttrium : annexe 5). Les vitesses de récession des différents silicates de terre rare semblent varier dans le même sens que celle des oxydes de terre rare. Ceci confirme bien que les silicates d'ytterbium sont les plus stables sous atmosphère oxydante et

humide. Ainsi, ces résultats sont en accord avec ceux de Cinibulk qui prétend que plus le rayon ionique de la terre rare est petit, plus le silicate de terre rare est résistant à la corrosion **[Cinibulk 1992]**. Par ailleurs, bien que la thermodynamique prévoit que les monosilicates soient un peu plus stables sous air humide que les disilicates, le contraire est observé expérimentalement pour toutes les terres rares considérées. Ceci peut être attribué au fait que les disilicates possèdent une plus grande pureté et/ou que des mécanismes chimiques d'adsorption/réaction (tels que la formation d'intermédiaires partiellement hydrolysés à l'état solide) pourraient intervenir et influencer les vitesses de récession des monosilicates de terre rare.

5.3 Bilan des travaux

Cette partie du mémoire a regroupé l'ensemble des résultats permettant de conclure sur la stabilité des silicates de terre rare sous atmosphère oxydante et humide (P_{H2O} = 50 kPa, P_{atm}).

Tout d'abord, des essais de volatilisation ont été menés sur les oxydes de terre rare afin (i) d'évaluer les enthalpies libres de formation des hydroxydes de terre rare gazeux susceptibles de se volatiliser des silicates de terre rare, et (ii) de déterminer l'oxyde de terre rare le plus stable dans les conditions corrosives. Il en ressort que l'oxyde d'ytterbium est le plus résistant à la corrosion à hautes températures.

Connaissant les enthalpies libres de formation des hydroxydes de terre rare gazeux, une étude thermodynamique a permis de modéliser le comportement des silicates d'yttrium en présence d'une atmosphère oxydante et humide. Le calcul des pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre au-dessus des différentes phases solides pouvant se former dans le système Y_2O_3-SiO_2 a permis de conclure que les silicates d'yttrium étaient des candidats prometteurs en tant que barrières environnementales.

Afin de vérifier les calculs thermodynamiques, des essais de corrosion (P_{H2O} = 50 kPa, P_{atm}, v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}) ont été menés à 1200, 1300 et 1400°C sur les silicates de terre rare. La résistance à la corrosion des silicates de terre rare dépend de la pureté ou du degré de cristallisation de l'échantillon. Un matériau fritté à 1500°C pendant 50 heures possède la meilleure résistance à la corrosion. Les vitesses de récession mesurées expérimentalement sur les silicates d'yttrium frittés à 1500°C pendant 50 heures correspondent au maximum au double de celles prévues par la thermodynamique. Au regard de la pureté du matériau, des incertitudes de calcul et de mesures, les résultats expérimentaux et les calculs thermodynamiques sont en accord. Par ailleurs, ces essais ont permis de montrer que la stabilité des oxydes de terre rare se retrouve au niveau des silicates de terre rare. Ainsi, les silicates d'ytterbium sont des matériaux à privilégier dans les barrières environnementales.

Par ailleurs, cette étude a conduit à la rédaction de trois projets de publications, qui sont présentées en annexes 3, 4 et 5. Ce travail a pu être présenté au cours de trois congrès internationaux (ICC2, Vérone, 29 Juin – 4 Juillet 2008, PACRIM 8, Vancouver, 31 Mai – 5 Juin 2009, Eurocorr 2009, Nice, 6 – 11 Septembre 2009).

6 Application sur les matériaux composites

Les silicates de terre rare présentent des propriétés en adéquation avec celles nécessaires dans les barrières environnementales. Afin de démontrer réellement leur potentiel à l'échelle des matériaux réels, deux dépôts de silicates d'yttrium ont été réalisés (i) EBC 1 : $Y_2Si_2O_7$ et (ii) EBC 2 : 90 % molaire de $Y_2Si_2O_7$ – 10 % molaire de Y_2SiO_5 sur des composites SiC/SiC (éprouvettes de 20 x 20 x 3,5 mm). Ces compositions riches en $Y_2Si_2O_7$ ont été choisies du fait que la poudre de $Y_2Si_2O_7$ est compatible thermomécaniquement avec SiC, quel que soit son degré de cristallisation. De plus, l'ajout de Y_2SiO_5 à hauteur de 10 % molaire permet d'éviter tout excédent de SiO_2 dans le dépôt puisque Y_2SiO_5 réagira avec SiO_2 pour former $Y_2Si_2O_7$.

Après avoir identifié le mode d'élaboration à privilégier, et caractérisé la poudre initiale à utiliser pour élaborer les dépôts, le comportement des barrières environnementales a été étudié sous cyclage thermique et sous corrosion.

6.1 Choix du mode d'élaboration des revêtements

Comme le procédé d'élaboration influe sur les performances du revêtement, le choix du mode d'élaboration est donc essentiel. Le procédé idéal, de coût modéré, permettrait d'élaborer tout type de revêtement sur tout type de substrat, et cela de manière rapide. Le revêtement obtenu devrait adhérer au substrat, être non poreux et cristallisé. Il est évident qu'aucune technique ne satisfait à ces exigences. Il faut alors trouver des compromis en privilégiant le coût à caractéristique identique et la capacité à l'industrialisation.

Les techniques d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : élaboration par voie humide et par voie sèche **[Galerie 2002, Audisio 1999]**.

Même s'ils permettent de revêtir des pièces complexes, les procédés d'élaboration par voie humide (sol gel, électrophorèse,…) sont souvent considérés comme coûteux, pénibles et polluants. De plus, ces techniques, peu industrialisables, conduisent à des dépôts dont l'épaisseur est difficilement contrôlable. Elles nécessitent également des traitements thermiques postérieurs et/ou des imprégnations successives, ce qui constitue leur principal inconvénient.

En ce qui concerne les procédés d'élaboration par voie sèche, certes des traitements thermiques peuvent être effectués pour consolider le revêtement, mais seul un dépôt suffit. Le tableau 6.1 regroupe les caractéristiques du revêtement en fonction des techniques utilisées. Au regard des avantages et inconvénients de chaque technique, la projection thermique semble être un bon compromis.

La projection thermique regroupe un ensemble de procédés dont le principe repose sur la projection de particules fondues ou semi fondues sur un substrat préalablement préparé **[Fauchais 2001]**. Les particules sont chauffées et accélérées à l'aide d'une source chaude qui peut être de différents types : flamme, plasma ou arc. Les différents procédés existant sont définis en fonction des sources de chaleur, des vitesses de particules, de l'état des particules (fondues ou semi fondues). On distingue ainsi la projection flamme, HVOF (High Velocity Oxide Fuel) **[Thorpe 1992]**, à détonation **[Tyurin 1999]**, plasma.

Dans le cadre de cette thèse, les dépôts sont réalisés par le Laboratoire d'Etudes et de Recherches Matériaux Plasma Surface (LERMPS), Université Technologie de Belfort-Montbéliard (collaboration au programme NaCoMat).

	Voie sèche					
	Projection thermique	CVD	PVD			Cémentation activée en caisse (Pack cementation)
			Evaporation	Dépôt ionique	Pulvérisation	
Principe	Fusion du matériau d'apport et projection de gouttelettes	Réaction chimique entre un ou plusieurs composés volatils et le substrat chauffé, ce qui génère au moins un produit solide.	Evaporation de la source par chauffage jusqu'à une température où la pression de vapeur dépasse la pression de l'enceinte	Mise en phase vapeur du matériau à déposer en présence d'un plasma. Substrat polarisé négativement	Pulvérisation de la cible par bombardement d'ions Ar^+	Formation d'une solution solide ou d'un composé défini entre le substrat et l'élément chimique d'apport, transporté en phase gazeuse sous forme halogénée.
Epaisseur de dépôt ou vitesse de dépôt	0,01 à 2 mm	0,1 à 100 µm/minute	1 à 100 µm/h		0,01 à 1µm/minute	
Porosité du dépôt	1 à 25 %	Très faible	Très faible			
Structure et nature du dépôt	Lamellaire amorphe	Amorphe à colonnaire cristallisé	Amorphe à colonnaire cristallisé			
Adhérence du dépôt	Bonne	Très bonne	Médiocre	Très bonne	Bonne	Bonne
Type de liaison avec le substrat	Mécanique	Diffusion	Diffusion			Diffusion
Pouvoir de recouvrement	Moyen (forme simple)	Bon	Bon (si substrat plan) à faible (pression)	Très bon	Très bon si substrat plan	
Matériaux déposés	Tout matériau fusible dont T_{sub} - T_f > 300℃	Tout métal et alliage céramique	Tout métal et alliage céramique			Solutions solides de métaux, alliages
Matériaux recouverts	Très divers (métaux, plastiques…)	métaux, alliages, carbures	Métaux, alliages, plastiques			Métaux, alliages
Atmosphère de dépôt	Air, neutre	Gaz réactifs précurseurs de dépôt (P_{atm} à 10^{-5} torr)	10^{-5} à 10^{-1} torr	10^{-2} à 10^{-1} torr	10^{-5} à 10^{-2} torr	Gaz réducteurs (H_2) ou inertes
Température du susbstrat	< 100℃ dans la masse	600℃ à 1400℃	Faible	Faible, peut augmenter si traitement long		850℃ à 1100℃
Pureté	liée à celle des réactifs	Très bonne pour gaz purs	Fonction du précurseur. Augmente quand P diminue			Solutions solides ou composés définis
Rendement de dépôt	55%	5%	10%			
Consommation d'énergie et de matière	Faible	Elevée	Elevée			Faible
Cout installation et fonctionnement	+	++	+++			+

Tableau 6.1 : Comparaison des différentes méthodes d'élaboration.

Dans ce cas, le plasma est formé entre deux électrodes (une cathode et une anode) où un gaz inerte (typiquement de l'argon, éventuellement mélangé avec de l'hydrogène ou de l'hélium) est ionisé **[Fauchais 2004]**. La température du jet de plasma généré, nettement supérieure à celles des autres procédés, permet de projeter une large variété de matériaux à la seule condition qu'il existe un écart d'au moins 300° C entre la température de fusion et celle d'évaporation ou de dissociation du matériau. Le matériau à projeter, sous forme de poudre, porté lui-même par un gaz neutre est directement introduit dans le jet plasma. Les particules, après avoir été fondues et accélérées dans le jet de plasma, s'écrasent sur le substrat (Fig. 6.1). Cet étalement est lié au transfert de l'énergie cinétique en énergie de tension de surface et en énergie d'écoulement visqueux **[Madejski 1976, Bennett 1993]**. Outre l'état de fusion et la vitesse des particules à l'impact, les paramètres clés de l'étalement sont la nature et la rugosité du substrat, sa température de préchauffage et son état d'oxydation. Le passage des particules fondues en vol aux lamelles solidifiées sur le substrat peut être divisé en 3 étapes non forcément indépendantes : l'impact initial, l'étalement de la particule et sa solidification par refroidissement. En général, un empilement successif de « splats » (épaisseur comprise entre 1 et 2 micromètres) est obtenu et ceci engendre un dépôt de type lamellaire. Caractérisé principalement par

des microfissures, des macrofissures et des microdéfauts formés par le contact imparfait entre les lamelles, le dépôt peut aussi contenir des défauts dûs :

- à une mauvaise adhésion avec le substrat ;
- à un effet de stratification dû aux passages successifs de la torche et à la relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique et/ou structurale lors de changement d'état ;
- à la présence de particules infondues.

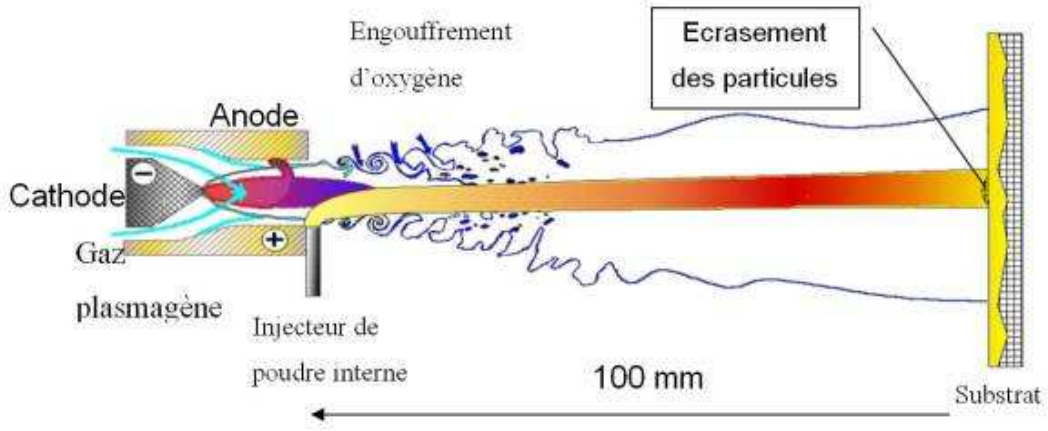


Figure 6.1 : Schéma de principe de la projection plasma **[Haure 2003].**

Compte tenu du mode de génération des dépôts, la cohésion de ces derniers est liée directement au contact entre les lamelles : la quantité importante de défauts dans la couche génère une porosité non négligeable. Cette dernière peut être de trois types :

- fermée : ce qui correspond à des pores dans les splats ou entre les splats mais sans connexions avec le substrat et avec la surface,
- ouverte : le pore, dans ce cas, part de la surface jusqu'à l'intérieur du dépôt sans atteindre la surface du substrat,
- interconnectée : elle découle de la porosité ouverte mais dans ce cas, elle se propage à travers tout le dépôt mettant le substrat en contact avec l'extérieur.

6.2 Caractérisation de la poudre initiale

Comme la pureté du dépôt dépend de celle des réactifs, la poudre initiale, qui a été élaborée par Marion Technologies, a été compactée pour former des pastilles afin d'être caractérisée puis soumise à des essais de corrosion.

Tout d'abord, la diffraction des Rayons X a permis de déterminer que la poudre initiale est cristallisée mais qu'elle possède différentes phases (Tab. 6.2). Des recuits de cette poudre ont été réalisés sous air ambiant afin de compléter le frittage et d'améliorer sa pureté. Suite à un traitement thermique à 1200°C pendant 5 heures sous air ambiant, la pureté du matériau est similaire à celle de la poudre initiale. Quant à un traitement thermique à 1500°C pendant 50 heures sous air ambiant, il améliore la pureté et le degré de cristallisation de la poudre initiale, ce qui est en accord avec les études faites précédemment (cf. §.5.2).

Ce degré de pureté peut influer sur les propriétés thermomécaniques du revêtement. En effet, la présence de Y_2O_3 ou d'apatite $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ fait augmenter la valeur du coefficient de dilatation thermique des silicates d'yttrium « purs » : $4{,}6.10^{-6}$ K^{-1} pour Y_2SiO_5 et $4{,}5.10^{-6}$ K^{-1} pour $Y_2Si_2O_7$ (contre $8{,}6.10^{-6}$ K^{-1} pour Y_2O_3 et $9{,}4.10^{-6}$ K^{-1} pour l'apatite (valeur obtenue par analogie avec

$La_{4,67}(SiO_4)_3O$, qui présente la même structure **[Iwata 2007]**)). C'est exactement le cas dans les expériences réalisées : la poudre traitée thermiquement à 1500°C pendant 50 heures possède un CTE plus faible que celle traitée à 1200°C pendant 5 heures. Ces études montrent également que $Y_2Si_2O_7$ est compatible thermomécaniquement avec le composite SiC/SiC quelle que soit sa pureté, tandis que Y_2SiO_5 ne l'est pas. Ces constats peuvent s'avérer très importants par la suite et pourraient permettre de comprendre le comportement des revêtements sur le substrat.

Par ailleurs, des essais de corrosion (50 kPa d'eau, $P_{tot} = P_{atm}$, $v_{gaz} = 5$ cm.s^{-1}) ont été effectués sur la poudre traitée thermiquement à 1200°C pendant 5 heures et frittée à 1500°C pendant 50 heures sous air ambiant. Les vitesses de récession k_r obtenues à 1200°C, 1300°C et 1400°C sont regroupées dans le tableau 6.2. La poudre utilisée pour les dépôts par projection plasma est moins stable que celle synthétisée lors de la thèse (Tab. 5.12). Si un traitement thermique à 1500°C pendant 50 heures est effectué sur les poudres initiales, leur stabilité sous air humide est améliorée due vraisemblablement à une meilleure homogénéité de la poudre en composition. Cependant, celle-ci demeure insuffisante puisque les vitesses de récession mesurées sont largement supérieures à celles de SiO_2 à 1400°C (k_r = 87,4 nm.h^{-1}). Ce comportement peut être expliqué par l'influence du procédé d'élaboration sur la résistance à la corrosion.

	Y_2SiO_5		$Y_2Si_2O_7$	
Pureté de la poudre (DRX)	Initiale ou THT 1200°C, 5 h	THT 1500°C, 50 h	Initiale ou THT 1200°C, 5 h	THT 1500°C, 50 h
	Y_2SiO_5 (01-074-2011 et 00-022-0992), Y_2O_3 (00-041-1105), $Y_2Si_2O_7$ (Keiviite) (00-038-0440) et $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ (00-030-1457)	Y_2SiO_5 (01-074-2011 et 00-022-0992), $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ (00-030-1457)	γ-$Y_2Si_2O_7$ (00-042-0167 et 01-074-1994), $Y_2Si_2O_7$ (Keiviite) (00-038-0440), δ-$Y_2Si_2O_7$ (00-042-0168), $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ (00-030-1457)	γ-$Y_2Si_2O_7$ (00-042-0167)
CTE (.10^{-6} K^{-1})	7,5 ± 0,5	6,4 ± 0,5	4,6 ± 0,2	3,9 ± 0,1
k_r (nm.h^{-1}) en fonction de la température de corrosion	(i) : 35,9 ± 0,4 (ii) : 161 ± 13 (iii) 408 ± 50	(i) : 7 ± 2 (ii) : 33 ± 2 (iii) 167 ± 2	(i) : 128 ± 0,2 (ii) : 390,4 ± 0,3 (iii) 1005 ± 200	(i) 14,6 ± 0,2 (ii) 89,1 ± 0,8 (iii) : 305,9 ± 0,2

Tableau 6.1 : Caractérisations structurales et thermomécaniques réalisées sur les silicates d'yttrium synthétisés par Marion Technologies et comparaison de leurs vitesses de récession en fonction de la température ((i) 1200°C (ii) 1300°C (iii) 1400°C).

6.3 Caractérisation des dépôts plasma

Même si la poudre initiale n'est pas optimale au point de vue des propriétés anti-corrosion, elle a servi à réaliser par projection plasma APS deux revêtements monocouches de composition : (i) EBC 1 : $Y_2Si_2O_7$ et (ii) EBC 2 : 90 % molaire de $Y_2Si_2O_7$ – 10 % molaire de Y_2SiO_5 sur des composites SiC/SiC (éprouvettes de 20 x 20 x 3,5 mm).

La figure 6.2 schématise la démarche expérimentale suivie pour caractériser les différentes barrières environnementales élaborées.

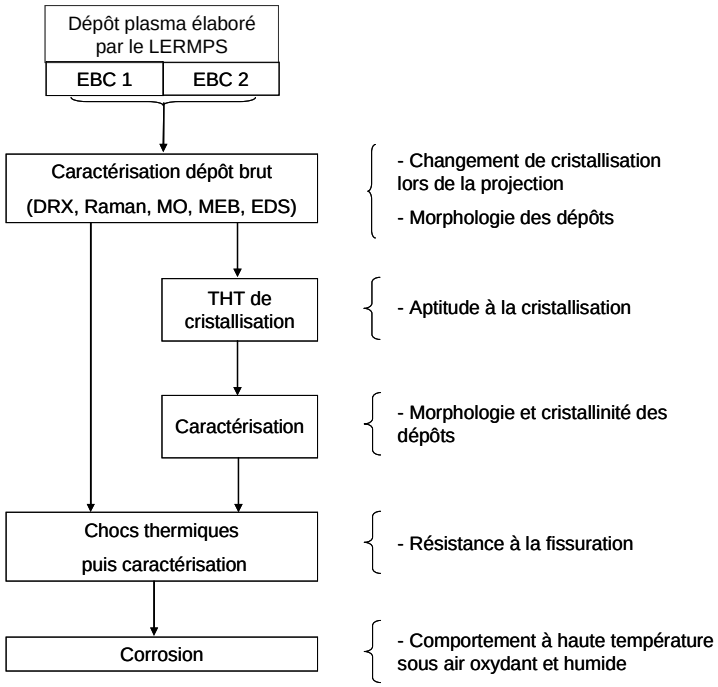


Figure 6.2 : Présentation de la démarche expérimentale suivie pour la caractérisation des barrières environnementales élaborées par projection plasma.

6.3.1 Caractérisations physico-chimiques des dépôts bruts

Les surfaces et sections des EBC 1 et 2 ont été observées par microscopies optique et électronique à balayage, puis analysées par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman.

Tout d'abord, l'état de surface des dépôts élaborés par projection plasma a été observé au MEB (Fig. 6.3). Les dépôts sont constitués :

- de particules sphériques qui correspondent à l'état figé lors de l'étalement de la poudre partiellement ou non fondue ;
- d'un empilement de splats qui est le résultat de l'écrasement successif des gouttelettes sur le substrat. D'ailleurs, autour des splats, en surface, il peut être remarqué la formation de dendrites qui caractérisent la rétractation de la phase liquide lors de la trempe ;
- de fissures formées lors du refroidissement des gouttelettes sur le dépôt.

Des analyses EDS ont permis de montrer que l'yttrium, le silicium et l'oxygène sont répartis de façon homogène dans le dépôt quelle que soit sa composition. De plus, il a été déterminé que la composition à la surface présente un léger déficit en SiO_2 (de l'ordre de 4 à 5 %) ce qui laisse supposer une volatilisation de SiO_2 lors de la projection. Ce phénomène est de plus lié au fait que la différence entre la température de sublimation et de fusion est inférieure à 300°C pour la silice, ce qui engendre une décomposition de la silice et une volatilisation plus aisée.

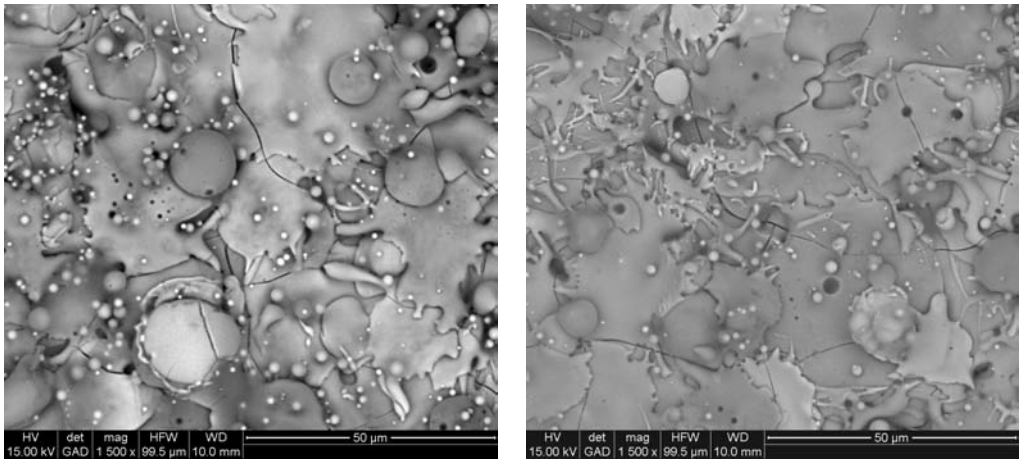


Figure 6.3 : Etat de surface de a/ l'EBC 1 ($Y_2Si_2O_7$) et b/ l'EBC 2 (90 % mol. $Y_2Si_2O_7$ - 10 % mol. Y_2SiO_5) élaborées par projection plasma.

La tranche du dépôt a été observée sur des coupes polies (Fig 6.4 : exemple de l'EBC 1). Le revêtement possède une porosité raisonnable pour un dépôt élaboré par projection plasma. Cette porosité est essentiellement de type interconnecté à cause de la présence de multiples microfissures dans le dépôt. Aucune macrofissure n'apparaît dans le dépôt. Ainsi, l'adhésion du dépôt n'est pas altérée. Sur le composite, un accrochage mécanique contribue à une continuité de contact le long de l'interface revêtement / composite. Ainsi, le revêtement peut être considéré comme adhérent sur le composite SiC/SiC. Par ailleurs, un contraste chimique apparaît au niveau des splats, ce qui signifie vraisemblablement que les splats n'ont pas la même composition. Cependant, celle-ci n'a pas pu être identifiée.

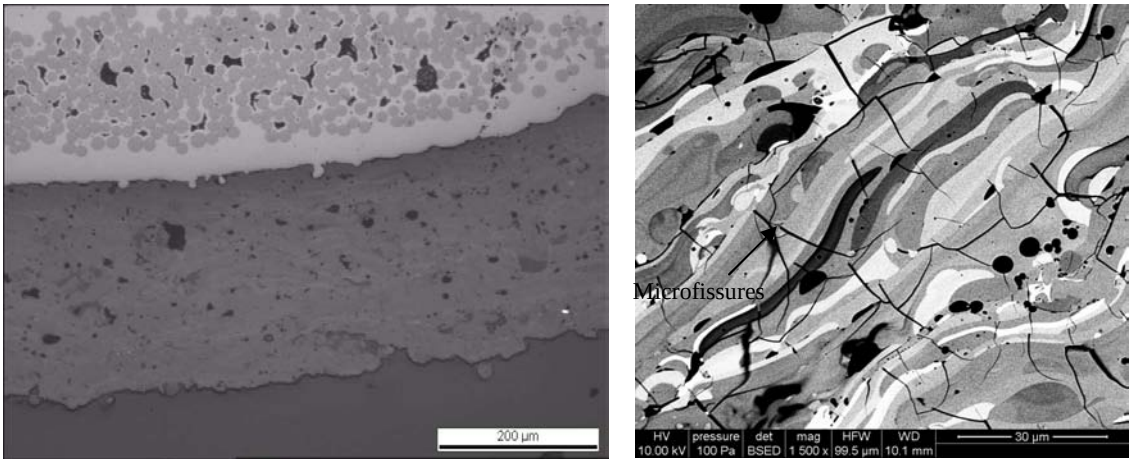


Figure 6.4 : Tranche de l'EBC 1 élaborée par projection plasma conventionnelle.

Enfin, la diffraction des rayons X a été utilisée afin de connaître le degré de cristallisation des dépôts. Pour les deux EBC (Fig. 6.5), les diffractogrammes présentent deux larges dômes (l'un centré à $2\theta = 30°$ et l'autre à 50°) caractéristiques d'un dépôt mal cristallisé et quelques pics attribuables à ceux des phases résiduelles cristallisées présentes dans la poudre initiale (δ-$Y_2Si_2O_7$, γ-$Y_2Si_2O_7$, $Y_2Si_2O_7$-keiviite, apatite et Y_2SiO_5 pour l'EBC 2). Par conséquent et comme attendu, la projection plasma semble conserver les phases présentes dans celle-ci, mais détruit la cristallinité des réactifs.

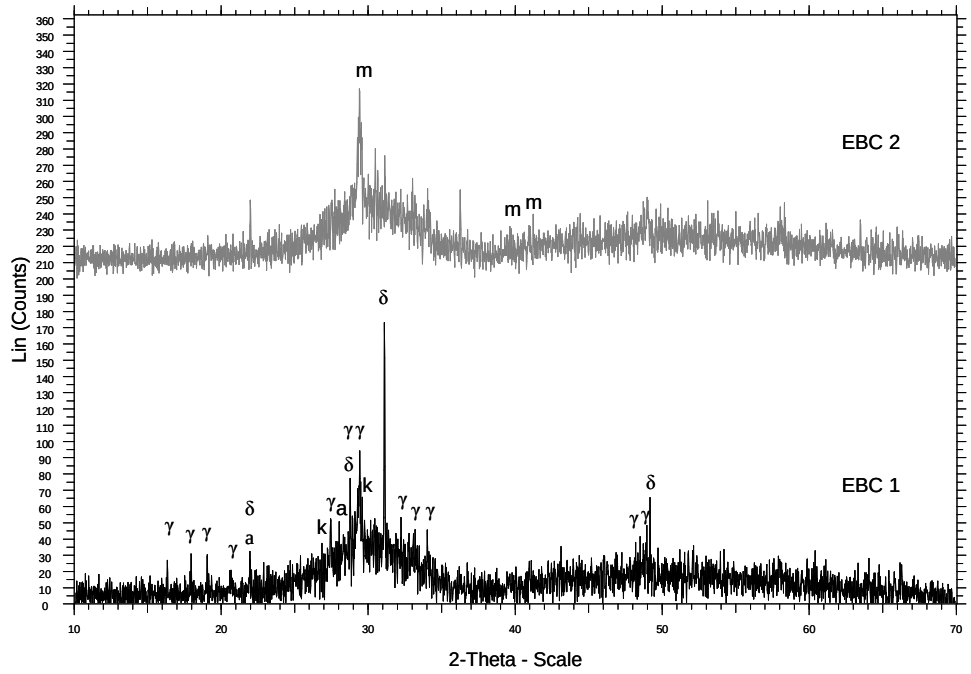


Figure 6.5 : Diffractogrammes des EBC 1 et 2 brutes.

6.3.2 Tenue aux chocs thermiques des dépôts bruts

Afin de garder son efficacité de protection, le revêtement doit résister aux chocs thermiques, c'est-à-dire il ne doit pas être sensible à la fissuration. Ainsi, les substrats revêtus sont soumis à un cycle de cinq chocs thermiques, allant de 1200°C à la température ambiante (Fig. 3.1).

Suite à ce cycle de cinq chocs thermiques, il apparaît des macrofissures (Fig. 6.6). Ces macrofissures sont catastrophiques pour le substrat puisqu'elles s'étendent de la surface du revêtement jusqu'au composite. Ainsi elles facilitent l'accès de l'oxygène et de l'eau jusqu'au substrat. Le pas de fissuration entre deux macrofissures est de l'ordre de 656 µm pour l'EBC 1 et de 600 µm pour l'EBC 2. Par ailleurs, il est remarqué que ces macrofissures ne se propagent pas dans le substrat, mais sont déviées le long de l'interface revêtement / substrat. Ceci pourrait créer à long terme une décohésion revêtement / substrat. L'existence de ces macrofissures est liée principalement à la cristallisation de l'EBC, comme le montre le diffractogramme enregistré à l'issue des chocs thermiques (Fig. 6.7). En effet, les pics sont plus fins que ceux obtenus pour les EBC brutes. Ils peuvent être attribués à ceux de $Y_2Si_2O_7$ (γ, δ, keiviite), Y_2SiO_5, $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ et SiO_2. De plus, la morphologie du dépôt a changé suite aux chocs thermiques (Fig. 6.6). Tout d'abord, il y a moins de microfissures au sein du dépôt : celles qui étaient parallèles au substrat ou aux splats disparaissent peu à peu. En fait, elles se résorbent au cours du processus de frittage qui se produit lors des chocs thermiques. Les fissures résiduelles se situent alors préférentiellement perpendiculairement au substrat et se limitent à l'épaisseur d'un splat ou s'arrêtent dans la porosité du revêtement. Par ailleurs, un contraste chimique moins important est obtenu ce qui prouve que le dépôt est plus homogène en composition.

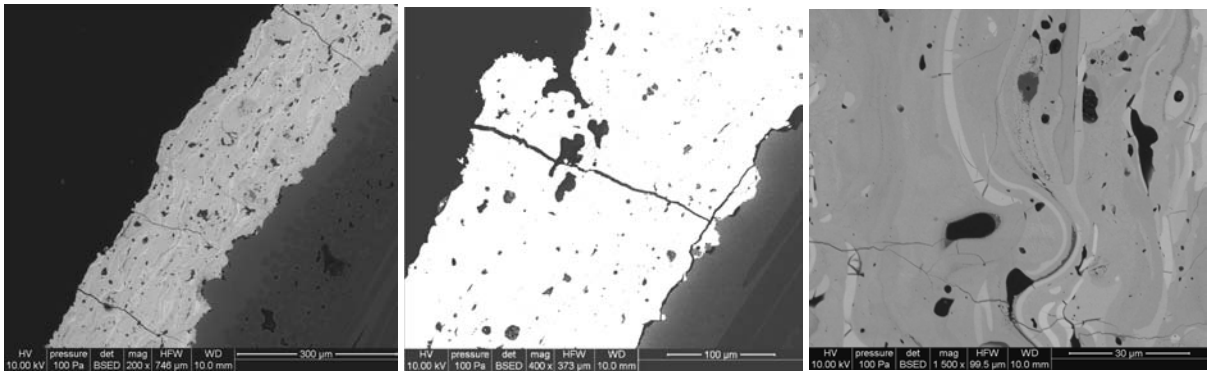


Figure 6.6 : Coupe polie de l'EBC 1 après un cycle de cinq chocs thermiques à 1200°C.

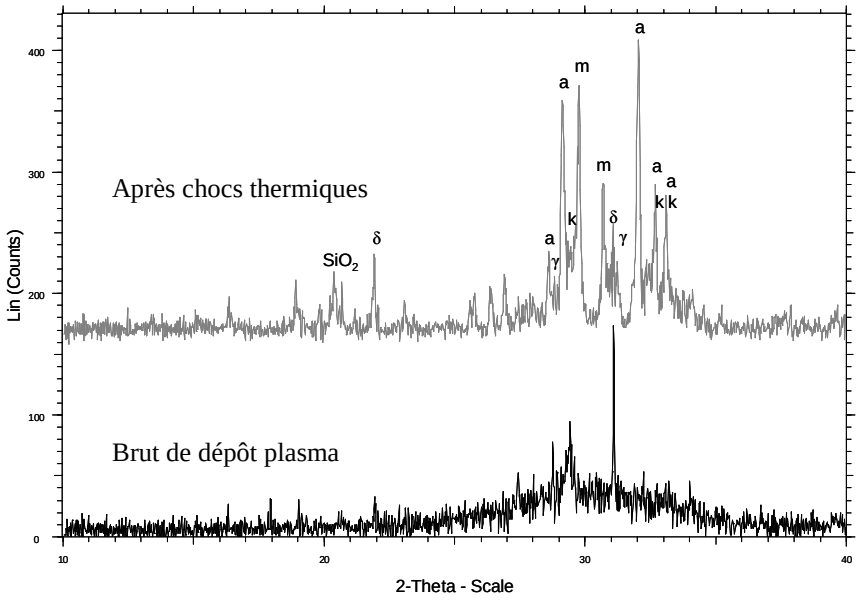


Figure 6.7 : Comparaison des diffractogrammes de l'EBC 1 avant et après un cycle de cinq chocs thermiques.

Par conséquent, il s'avère intéressant de vérifier si un traitement thermique de cristallisation le rendrait moins sensible à la fissuration donc plus résistant aux chocs thermiques.

6.3.3 Aptitude à cristalliser des dépôts bruts

Un moyen de cristalliser les dépôts consiste à faire un recuit à haute température. Afin de déterminer la température de recuit, une étude préliminaire a été réalisée sur un dépôt préalablement décollé du substrat.

La cristallisation est un phénomène exothermique qui peut être accompagné d'un changement de volume. Ainsi, des analyses DSC et thermomécaniques ont été menées jusque 1300°C afin de déterminer la température de cristallisation des dépôts élaborés par diverses méthodes de projection plasma : conventionnelle et par voie liquide.

Les analyses DSC ont été réalisées au cours d'une collaboration avec le CREPE de Sherbrooke (Canada) dans le cadre du programme NaCoMat. Comme le montre la figure 6.8, la cristallisation de $Y_2Si_2O_7$ élaboré par projection plasma en voie liquide (c'est-à-dire à partir de $Y(NO_3)_3$. x H_2O + Ludox) apparaît à 1027°C environ.

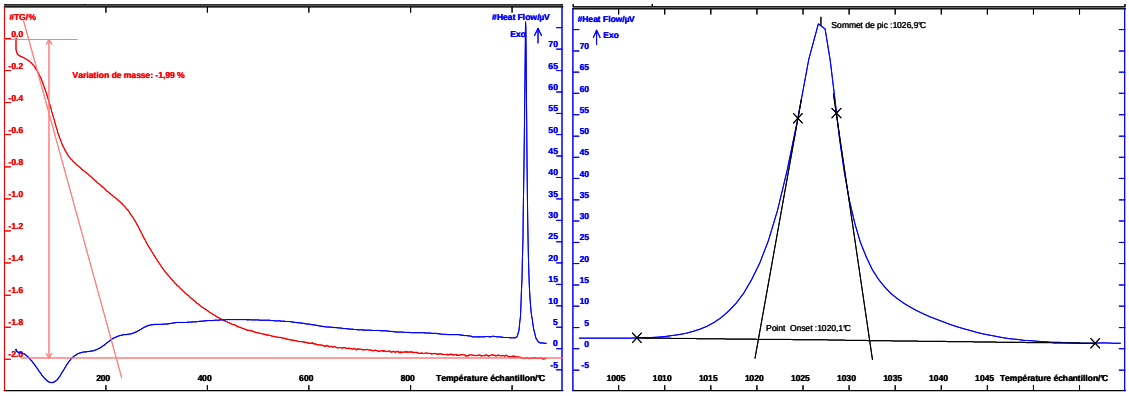


Figure 6.8 : Analyse DSC sur $Y_2Si_2O_7$ projeté par plasma (CREPE, Sherbrooke).

Des résultats similaires ont été obtenus par analyses thermomécaniques, pour les EBC élaborées dans le cadre de cette thèse (Fig. 6.9). La température de cristallisation de l'EBC 1 et 2 est de 972°C et 993°C respectivement. Ici, la cristallisation est accompagnée d'un retrait compris entre 5 et 10 %, ce qui pourrait expliquer la formation de macrofissures lors des chocs thermiques à une température de 1200°C.

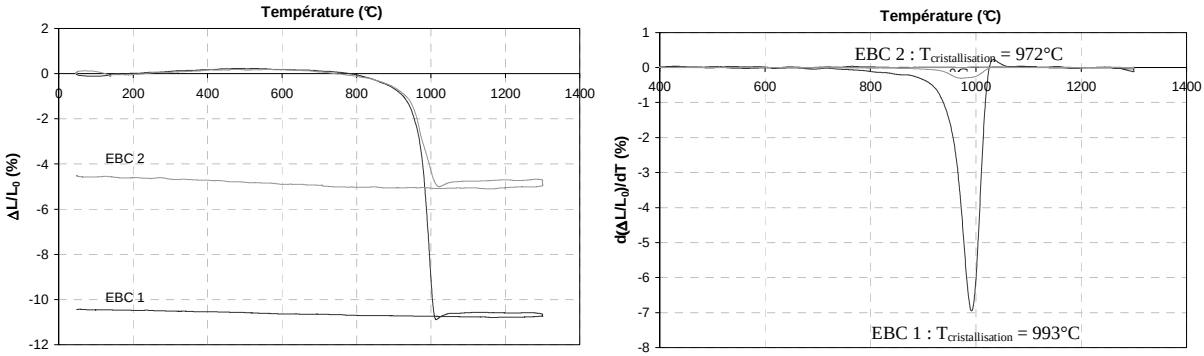


Figure 6.9 : Analyses thermomécaniques sur les EBC 1 et 2 projetées par plasma.

Au bilan, les silicates d'yttrium cristallisent à 1000 ± 30°C. A la vue de ces expériences, il a été décidé de traiter thermiquement les dépôts entre 1200°C et 1500°C pendant 5 et 50 heures sous air ambiant (Fig. 6.10). Quelle que soit la barrière environnementale considérée, suite à un traitement thermique à 1200°C pendant 5 heures, le revêtement est cristallisé et contient les phases suivantes : $Y_2Si_2O_7$ (Keiviite), Y_2SiO_5, $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$ (Y_2SiO_5 sera présent en quantité plus importante dans l'EBC 2). Plus la température du traitement thermique augmente, plus l'apatite est présente en quantités importantes. Comme observé lors de l'étude préliminaire (§. 4.1.2), il se produit à 1400°C une transformation de phases allotropiques (passage de $Y_2Si_2O_7$ (Keiviite) à $Y_2Si_2O_7$-γ)). Par ailleurs, il est important de souligner que les cinétiques de transformation allotropique sont différentes pour un matériau monolithique et un revêtement élaboré par plasma. En effet, si γ-$Y_2Si_2O_7$ est projeté par plasma, un dépôt constitué de γ-$Y_2Si_2O_7$ sera élaboré. Si maintenant un recuit à 1200°C est réalisé, γ-$Y_2Si_2O_7$ va se transformer en keiviite alors que γ-$Y_2Si_2O_7$ élaboré par voie pulvérulente est métastable à une température inférieure à sa température de transformation allotropique.

La stoechiométrie des dépôts finaux n'est pas identique à celle des poudres initiales : les compositions sont plus riches en Y_2O_3, tout en restant dans le domaine biphasique Y_2SiO_5 + $Y_2Si_2O_7$, et sont en accord avec les analyses EDS réalisées sur les échantillons bruts.

De plus, le degré de cristallisation du dépôt devient similaire à celui des poudres initiales utilisées pour la projection suite à un traitement thermique à 1300°C pendant 5 heures sous air ambiant (Fig. 6.10).

Parallèlement, des observations MEB ont été effectuées sur ces dépôts et ont permis de montrer que lors d'un traitement thermique à haute température, la microstructure originale en splats est perdue au profit de la formation de grains (Fig. 6.11).

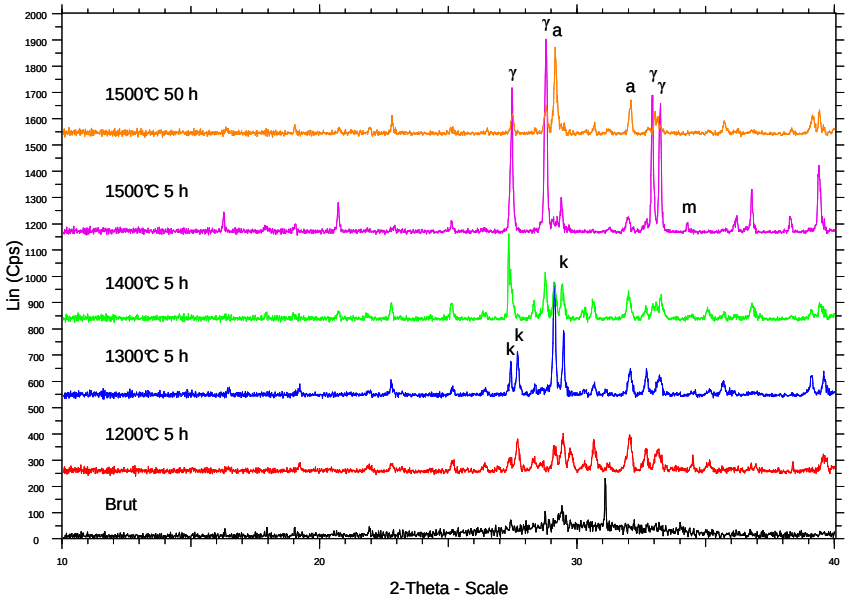


Figure 6.10 : Etude de la cristallisation de l'EBC 1 ($Y_2Si_2O_7$).
(k : $Y_2Si_2O_7$-keiviite, γ : γ- $Y_2Si_2O_7$, a : apatite : $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$, m : Y_2SiO_5)

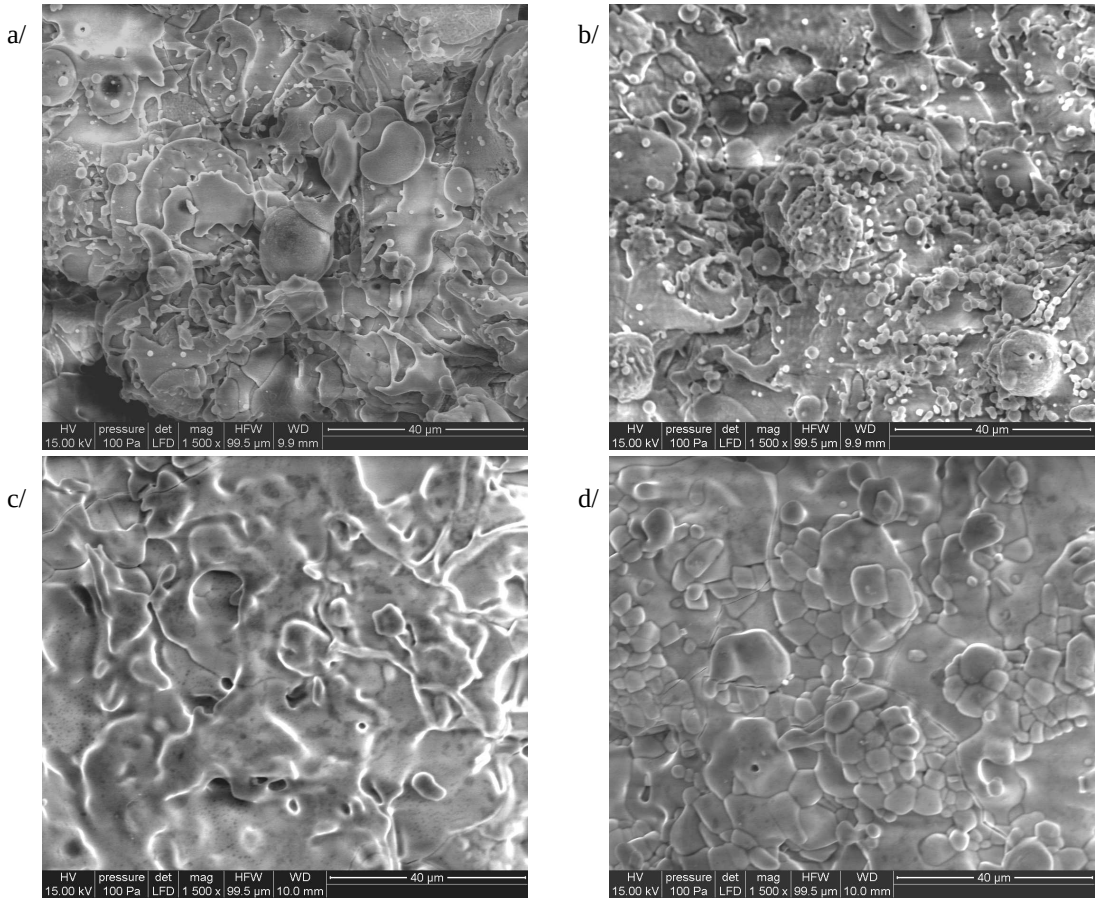


Figure 6.11 : Evolution de la morphologie de surface des dépôts seuls suite à des traitements thermiques sous air ambiant : a/ 1200°C, 5 h ; b/ 1300°C, 5h ; c/ 1500°C, 5 h et d/ 1500°C, 50 h .

Cette étude a permis de montrer que les dépôts de silicates d'yttrium élaborés par projection plasma se cristallisent dès 1000°C. Ceci constitue un avantage par rapport au système de référence à base de BSAS, puisque sa cristallisation ne se produit qu'à partir de 1300°C.

6.3.4 Caractérisations physico-chimiques des dépôts cristallisés

Un recuit à 1300°C pendant 50 heures sous air ambiant a été réalisé sur un composite SiC/SiC revêtu de l'EBC 1 ou 2. Cette condition a été choisie puisqu'elle constitue la référence de traitement thermique post-élaboration des revêtements à base de BSAS.

Les diffractogrammes obtenus après recuit sont présentés sur la figure 6.12. Les phases présentes sont $Y_2Si_2O_7$-keiviite, γ-$Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 et l'apatite. Ceci est en accord avec l'étude présentée ci-dessus. La surface des dépôts traités thermiquement a été observée au MEB (Fig. 6.13). Contrairement à l'étude faite sur dépôt seul, des fissures apparaissent en surface. Celles-ci peuvent être formées à cause de contraintes mécaniques (présence d'apatite, ou transformation allotropique). Afin de voir si ces fissures étaient catastrophiques pour le dépôt, leurs sections ont été observées sur des coupes polies par microscopies optique et électronique à balayage. Tout d'abord, les fissures visibles ne sont pas catastrophiques pour le dépôt : en effet, aucune macrofissure ne s'est créée lors de la cristallisation. De plus, le traitement thermique a densifié le revêtement puisque moins de microfissures sont visibles. Le dépôt présente moins de porosité interconnectée et elle est à présent essentiellement fermée. Enfin, lors du recuit, une fine couche de silice de 2 à 3 µm d'épaisseur s'est formée à l'interface entre le revêtement et le composite à cause de la diffusion du dioxygène dans le revêtement et ses porosités interconnectées. Cette couche n'engendre pas une perte d'adhérence.

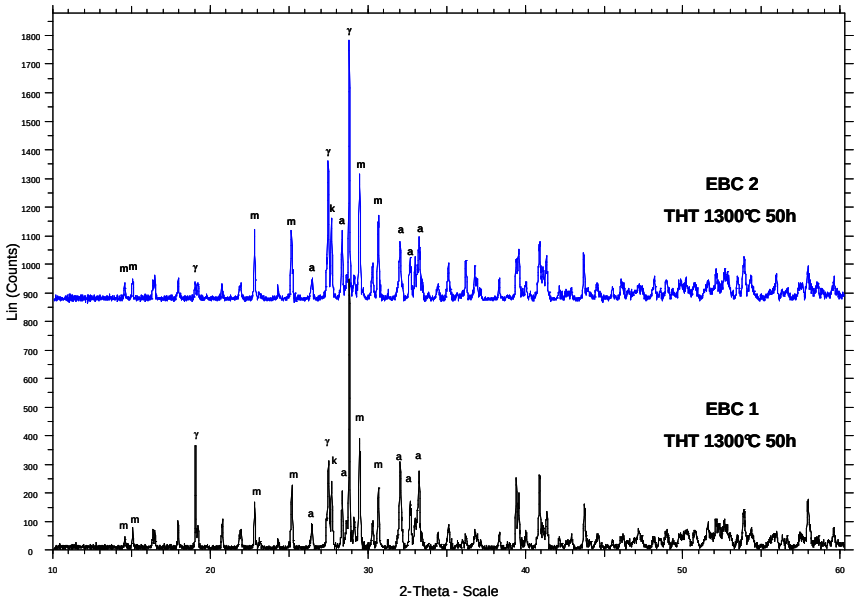


Figure 6.12 : Diffractogrammes de l'EBC 1 et de l'EBC 2 sur substrat SiC/SiC après recuit à 1300°C pendant 50 heures sous air ambiant (m = Y_2SiO_5, a = apatite, k = $Y_2Si_2O_7$ keiviite, γ = $Y_2Si_2O_7$- γ).

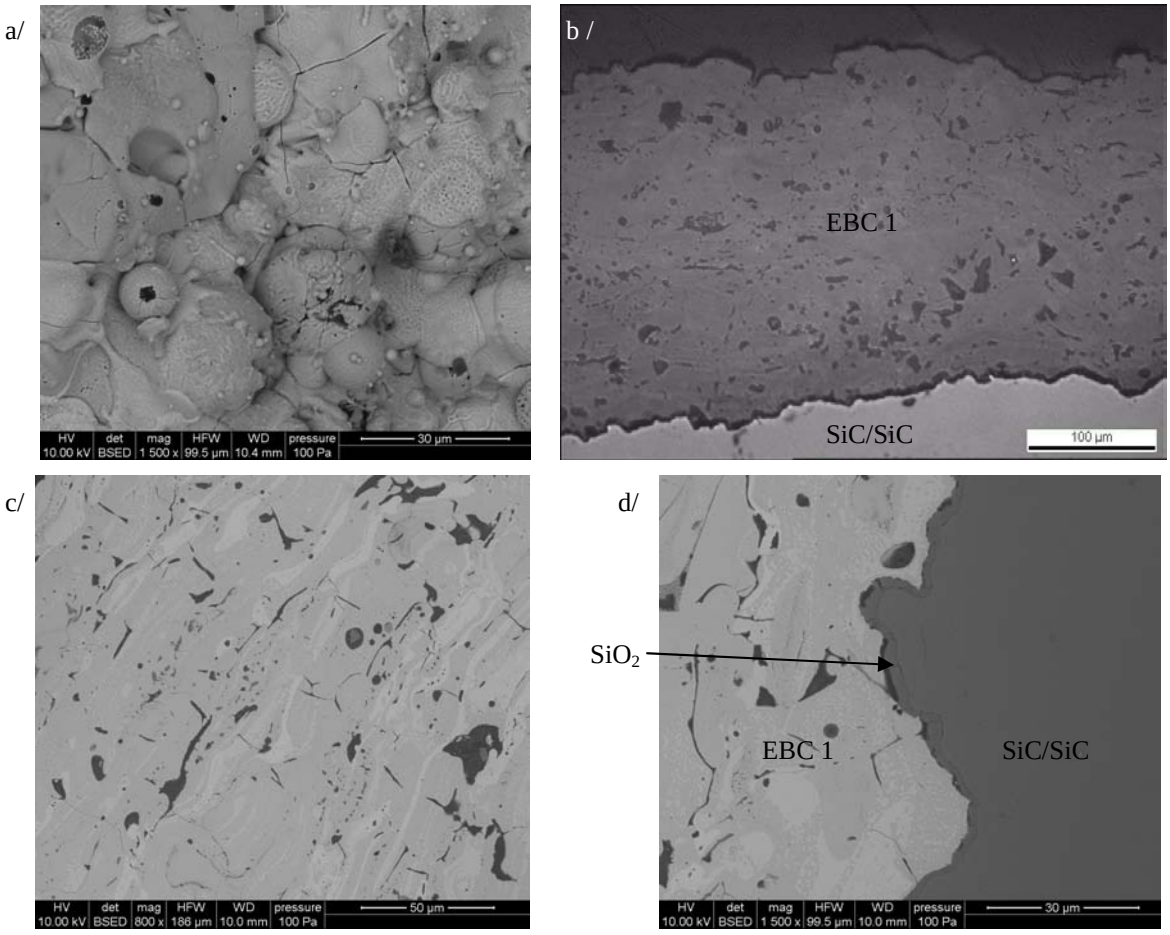


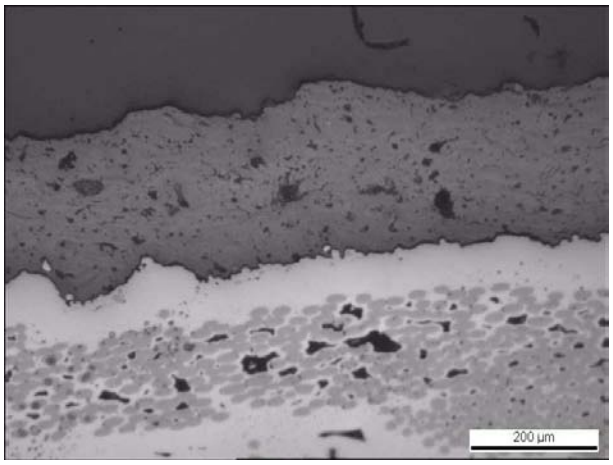
Figure 6.13 : EBC 1 après recuit à 1300°C pendant 50 heures sous air ambiant :
a/ vue de surface ; b/ section complète du dépôt ; c/ détail de la section du cœur du revêtement ;
d/ interface revêtement/composite.

6.3.5 Tenue aux chocs thermiques des dépôts cristallisés

Afin de vérifier que les dépôts cristallisés sont moins sensibles à la fissuration que les bruts, les barrières environnementales traitées thermiquement à 1300°C pendant 50 heures ont été soumises à un cycle de cinq chocs thermiques à 1200°C.

Comme le montre la figure 6.14, les chocs thermiques n'endommagent pas les barrières environnementales. Aucune différence n'apparaît entre avant et après chocs thermiques : il ne s'est formé aucune macrofissure ou décohésion. Par conséquent, les barrières environnementales de silicates d'yttrium cristallisés ne sont pas sensibles à la fissuration et présentent une excellente tenue aux chocs thermiques.

Maintenant, des vieillissements sous air humide sont réalisés afin d'évaluer leur comportement sous corrosion.

a/ 

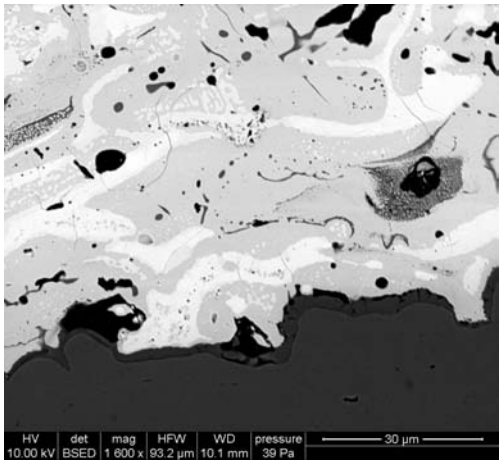
b/ 

Figure 6.14 : EBC 1 après recuit à 1300°C pendant 50 heures sous air ambiant et chocs thermiques à 1200°C : a/ tranche du dépôt ; b/ interface revêtement/composite.

6.3.6 Comparaison de la résistance à la corrosion des dépôts plasma

Les essais de vieillissement sont réalisés sur des composites revêtus sur une seule face. Ainsi, les phénomènes d'oxydation et de corrosion sont exacerbés puisque le composite n'est pas entièrement protégé. Ainsi, les variations de masse enregistrées lors de la corrosion ne sont pas représentatives d'un composite entièrement revêtu.

Afin de mettre en évidence une influence du degré de cristallisation sur la résistance à la corrosion des dépôts élaborés, des vieillissements sous air humide (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} = 5 $cm.s^{-1}$) sont réalisés sur quatre barrières environnementales : les EBC 1 et 2 brutes et les EBC 1 et 2 traitées thermiquement à 1300°C pendant 50 heures sous air ambiant. Les essais de corrosion sont régulièrement arrêtés afin de peser les échantillons et de les caractériser par diffraction des rayons X et MEB afin d'identifier le mécanisme de corrosion associé.

La figure 6.15 regroupe les variations de masse enregistrées pour les 4 échantillons. A noter que les courbes grises en pointillés ont été retraitées puisque lors du THT sous air ambiant, un gain de masse apparaît à cause de la formation de SiO_2 à l'interface revêtement / composite. Ainsi, la masse initiale considérée est celle du composite revêtu avant traitement thermique à 1300°C pendant 50 heures sous air ambiant.

Tout d'abord, il est aisé de constater que les barrières environnementales brutes et cristallisées possèdent des variations de masse similaires. Ainsi, il semblerait qu'un dépôt brut possède une résistance à la corrosion similaire à un dépôt cristallisé.

Dans ces conditions de corrosion, les courbes de variations de masse en fonction du temps des barrières environnementales brutes présentées à la figure 6.15 peuvent être divisées en trois parties distinctes :

- au cours des 20 premières heures de corrosion, un important gain de masse est enregistré : celui-ci est à relier à l'oxydation du composite et à la formation d'une fine couche de silice à l'interface du revêtement et du composite (cf. § 6.4.2).
- entre 20 et 190 heures de corrosion, deux phénomènes sont en concurrence : l'oxydation du composite et la volatilisation du revêtement. Lorsque l'oxydation du composite est le phénomène prédominant, un gain de masse

est enregistré. Si la volatilisation du revêtement est majoritaire, une perte de masse pourra être mesurée.

- au-delà de 190 heures de corrosion, il se produit à la fois la volatilisation du revêtement et de la silice en surface du composite. Dans ce cas, une perte de masse est mesurée au cours du temps.

En ce qui concerne les EBC cristallisées, seuls les deux derniers phénomènes apparaissent.

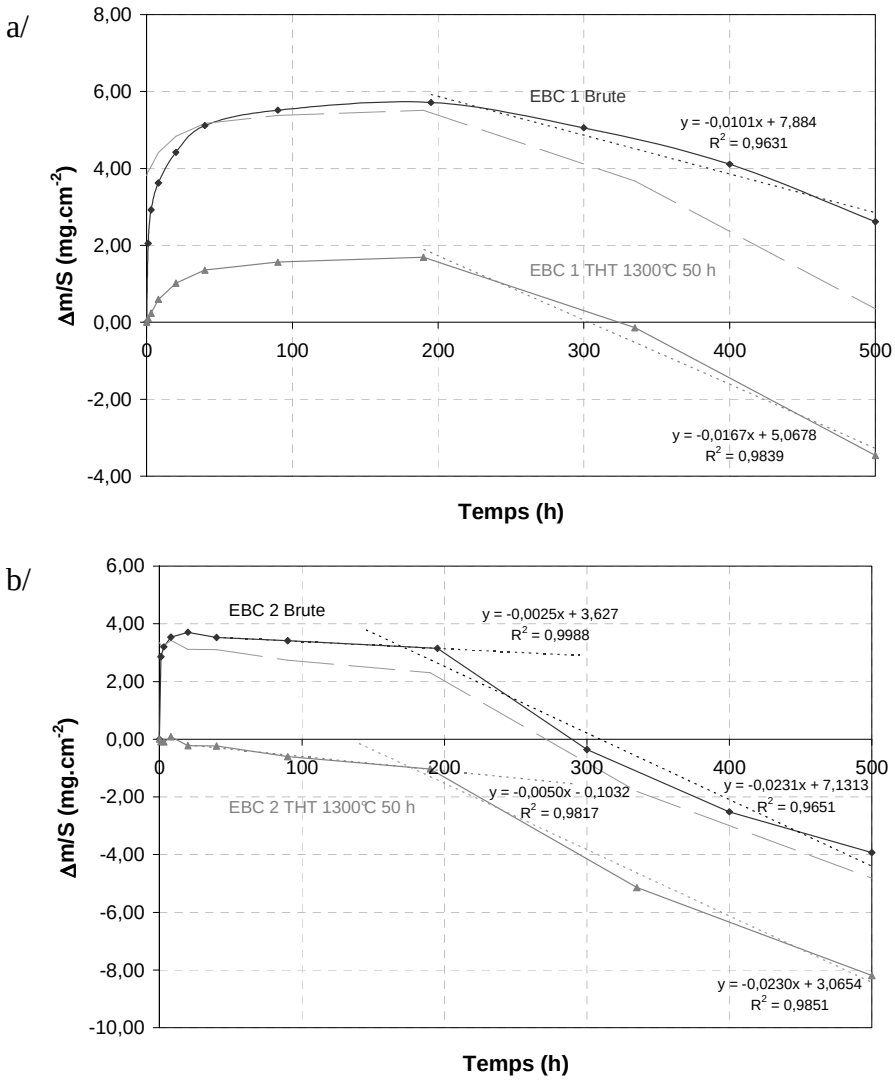


Figure 6.15 : Variation de masse surfacique enregistrée lors des essais de corrosion menés à 1400°C sous 50 kPa d'eau à P_{atm} (v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}) sur les EBC a/ 1 et b/ 2 brutes et traitées thermiquement à 1300°C pendant 50 heures sous air ambiant.

Le mécanisme de corrosion associé à ces différents phénomènes a pu être identifié à partir des résultats de DRX et d'analyses chimiques (EDS). Tout d'abord, la corrosion permet la cristallisation des EBC brutes. En effet, suite à une heure de corrosion à 1400°C, les dépôts sont constitués de phases cristallisées de γ-$Y_2Si_2O_7$, $Y_2Si_2O_7$ - keiviite, Y_2SiO_5 et d'apatite $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$. Trois heures de corrosion permettent de transformer entièrement $Y_2Si_2O_7$ - keiviite en γ-$Y_2Si_2O_7$. Ainsi pour obtenir un revêtement ne possédant pas de transformation allotropique, un traitement thermique à 1400°C pendant au moins 3 heures sous air humide est nécessaire.

Pour l'EBC 1, à partir de 195 heures de corrosion, les intensités des pics de DRX varient : la quantité de $Y_2Si_2O_7$ diminue au profit de celle de Y_2SiO_5 et de $Y_3Al_5O_{12}$. La formation de $Y_3Al_5O_{12}$

s'explique par la présence de $Al(OH)_3$, issus de la volatilisation du tube du four en alumine. Celle-ci entraîne un gain de masse. Ainsi la variation de masse mesurée est surestimée. La pression partielle de Al(OH)3 limite la volatilisation du YAG qui doit être similaire à celle des silicates d'yttrium, ce qui explique la formation du YAG au détriment du silicate d'yttium. Parallèlement à ces constats, le rapport Y/Si déterminé par analyses chimiques augmente, ce qui traduit une volatilisation de $Si(OH)_4$ et confirme la formation de Y_2SiO_5. Lorsque la barrière environnementale est cristallisée, les proportions de Y_2SiO_5 et de $Y_3Al_5O_{12}$ sont moindres par rapport à celles évaluées sur les revêtements bruts après corrosion. Ainsi, une barrière environnementale cristallisée est supposée moins réactive vis-à-vis de $Al(OH)_3$.

Globalement, la réaction de volatilisation dans un four contenant des impuretés $Al(OH)_3$ peut s'écrire suivant l'équation 6.1, ce qui reste en accord avec le diagramme de phases Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 (Fig. 6.15).

$$5\ Y_2Si_2O_7 + 10\ Al(OH)_3 + H_2O \rightarrow 2\ Y_3Al_5O_{12} + 2\ Y_2SiO_5 + 8\ Si(OH)_4 \quad \text{(Eq. 6.1)}$$
$$\Delta M = 5{,}83\ g.mol^{-1}{}_{Y2Si2O7}$$

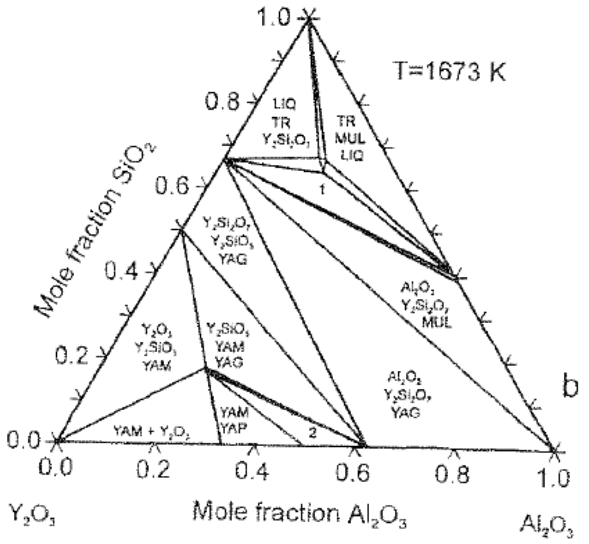


Figure 6.15 : Diagramme de phases Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 à 1400°C.

Le bilan en masse de l'Eq. 6.1 étant associé à un léger gain de masse, une volatilisation de $Y(OH)_3$, de YOOH ou de $Si(OH)_4$ (Eqs. 6.2-6.3) est à prendre en compte pour expliquer la perte de masse mesurée.

$$Y_2Si_2O_7 + 7\text{-}\varepsilon\ H_2O \rightarrow 2\text{-}\varepsilon\ Y(OH)_3 + \varepsilon\ YOOH + 2\ Si(OH)_4 \quad \text{(Eq. 6.2)}$$
$$\Delta M = -\ 345{,}96\ g.mol^{-1}{}_{Y2Si2O7}$$

$$Y_2SiO_5 + 5\text{-}\varepsilon\ H_2O \rightarrow 2\text{-}\varepsilon\ Y(OH)_3 + \varepsilon\ YOOH + Si(OH)_4 \quad \text{(Eq. 6.3)}$$
$$\Delta M = -\ 285{,}88\ g.mol^{-1}{}_{Y2Si2O7}$$

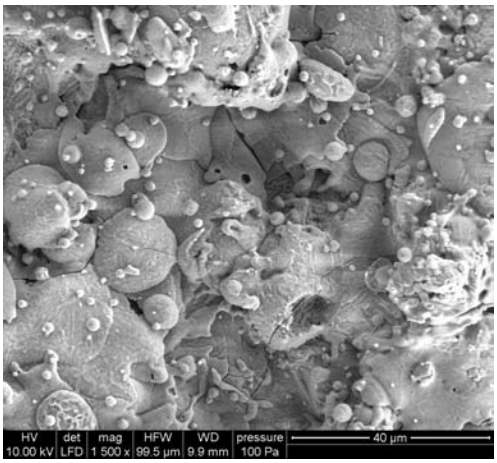
Par la suite, la perte de masse après 195 heures de corrosion plus importante dans le cas de l'EBC cristallisée que dans le cas de l'EBC brute s'explique par sa moindre réactivité vis-à-vis de $Al(OH)_3$, contribuant à une moindre perte de masse.

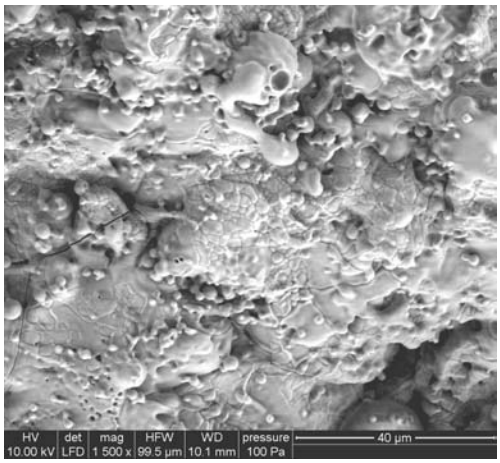
Quant à l'EBC 2, les analyses chimiques montrent que la proportion de chaque phase semble constante tout au long de la corrosion (rapport Y/Si constant). Une petite quantité de YAG n'apparaît qu'en fin de corrosion pour l'EBC brute (500 heures). Bien que les EBC 2 possèdent les mêmes

phases que les EBC 1, elles sembleraient moins réactives vis-à-vis de $Al(OH)_3$. Le mécanisme de corrosion est identifié comme étant celui des équations 6.2 et 6.3. La constante de volatilisation enregistrée pour des temps de corrosion supérieurs à 195 heures est identique pour les EBC brute et cristallisée, ce qui implique que le degré de cristallisation du dépôt n'a pas d'influence sur la résistance à la corrosion ou qu'une cristallisation rapide du dépôt se produit dans les conditions de corrosion. La vitesse de récession associée à cette constante de volatilisation est plus élevée que celle prévue par la thermodynamique. Deux hypothèses permettent d'expliquer cet écart :

- la poudre initiale possède une stabilité sous air humide insuffisante (cf. 6.2), ce qui impliquerait une mauvaise résistance à la corrosion du dépôt. La vitesse de récession mesurée dans cette expérience est tout de même nettement plus faible que celle mesurée sur les poudres initiales (stabilité multipliée par 19 environ) et est inférieure à celle de la silice. Ce résultat encourageant pourrait supposer que la pureté de la poudre initiale n'a que peu d'influence sur la résistance à la corrosion du dépôt final.
- trois faces du composite étant non revêtues, la silice formée se volatilise également. Ceci induit alors une perte de masse plus importante, et donc une vitesse de récession plus élevée.

Enfin, les surfaces des barrières environnementales corrodées ont été observées au MEB : pour les EBC 1 et 2, la morphologie des dépôts change au cours du temps de corrosion (Fig. 6.17). 3 ou 8 heures de corrosion à 1400°C génèrent la formation de grains à la surface du dépôt cristallisé ou brut respectivement. Après 40 heures de corrosion, la microstructure en splats présente initialement à la surface du dépôt disparaît peu à peu au profit de grains. Plus le temps de corrosion augmente, plus les grains grossissent : un frittage se produit lors de la corrosion. Après 195 heures, des trous dans les grains se forment pour l'EBC 1, ce qui confirme la volatilisation de $Si(OH)_4$, dû à un apport de $Al(OH)_3$.

a/ 

b/ 

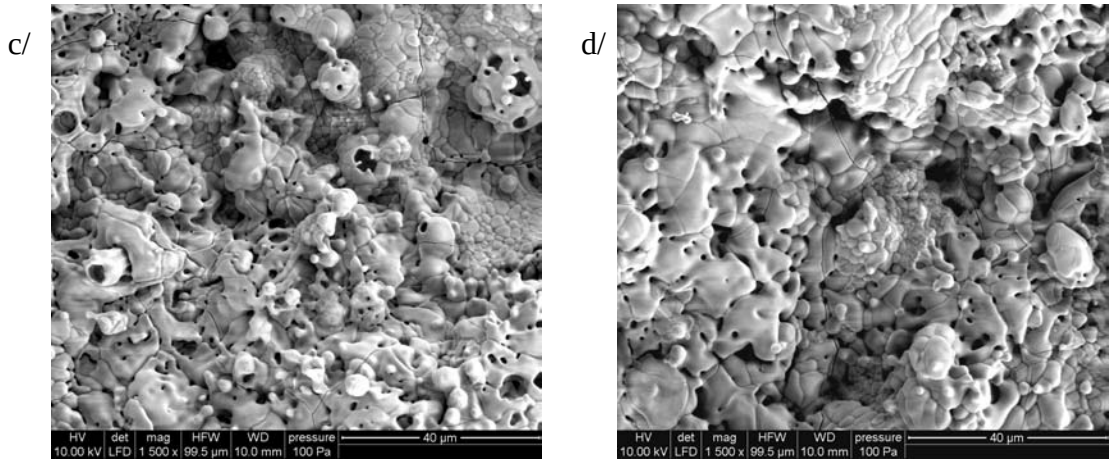


Figure 6.17 : Surface de l'EBC 1 brute après a/ 1 heure ; b/ 40 heures ; c/ 195 heures et d/ 500 heures de corrosion à 1400°C sous 50 kPa d'eau à P_{atm} (v_{gaz} = 5 cm.s^{-1})

Par ailleurs, des coupes polies ont été réalisées pour observer la section du revêtement (Fig. 6.18).

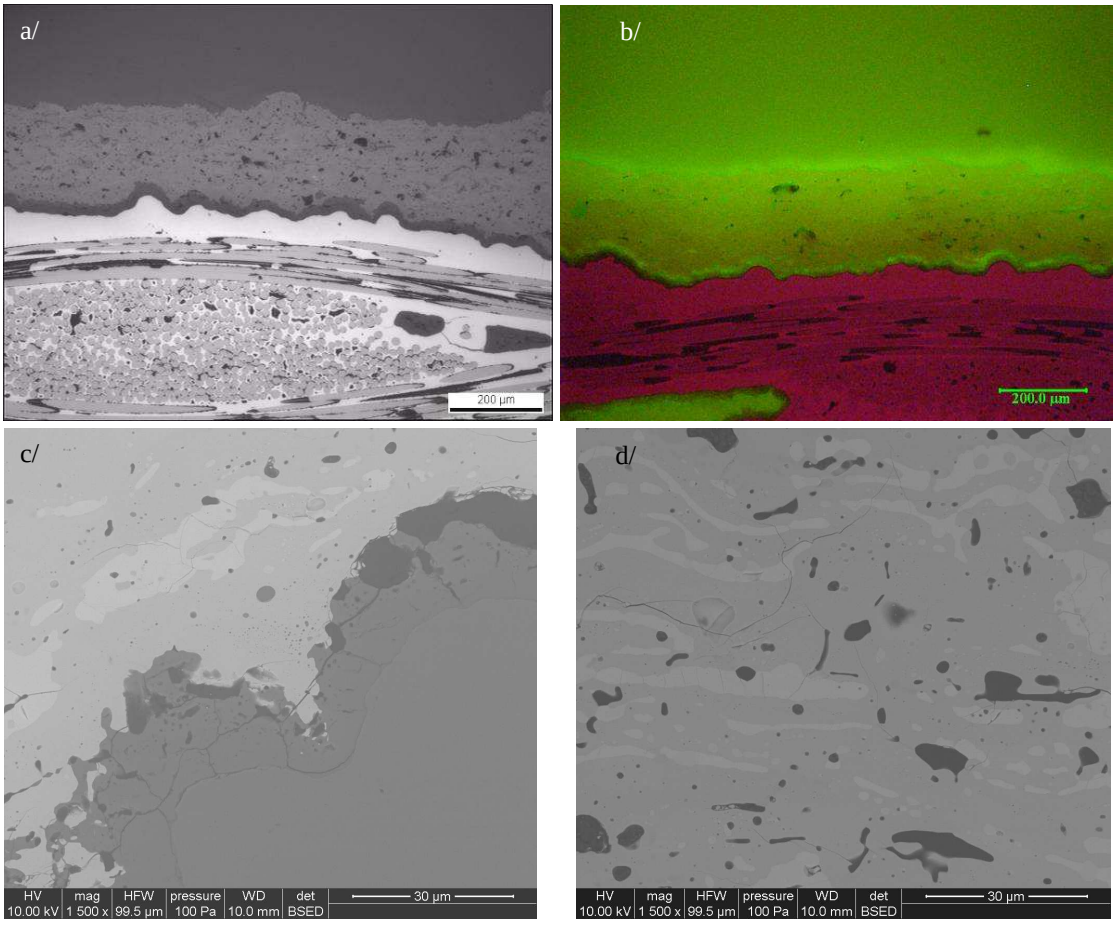


Figure 6.18 : Section de l'EBC 1 brute après 500 heures de corrosion à 1400°C sous 50 kPa d'eau à P_{atm} (v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}) a/ vue d'ensemble (MO) et b/ vue d'ensemble (fluorescence) ; c/ interface dépôt / substrat ; d/ détail du dépôt.

Le dépôt présente de la porosité fermée et quelques microfissures, qui se limitent à l'épaisseur d'un splat ou qui sont parallèles au substrat (elles s'arrêtent souvent dans les porosités du dépôt). Ces fissures ne sont pas catastrophiques pour l'intégrité du dépôt. A l'interface revêtement / composite, une couche de silice s'est formée, ce qui a été montré par analyses chimiques : elle apparaît fissurée. Cette fissuration provient de la transformation allotropique de la silice lors du refroidissement. A

l'interface silice / revêtement, de grosses porosités entre le revêtement et la silice sont observées et pourraient engendrer une décohésion le long de l'interface silice / revêtement. Plusieurs hypothèses peuvent être émises sur sa formation :

- le revêtement étant dense, seule une diffusion ionique peut apparaître si le revêtement est perméable. Ainsi, une faible pression d'eau ou de dioxygène apparaît à l'interface revêtement/ silice et dans ces conditions une oxydation active de la silice se produit (volatilisation de SiO).
- Seule une face du composite étant revêtue, l'eau peut diffuser aisément et engendrer une volatilisation de silice sous forme de $Si(OH)_4$.
- L'interface revêtement / composite possède initialement des petites porosités. Ces porosités peuvent coalescer sous l'effet du changement de la nature des phases.

L'épaisseur de silice formée à l'interface revêtement / composite est de l'ordre de 10 µm, Ainsi la diffusion ionique ou via les pores de l'oxygène vers SiC/SiC doit être faible. De plus, le composite n'apparaît pas endommagé par la corrosion.

Il aurait été intéressant d'étudier la corrosion du composite SiC/SiC nu pour étudier l'intérêt de l'application de cette protection, en terme de cinétique de corrosion.

Les caractérisations sur les dépôts élaborés par projection plasma ont permis de dégager des tendances sur les relations microstructure / composition / résistance aux chocs thermiques et à la corrosion.

Tout d'abord, les dépôts élaborés sont amorphes, ou très peu cristallisés. Ainsi, lorsqu'ils subissent un cycle de cinq chocs thermiques, des macrofissures se créent et peuvent engendrer des décohésions le long de l'interface revêtement/composite. Pour éviter la formation des macrofissures lors de chocs thermiques, un traitement thermique dont la température est supérieure à 1000°C devrait être réalisé pour cristalliser le dépôt. En ce qui concerne la résistance à la corrosion, les dépots cristallisés et bruts possèdent le même comportement. Ainsi, contrairement à la résistance aux chocs thermiques, la résistance à la corrosion ne dépend pas du degré de cristallisation. De plus, il a été montré que même si la poudre utilisée pour la projection plasma n'est pas stable sous atmosphère humide, un dépôt relativement stable sous atmosphère oxydante et humide est obtenu.

Ainsi pour obtenir à la fois une excellente tenue aux chocs thermiques et une bonne résistance à la corrosion, il devra être privilégié un dépôt cristallisé élaboré à partir de poudres les plus stables possibles sous atmosphère oxydante et humide.

7 Conclusions et perspectives

Ce mémoire est consacré au développement de nouvelles protections anticorrosion, appelées également barrières environnementales, pour composites à matrice céramique de type SiC/SiC. Afin de répondre à cette problématique, la démarche expérimentale a été divisée en trois parties distinctes. Tout d'abord, les systèmes pouvant être envisagés ont été identifiés. Ensuite, ce choix a été validé par des études thermodynamiques et expérimentales. Enfin, le comportement des protections choisies sous chocs thermiques et sous corrosion a été étudié afin de conclure sur leur efficacité.

L'identification des barrières environnementales à envisager dans cette étude est basée sur la stabilité structurale des matériaux, leurs compatibilités thermomécaniques et chimiques avec SiC, et leur stabilité sous air humide. Initialement, les silicates, les aluminates et les tantalates de terre rare (où la terre rare est l'yttrium, le scandium, le dysprosium, l'erbium, l'ytterbium ou le lutétium) ont été retenus.

Pour valider ce choix, une étude expérimentale sur matériaux massifs (pastilles) a été menée pour déterminer à la fois la stabilité structurale des matériaux envisagés et leurs compatibilité thermomécanique et chimique avec SiC. Grâce à cela, la zone d'étude a été centrée sur une seule famille : les silicates de terre rare. Ces matériaux sont compatibles chimiquement avec SiC et possèdent un CTE proche de celui du composite s'ils ne contiennent pas de résidus d'oxyde de terre rare. Cependant, une transformation allotropique peut survenir dans ces matériaux. Celle-ci n'est pas catastrophique pour le dépôt puisque (i) le changement de volume lors de la transformation est négligeable dans le cas des disilicates de terre rare et (ii) l'état haute température reste métastable à basse température (les cinétiques de transformation inverse sont extrêmement lentes). Cette étude a permis de conclure que les disilicates de terre rare sont des candidats à privilégier, et en particulier ceux d'ytterbium. Quant aux tantalates et aux aluminates de terre rare, ils présentent un CTE trop élevé pour être compatibles thermomécaniquement avec le composite SiC/SiC. De plus, la compatibilité chimique des aluminates de terre rare avec SiC dépend de la proportion de SiC ou plus précisément de SiO_2. Ainsi, si des quantités importantes se forment accidentellement à l'interface revêtement / composite, sa réaction avec l'aluminate peut conduire à une liquéfaction de ce revêtement. Pour ces raisons, les aluminates et les tantalates de terre rare ont été rejetés de l'étude.

Par la suite, la stabilité sous air humide des silicates de terre rare a été quantifiée grâce à une modélisation thermodynamique. Dans un premier temps, les données thermodynamiques des hydroxydes de terre rare, données manquantes dans la littérature, ont été évaluées. Pour cela, des essais de volatilisation ont été réalisés sur les oxydes de terre rare afin de déterminer les pressions partielles des hydroxydes au-dessus de l'oxyde. Il en résulte que les oxydes de terre rare se volatilisent selon deux mécanismes : le premier se produisant à basse température où REOOH est l'espèce gazeuse formée majoritairement sous air humide et le second à haute température où $RE(OH)_3$ est l'espèce prédominante formée sous corrosion. Dans les lois cinétiques de volatilisation des oxydes de lanthanides, l'énergie d'activation et le terme préexponentiel sont fonction du rayon ionique, à savoir que plus le rayon ionique du lanthanide est grand, plus leurs valeurs sont élevées. Pour l'yttrium et le scandium, les valeurs d'énergie d'activation et de terme préexponentiel semblent constantes. Par la suite, les pressions partielles de $RE(OH)_3$ et REOOH ont été calculées par modélisation thermodynamique. Leurs valeurs inférieures à celles de $Si(OH)_4$ pour des températures au moins inférieures à 1320°C sont à relier à leur stabilité thermochimique supérieure. Par comparaison des pressions partielles des différents hydroxydes de terre rare, l'oxyde d'ytterbium semble être le plus résistant à un milieu corrosif à haute température.

Bien que l'oxyde d'ytterbium présente la meilleure stabilité sous atmosphère oxydante et humide, une étude thermodynamique a été menée sur les silicates d'yttrium en raison d'une plus grande connaissance du système Y_2O_3-SiO_2 dans la littérature. L'évolution des phases condensées et gazeuses a été déterminée ; les phénomènes de décohésion ou de volatilisation pouvant survenir sont ainsi appréhendés. L'évaluation des pressions partielles en équilibre au-dessus des silicates d'yttrium a permis de conclure qu'ils sont de bons candidats en raison de leur stabilité accrue sous atmosphère oxydante et humide vis-à-vis de la silice. Ces résultats ont été confrontés à des essais de corrosion sur pastilles. Un bon accord est obtenu si les matériaux sont purs et bien cristallisés. Quel que soit le silicate d'yttrium considéré, la résistance à la corrosion dépend du degré de cristallisation. Le mode d'élaboration influe aussi sur la résistance à la corrosion. Par ailleurs, il a été déterminé que le classement des stabilités des oxydes de terre rare se retrouve également au niveau des silicates de terre rare. Ainsi, les silicates d'ytterbium sont les plus stables sous atmosphère oxydante et humide.

Par la suite, les silicates d'yttrium ont été déposés sur composites SiC/SiC par projection plasma. Initialement, ces dépôts sont adhérents sur le composite et sont très peu cristallisés. S'ils subissent un cycle de chocs thermiques, ils se fissurent dû à leur cristallisation qui se produit dès 1000°C. Les mêmes dépôts cristallisés (recuit post-élaboration à une température supérieure à 1000°C) ne se fissurent plus lors de chocs thermiques. Il se forme à l'interface du revêtement et du composite une fine couche de silice qui favorise un accrochage chimique entre le dépôt et le susbstrat. Des essais de corrosion ont été également menés à 1400°C sur les EBC brutes et cristallisées et mettent en évidence que le degré de cristallisation du dépôt n'a que peu d'influence sur la résistance à la corrosion.

Ainsi, durant cette thèse, en accord avec le cahier des charges, il a été développé une barrière environnementale, facilement industrialisable et présentant une excellente stabilité sous atmosphère oxydante et humide à 1400°C et une faible sensibilité à la fissuration.

Par la suite, l'élaboration de barrières environnementales à base d'ytterbium doit évidemment rester une priorité puisque les silicates d'ytterbium sont (i) stables structuralement jusque 1500°C au moins, (ii) compatibles chimiquement et thermomécaniquement avec SiC et (iii) les plus résistants à la corrosion par rapport aux autres terres rares.

Il serait également intéressant de mélanger des silicates de différentes terres rares. Ainsi une solution solide continue serait obtenue. Même si aucune amélioration de la résistance à la corrosion vis-à-vis d'un seul silicate de terre rare et aucune modularité des coefficients de dilatation thermique ne sont attendues, l'avantage de ces composés résiderait dans leur stabilité structurale, par stabilisation d'une variété allotropique.

Ces travaux pourront être complétés par des études mécaniques sur éprouvettes de traction revêtues et vieillies afin d'étudier leur résistance aux contraintes mécaniques résiduelles post-vieillissement ou en fatigue sous atmosphère oxydante et humide. Ainsi, l'effet de la dégradation chimique des constituants sur les propriétés mécaniques du composite (contrainte à rupture, déformation à rupture…) pourra être suivi.

Des vieillissements sur une plus large gamme de températures, de pressions, de vitesses de gaz et sous diverses atmosphères pourront être réalisés pour extraire les effets combinés des différents paramètres de vieillissement sur la volatilisation des revêtements. Ces données seront indispensables pour vérifier la validité des données thermodynamiques sur une large gamme de conditions.

Le comportement des EBC en présence de sels fondus (CMAS, Na_2CO_3) devra être également considéré en vue de l'application. En effet, même si la littérature mentionne la résistance de ces revêtements aux sels fondus, seule une quantification permettra un dimensionnement final de ce matériau en tant que revêtement.

Liste des articles publiés et des projets de publication

I. Brevet

E. Courcot, F. Rebillat, C. Louchet-Pouillerie, H. Tawil, *Barrière environnementale pour composite SiC/SiC* (brevet déposé le 24/12/2008).

II. Publication

E. Courcot, F. Rebillat, C. Louchet-Pouillerie, *Relation between synthesis process, microstructure and corrosion resistance of two yttrium silicates*. Materials Science Forum, 2008, vol. 595-598, p. 923-931.

III. Projets de publication

E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, C. Louchet-Pouillerie, Stability of Rare Earth Oxides in a Moist Environment at High Temperatures – Experimental and Thermodynamic Studies Part I: How to assess thermodynamic parameters from volatilization rates? (Annexe 3)

E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, C. Louchet-Pouillerie, Stability of Rare Earth Oxides in a Moist Environment at High Temperatures – Experimental and Thermodynamic Studies Part II: Comparison of the rare earth oxides. (Annexe 4)

E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, C. Louchet-Pouillerie, Thermochemical stability of the Y_2O_3-SiO_2 system. (Annexe 5)

IV. Actes de congrès avec comité de lecture

E. Courcot, F. Rebillat, C. Louchet-Pouillerie, *Relation between synthesis process, microstructure and corrosion resistance of two yttrium silicates*. 7^{th} High Temperature Corrosion and protection of Materials (HTCPM 2008), Les Embiez, France, 18-23 Mai 2008 (poster).

E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, *From the volatility of simple oxides to that of mixed oxides : thermodynamic and experimental approaches.* PACRIM 8, Vancouver, Canada, 31 Mai – 5 Juin 2009 (conférence). (Annexe 6)

E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, *How to assess thermodynamic data of gaseous hydroxides from volatilization studies ?* PACRIM 8, Vancouver, Canada, 31 Mai – 5 Juin 2009 (poster)

E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, *Thermochemical stability of rare earth sesquioxides under a moist environment at high temperature*. PACRIM 8, Vancouver, Canada, 31 Mai – 5 Juin 2009 (poster)

V. Acte de congrès sans comité de lecture

E. Courcot, F. Rebillat, H. Tawil, *Une brasure céramique utilisée en tant que protection antioxydation à haute température sous atmosphère humide*. Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique (GFC), Cherbourg, France, 13-15 Mars 2007 (conférence).

E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, C. Louchet-Pouillerie, A. Aït-Chaou, *Yttrium sesquioxide chemical stability in a moist environment : experimental and thermodynamic studies*. 2nd International Congress on Ceramics (ICC2), Vérone, Italie, 29 Juin – 4 Juillet 2008 (poster).

E. Courcot, F. Rebillat, Thermochemical stability of rare earth silicates in a moist environment: thermodynamic and experimental approaches. Eurocorr 2009, Nice, France, 6 – 11 Septembre 2009 (poster).

E. Courcot, F. Rebillat, A. Quet, C. Louchet-Pouillerie, D. Gravelle, F. Gitzhofer, Yttrium silicates used as environmental barrier coatings. Eurocorr 2009, Nice, France, 6 – 11 Septembre 2009 (poster).

Références bibliographiques

[Abell 1974] **J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne, B. Lent,** *An investigation of phase stability in the Y_2O_3-Al_2O_3 system*. Journal of Materials Science, 1974, vol. 9, p. 527-537.

[Adachi 1998] **G-Ya Adachi, M. Imanaka,** *The binary rare earth oxides*. Chemical Reviews, 1998, vol. 98, 1479-1514.

[Adylov 1988] **G.T. Adylov, G.V. Voronov, E.P. Mansurova, L.M. Sigalov, E.M. Urazaeva,** *The Y_2O_3-Al_2O_3 system above 1473 K*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1988, vol. 33, p. 1062-1063.

[Alba 2009] **M.D. Alba, P. Chain, T. Gonzalez-Carrascosa,** *Synthesis, Rietveld Analysis and Solid State Nuclear Magnetic Resonance of X2-Sc_2SiO_5*. Journal of the American Ceramic Society, 2009, vol. 92, p. 487-490.

[Allendorf 2007] **M.D. Allendorf, T.M Besmann,** (page consultée le 02/03/2009). *Thermodynamics Resource (base de données Sandia National Laboratory)* [En ligne]. Adresse URL : http://public.ca.sandia.gov/HiTempThermo/

[Aparicio 2000] **M. Aparicio, A. Duran,** *Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites*. Journal of the American Ceramic Society, 2000, vol. 83, p. 1351-1355.

[Audisio 1999] **S. Audisio, *et al*,** *Revêtements et traitements de surface : Fonctionnalités, durabilité et procédés.* Presses polytechniques et Universitaires Romandes : Lausanne, 1999, 764 p.

[Bennett 1993] **T. Bennett, D. Poulikakos,** *Splat-quench solidification: estimating the maximum spreading of droplet impacting a solid surface*. Journal of Materials Science, 1993, vol. 28, p. 963-970.

[Bondar 1984] **I.A. Bondar, L.N. Korolyova, E.T. Bezruk,** *Titre.* Inorganic Materials, 1984, vol. 20, p. 214-218.

[Choi 1989] **G.M. Choi, H.L. Tuller, J.S. Haggerty,** *α-Ta_2O_5 An intrinsic fast oxygen conductor*. Journal of the Electrochemical Society, 1989, vol. 136, p. 835-838.

[Choi 1997] **H.J. Choi, J.G. Lee, Y.W. Kim,** *High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed silicon nitride-disilicate ceramics*. Journal of Materials Science, 1997, vol. 32, p.1937-1942.

[Christin 1979] **F. Christin**, *Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température*. Thèse Université de Bordeaux 1, 1979, n° d'ordre 641.

[Christin 2002] **F. Christin,** *Design, Fabrication and application of thermostructural compoistes (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites*. Advanced Enginnering Materials, 2002, vol. 4, p. 903-912.

[Chrysafi 2007] **R. Chrysafi, Th. Perraki, G. Kakali,** *Sol-gel preparation of 2CaO.SiO_2*. Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, p. 1707-1710.

[Cinibulk 1992] **M.K. Cinibulk, G. Thomas, S.M. Johnson,** *Oxidation behaviour of rare earth disilicate – silicon nitride ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, 1992, vol. 75, p. 2044-2049.

[Courcot 2008] **E. Courcot, F. Rebillat, C. Louchet-Pouillerie,** *Relation between synthesis process, microstructure and corrosion resistance of two yttrium silicates*. Materials Science Forum, 2008, vols. 595-598, p. 923-931.

[Eaton 2002] **H.E. Eaton, G.D. Linsey,** *Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapour and protection via environmental barrier coating approach*. Journal of the European Ceramic Society, 2002, vol. 22, p. 2741-2747.

[Eva 2000] **EVA**, Bruker AXS GmbH, Diffracplus, 2000.

[Fabrichnaya 2001] **O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, R. Weiland, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky,** Phase Equilibria and Thermodynamics in the Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 system. Zeitschrift für Metallkunde, 2001, vol. 92, p. 1083-1097.

[Fauchais 2001] **P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs,** *Quo vadis thermal spraying ?* Journal of Thermal Spray Technology, 2001, vol. 10, p. 44-66.

[Fauchais 2004] **P. Fauchais,** *Understanding plasma spraying.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, vol. 37, p. R86 – R108.

[Federer 1990] **J.I. Federer,** *Alumina base coatings for protection of SiC ceramics*. Journal of Materials Engineering, 1990, vol. 12, p. 141-149.

[Felsche 1973] **J. Felsche,** *The crystal chemistry of the rare earth silicates*. Structure and Bonding, 1973, vol. 1, p. 99-197.

[Ferber 2004] **K.T. Ferber, C.M. Weyant, J.V. Guiheen, S. Wu, H.M. Chan, J.D. Almer,** *Tantalum oxide-based environmental barrier coatings.* In Proceedings of the 5th International Conference on High temperature Ceramic Matrix Composites (Seattle, Sept 2004), ed. M. Singh, R.J. Kerans, E. Lara-Curzio, R. Naslain. American Ceramic Society, Seattle, Washington, 2004.

[Fritsch 2006a] **M. Fritsch, H. Klemm, M. Herrmann, B. Schenk,** *Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment.* Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, p. 3557–3565.

[Fritsch 2006b] **M. Fritsch, H. Klemm,** *The water vapour hot gas corrosion behaviour of Al_2O_3-Y_2O_3 materials, Y_2SiO_5 and $Y_3Al_5O_{12}$-coated alumina in a combustion environment.* Proceeding of 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2006, vol. 27, p. 149-159.

[Fukuda 2003] **K. Fukuda, H. Matsubara,** *Anisotropic thermal expansion in yttrium silicate*. Journal of Materials Research, 2003, vol. 18, p. 1715-1722.

[Galerie 2002] **A. Galerie,** *Traitements de surfaces en phase vapeur*. Hermès Science Publisher, Lavoisier : Paris, 2002, 395 p.

[Grant 2007] **K.M. Grant, S. Krämer, J.P.A. Löfvander, C.G. Levi,** *CMAS degradation of environmental barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 2007, vol. 202, p. 653-657.

[Guiheen 2003] **J. Guiheen, C.-W. Li, H. Chan, M. Harmer, S. Wu., K. Faber, M. Moldovan, C. Weyant, K. More, M. Ferber,** *Evaluation of Tantalum Oxide-based Environmental Barrier Coatings.* EBC's for Microturbine and Industrial Gas Turbine Ceramics Workshop, Nashville, TN, 18-19 Novembre 2003.

[Gupta 1971] **T.K. Gupta, J; Valentich,** Thermal expansion of yttrium aluminium garnet. *Journal of the American Ceramic Society*, 1971, vol. 54, p. 355-356.

[Hashimoto 1992] **A. Hashimoto,** *The effects of H_2O gas on volatilities of planet forming major elements: I Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al- and Si- hydroxide gas molecules and its application to the Solar Nebula.* Geochimica and CosmoChimica Acta, 1992, vol. 56, p. 511-532.

[Haure 2003] **T. Haure,** *Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique*. Thèse Université de Limoges, 2003, n° d'ordre 64-2003.

[Haynes 2000] **J. A. Haynes, M.J. Lance, K. M. Cooley, M. K. Ferber, R. A. Lowden, D. P. Stinton,** *CVD mullite coatings in high temperature, high pressure air-H_2O*. Journal of the American Ceramic Society, 2000, vol. 83, p. 657-659.

[Hazel 2006] **B.T. Hazel, I. Spitsberg, C. Govern, B.A. Nagaraj,** *Protection of thermal barrier coating by an impermeable barrier coating*. United States Patent Application, n° 20060115659, Juin 2006.

[Heyrman 2005] **M. Heyrman, C. Chatillon,** *Evaporation/condensation coefficients as determined by the multiple Knudsen effusion cell method.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, vol. 66, p. 494–497.

[Hillert 1985] **M. Hillert,** *Thermodynamic modelling of phase diagrams, a call for increased generality*. Computer Modelling of Phase Diagrams, Conference Proceedings, The Metallurgical Society of AIME, Toronto, Canada, 13-17 Octobre, 1985.

[Huang 2004] **J.F. Huang, H.J. Li, X.R. Zeng, K.Z. Li, X.B. Xiong, M. Huang, X.L. Zhang, Y.L. Liu,** *A new SiC/yttrium silicate/glass multi-layer oxidation protective coating for carbon/carbon composites*. Carbon, 2004, vol. 42, p. 2356-2359.

[Iwata 2007] **T. Iwata, K. Fukuda, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion, P. Thomas,** *Structural Change of oxide ion conducting lanthanum silicate on heating from 295 K to 1073 K*. Solid State Ionics, 2007, vol. 178, p. 1523-1529.

[Jacobson 2001] **N.S. Jacobson, E.J. Opila, K.N. Lee,** *Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, vol. 5, p. 301-309.

[Jin 1995] **Z. Jin, Q. Chen,** *An assessment of the $YO_{1,5}$-$AlO_{1,5}$ system*. Calphad, 1995, vol. 19, p. 69-79.

[Klemm 2004] **H. Klemm, M. Fritsch, B. Schenk,** *Corrosion of ceramic materials in hot gas environment*. Proceedings of the 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2004, vol. 25, p. 463–468.

[Kumar 1992] **S. Kumar, C.H. Drummond, III,** *Crystallization of various compositions in the Y_2O_3-SiO_2 system*. Journal of Materials Research, 1992, vol. 7, p. 997-1003.

[Lacomba-Perales 2009] **R. Lacomba-Perales, D. Martinez-Garcia, D. Errandonea, Y. Le Godec, J. Philippe, G. Morard,** High pressure and high temperature X Ray diffraction studies of scheelite $BaWO_4$. *International Journal of High Pressure Research*, 2009, vol. 29, p. 76-82.

[Lee 1994] **K.N. Lee, N.S. Jacobson, R.A. Miller,** *Refractory oxide coatings on SiC ceramics*. MRS Bulletin, 1994, vol. 14 n° 10 p. 35-38.

[Lee 1995] **K.N. Lee, R.A. Miller, N.S. Jacobson,** *New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1995, vol. 78, p. 705-710.

[Lee 1996] **K.N. Lee, R.A. Miller,** *Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si_3N_4 ceramics*. Surface and Coatings Technology, 1996, vol. 86-87, p. 142-148.

[Lee 2000] **K.N. Lee,** *Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 133-134, p. 1-7.

[Lee 2003] **K.N. Lee, D. S. Fox, J.I. Eldridge, D. Zhu, R.C. Robinson, N.P. Bansal, R.A. Miller,** *Upper Temperature Limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*. Journal of The American Ceramic Society, 2003, vol. 86, p. 1299-1306.

[Lee 2005a] **K.N. Lee, J.I. Eldridge, R.C. Robinson,** *Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, 2005, vol. 88, p. 3483-3488.

[Lee 2005b] **K.N. Lee**, **D. S. Fox, N. P. Bansal,** *Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics.* Journal of the European Ceramic Society, 2005, vol. 25, p. 1705-1715.

[Li 2002] **C.-W. Li, D. Raybould, L.A. Xue,** *Environmental and thermal barrier coating for ceramic components*. United States Patent, n°20020136835, Septembre 2002.

[Liang 1999] **J.J Liang, A. Navrotsky, T. Ludwig, H.J. Seifert, F. Aldinger,** *Enthalpy of formation of rare earth silicates Y_2SiO_5 and Yb_2SiO_5 and N-containing silicate $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$*. Journal of Materials Research, 1999, vol. 4, p. 1181-1185.

[Liddell 1986] **K. Liddell, D.P. Thomson,** *X-Ray diffraction data for yttrium disilicates*. British Ceramic Transactions Journal, 1986, vol. 85, p. 17-22

[Louchet 2007] **C. Louchet-Pouillerie, E. Bouillon, H. Tawil, G. Gueldry, R. Bouvier,** *SiC ceramic matrix composite turbine parts with barium strontium aluminosiliacte anti-corrosion layer adhered using a Si-mullite gradient interlayer.* European Patent Office, n° FR2899226, 5 Octobre 2007.

[Madejski 1976] **J. Madejski**, *Solidification of droplets on a cold surface*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1976, vol. 19, p. 1009-1013.

[Maier 2006] **N. Maier, G. Rixecker, K.G. Nickel,** *Formation and stability of Gd, Y, Yb, and Lu disilicates and their solid solutions.* Journal of Solid State Chemistry, 2006, vol. 179, p. 1630-1635.

[Maier 2007] **N. Maier, K.G. Nickel, G. Rixecker,** *High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates $(Y,Yb,Lu)_2Si_2O_7$ in the presence of $Al(OH)_3$ impurities*. Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, p. 2705-2713.

[Mao 2008] **H. Mao, M. Selleby, O. Fabrichnaya,** *Thermodynamic reassessment of the $Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2$ and its subsystems*. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2008, vol. 32, p. 399-412.

[Moldovan 2004] **M. Moldovan, C.M. Weyant, D.L. Johnson, K.T. Faber,** *Tantalum oxide coatings as candidate environmental barriers*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, vol. 13, p. 51-56.

[More 2002] **K. L. More, P. F. Tortorelli, L. R. Walker, J. B. Kimmel, N. Miriyala, J. R. Price, H. E. Eaton, E. Y. Sun, G. D. Linsey,** *Evaluating environmental barrier coatings on ceramic matrix composites after engine and laboratory exposures*. In Proceedings of ASME Turbo Expo 2002, Amsterdam, The Netherlands, juin 2002.

[Naslain 1999] **R. Naslain,** *Matériaux pour les aéronefs : de plus en plus de composites structuraux et thermostructuraux*. L'Actualité Chimique, 1999, p. 72-75.

[Nishimura 2006] **T. Nishimura, S. Guo, N. Hirosaki, M. Mitomo,** *Improving Heat Resistance of Silicon Nitride Ceramics with Rare-Earth Silicon Oxynitride***.** Journal of the Ceramic Society of Japan; 2006, vol. 114, p. 880-887.

[Nowok 2001] **J.W. Nowok, J.P. Kay, R.J. Kulas,** *Thermal expansion and high temperature phase transformation of the yttrium silicate Y_2SiO_5.* Journal of Materials Research, 2001, vol. 16, p. 2251-2255.

[Ogura 1995] **Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto,** *Y_2SiO_5 as oxidation resistant coating for C/C composites*. In proceedings of ICCM-10, Whistler, Canada, août 1995.

[Opila 1997] **E.J. Opila, R. Hann,** *Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor*. Journal of the American Ceramic Society, 1997, vol. 80, p. 197-205.

[Opila 2004] **E.J. Opila, D.L Myers,** *Alumina volatility in water vapour at elevated temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 2004, vol. 87, p. 1701-1705.

[Price 1992] **J.R. Price, M. Van Roode, C. Stala,** *Ceramic oxide coated silicon carbide for high temperature corrosive environments*. Key Engineering Materials, 1992, vol. 72-74, p. 71-84.

[Raybould 2005] **D. Raybould, C.-W. Li, B. Schenk, T.E. Strangman, P. Chipko, L. Poandl,** *Oxidation barrier coatings for silicon based ceramics*. United States Patent, n° 20050112381, Mai 2005.

[Raybould 2006] **D. Raybould, C.-W. Li, B. Schenk, T.E. Strangman,** *Protective coating for ceramic components*. United States Patent, n° 20060099358, Mai 2006.

[Reid 1987] **R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling,** *The properties of gases and liquids, 4^{th} edition.* Edité par Mc Graw-Hill : New York, 1987, 745 p.

[Seifert 2005] **H.J. Seifert, S. Wagner, O. Fabrichnaya, H.L. Lukas, F. Aldinger, T. Ullmann, M. Schmücker, H. Schneider,** *Yttrium silicate coatings on chemical vapour deposition-SiC-precoated C/C-SiC: Thermodynamic assessment and high temperature investigation*. Journal of the American Ceramic Society, 2005, vol. 88, p. 424-430.

[Shafer 1959] **M.W. Shafer, R. Roy,** *Rare-Earth Polymorphism and Phase Equilibria in Rare-Earth Oxide-Water Systems.* Journal of the American Ceramic Society, 1959, vol. 42, p. 563-570.

[Sun 2007] **Z. Sun, M. Li, Z. Li, Y. Zhou,** *Hot corrosion of γ-$Y_2Si_2O_7$ in strongly basic Na_2CO_3 molten salt environment*. Journal of the European Ceramic Society, 2008, vol. 28, p. 259-265.

[Sundman 1981] **B. Sundman, J. Agren,** *A regular solution model for phases with several components sublattices, suitable for computer applications*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1981, vol. 42, p. 297-301.

[Thorpe 1992] **M. L. Thorpe, H. J. Richter,** *A pragmatic analysis and comparison of HVOF processes*. Journal of Thermal Spray Technology, 1992, vol. 1, p. 161-170.

[Toropov 1972] **N.A. Toropov,** *Handbook of phase diagrams of silicate systems*. I.P.S.T, 1972, 330 p.

[Tyurin 1999] **Y. N. Tyurin and A. D. Pogrebnjak**, *Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition.* Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 111, p. 269-275.

[Ueno 2007] **S. Ueno, T. Ohji, H.T. Lin,** *Corrosion and recession behaviour of zircon in water vapour environment at high temperature*. Corrosion Science, 2007, vol. 49, p. 1162-1171.

[Ueno 2008] **S. Ueno, T. Ohji, H.T. Lin,** *Corrosion and recession of mullite in water vapour environment*. Journal of the European Ceramic Society, 2008, vol. 28, p. 431-435.

[Warshaw 1959] **I. Warshaw, R. Roy,** *Stable and Metastable Equilibria in the Systems Y_2O_3-Al_2O_3, and Gd_2O_3-Fe_2O_3.* Journal of the American Ceramic Society, 1959, vol. 42, p. 434-438.

[Warshaw 1964] **I. Warshaw, R. Roy,** Progress in the Science and Technology of the rare earth, 1964, vol. 1, p. 204.

[Zinkevich 2007] **M. Zinkevich,** *Thermodynamics of rare earth sesquioxides*. Progress in Materials Science, 2007, vol. 52, p. 597-647.

Annexe 1 : Détermination du nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds Re caractérise un écoulement et plus particulièrement la nature de son régime (laminaire, turbulent, transitoire, …). Il représente le rapport entre forces d'inertie ($F_{inertie}$) et forces visqueuses ($F_{visqueuse}$) ou encore le rapport du transfert par convection ($T_{convection}$) par le transfert par diffusion ($T_{diffusion}$) de la quantité de mouvement (Eq. 5.6). Ce rapport diminue lorsque la température augmente (cf. évolution de η en fonction de la température).

$$\mathrm{Re} = \frac{F_{inertie}}{F_{visqueuse}} = \frac{T_{convection}}{T_{diffusion}} = \frac{\rho \times V \times L}{\eta} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Où ρ *: masse volumique du mélange gazeux (g.cm^{-3})*
V *: vitesse du mélange gazeux dans la zone chaude (cm.s^{-1})*
L *: longueur caractéristique de l'échantillon (cm)*
η *: viscosité dynamique du mélange gazeux (g.cm^{-1}.s^{-1})*

- Détermination de la masse volumique d'un mélange gazeux :

Dans l'hypothèse où le mélange gazeux *m* constitué de *n* espèces gazeuses (ici, $O_2/N_2/H_2O$) est considéré comme parfait, la masse volumique s'écrit :

$$\rho_m = \frac{P_{tot}}{100 \times RT} \sum_{i=1}^{n} x_i M_i \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Où $x_i = \frac{P_i}{P_{tot}}$ *: fraction molaire de l'espèce i*

P_i *: pression partielle de l'espèce i (MPa)*
P_{tot} *: pression totale de l'environnement considéré (MPa)*
M_i *: masse molaire de l'espèce i (g.mol^{-1})*
R *: constante des gaz parfaits (8,2 L.atm.K^{-1}.mol^{-1})*
T *: température de l'environnement considéré (K)*

- Détermination de la vitesse d'un mélange gazeux

Par définition, la vitesse V d'un gaz (en cm.s^{-1}) qui circule dans un tube s'écrit :

$$V = \frac{Q}{\pi r^2} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Où Q *: débit volumique (cm^3.s^{-1})*
R *: rayon du tube (cm)*

Le gaz obéit à la loi des gaz parfaits et $V_{T,P_{tot}}$ s'écrit :

$$V_{T,P_{tot}} = \frac{Q_{T_{amb},P_{tma}}}{\pi r^2} \frac{T}{T_a} \frac{P_{atm}}{P_{tot}} = v_{gaz} \frac{T}{T_{amb}} \frac{P_{atm}}{P_{tot}} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Où $Q_{Tamb,Patm}$ *: débit volumique à température ambiante et pression atmosphérique (T_{amb} = 296 K, P_{atm} = 0,1 MPa) (cm^3.s^{-1})*
T *: température de l'environnement considéré (K)*
P_{tot} *: pression totale de l'environnement considéré (MPa)*
v_{gaz} *: vitesse des gaz à 296 K (cm.s^{-1})*

➢ Détermination de la viscosité dynamique du mélange gazeux **[Reid 1987]**

Dans la gamme de pression 0,1 – 3 MPa, la littérature précise que la pression a un effet négligeable sur la viscosité d'un gaz. La viscosité dynamique η (en $g.cm^{-1}.s^{-1}$) est déterminée à partir de la relation de Chung et al :

$$\eta = 40{,}785.10^{-6}\frac{F_C\left(MT\right)^{1/2}}{V_C^{2/3}\Omega_V} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Où $$F_C = 1 - 0{,}2756\omega + 0{,}059035m_{dr}^4 + k \qquad \text{(Eq. 6)}$$

$$m_{dr} = 131{,}3\frac{m_d}{\left(V_C T_C\right)^{1/2}} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

$$\Omega_v = 1{,}16145\times\left(T^*\right)^{-0{,}14874} + 0{,}52487\left[\exp\left(-0{,}77320\times T^*\right)\right] + 2{,}16178\left[\exp\left(-2{,}43787\times T^*\right)\right] \qquad \text{(Eq. 8)}$$

$$T^* = 1{,}2593\frac{T}{T_C} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

M : masse molaire ($g.mol^{-1}$)
T : température (K)
T_c : température critique (K)
V_c : volume critique ($cm^3.mol^{-1}$)
Ω_V : intégrale de collision
F_c : facteur prenant en compte les formes moléculaires et les polarités des gaz dilués
ω : facteur acentrique (mesure la non-sphéricité de la molécule)
m_d : moment dipolaire (D)
m_{dr} : moment dipolaire réduit
k : facteur de correction pour les espèces très polaires

Dans le cas d'un gaz constitué de n espèces, la méthode semi-empirique de Wilke permet de déterminer la viscosité dynamique d'un mélange gazeux à T et P_{tot} à partir des viscosités à T et P_{tot} de chacun de ses constituants.

Soient n espèces constituant le mélange gazeux, la viscosité dynamique du mélange η_m (en $g.cm^{-1}.s^{-1}$) s'écrit :

$$\eta_m = \sum_{i=1}^{n}\frac{x_i\eta_i}{\sum_{j=1}^{n}x_j\varphi_{ij}} \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Avec : $$\varphi_{ij} = \frac{\left[1+\left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{1/2}\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8\left(1+\frac{M_i}{M_j}\right)\right]^{1/2}} \quad \text{et} \quad \varphi_{ji} = \frac{\eta_j}{\eta_i}\frac{M_i}{M_j}\varphi_{ij} \qquad \text{(Eqs. 11 et 12)}$$

Où *x_i, x_j : fractions molaires des espèces i et j*
η_i, η_j : viscosités dynamiques des espèces i et j ($g.cm^{-1}.s^{-1}$)
M_i, M_j : masses molaires des espèces i et j ($g.mol^{-1}$)

➢ Calcul du nombre de Reynolds

Comme le nombre de Reynolds diminue lorsque la température augmente, il a été choisi de le déterminer à 1400°C (température d'essai maximale où le nombre de Reynolds sera minimum). Le tableau 1 regroupe les valeurs nécessaires à son calcul.

	H_2O	O_2	N_2
x_i	0,5	0,1	0,4
M (g/mol)	18	32	28
P_{tot} (Mpa)	0,1		
T (K)	1673		
ρ_m (g/cm^3)	1,706E-04		
V (cm/s)	3,003E+01		
T_c (K)	647,3	154,6	126,2
P_c (atm)	221,2	50,4	33,9
V_c (cm^3.mol^{-1})	57,1	73,4	89,8
ω	0,344	0,025	0,039
m_d (Debye)	1,800	0,000	0,000
k	0,076	0,000	0,000
ε/k (K)	809,1	106,7	71,4
σ (Å)	2,641	3,347	3,798
m_{dr}	1,230	0,000	0,000
F_c	1,116	0,993	0,989
T* (K)	3,255	13,627	16,694
Ω_v	1,018	0,788	0,764
η (g.cm^{-1}.s^{-1})	5,236E-04	6,788E-04	5,699E-04
ρ_{1i}	1,000	1,147	1,183
ρ_{2i}	0,837	1,000	1,021
ρ_{3i}	0,827	0,979	1,000
η_m (g.cm^{-1}.s^{-1})	5,640E-04		
Re	9,081		

Tableau 1 : Valeurs permettant de calculer le nombre de Reynolds.

Annexe 2 : Etude bibliographique sur les revêtements

1 Introduction

Un matériau composite est défini comme étant un solide dans lequel au moins deux constituants sont associés afin d'obtenir un ensemble de propriétés originales que les constituants pris séparément ne permettent pas d'atteindre **[Naslain 1985]**. Ce type de matériau est généralement constitué d'une matrice et de fibres. En plus de la forme finale de la pièce, la matrice assure le transfert de charges vers les fibres et apporte la résistance chimique du matériau vis-à-vis de l'environnement extérieur. Les fibres, quant à elles, assurent la résistance mécanique. Généralement, une interphase en pyrocarbone (PyC) ou en nitrure de bore (BN) est placée entre les fibres et la matrice pour permettre une décohésion fibre/matrice et une déviation des fissures matricielles d'un mode I en mode II à la surface des fibres avec dissipation d'énergie **[Thébaut 1985]**.

Pour les applications concernant les moteurs aéronautiques, et plus particulièrement les chambres de combustion, des composites dits thermostructuraux de type SiC/SiC sont utilisés en raison de leur aptitude à résister aux hautes températures (>1000°C). Cependant, bien que réfractaires, ces matériaux se dégradent sous atmosphère oxydante dans le domaine des basses températures (<1000°C). En effet, dès 500°C, l'interphase de PyC, s'oxyde sous forme de CO_2 à cause de l'arrivée de dioxygène par les microfissures présentes dans la matrice **[Filipuzzi 1991, Filipuzzi 1994]**. Les fibres sont ainsi seules à supporter la charge. Par conséquent, la faible résistance à l'oxydation de l'interphase de PyC limite la durée de vie du composite. Depuis, des améliorations ont été apportées afin de limiter cette oxydation vers le coeur du matériau. La solution envisagée a été d'introduire au sein de la matrice un élément supplémentaire capable, lors de son oxydation (dès 500°C), de produire un oxyde fluide venant combler les fissures au sein de la matrice. Cette matrice est alors appelée matrice auto-cicatrisante (MAC) **[Vandenbulk 1996, Lamouroux 1999]**. Le candidat utilisé est le bore (sous forme de B_4C). En effet, cet élément s'oxyde dès les basses températures en B_2O_3, dont le point de fusion est de 450°C. Ainsi, grâce au bore, la diffusion de l'oxygène vers le coeur du composite est limitée. La formation d'un borosilicate par oxydation simultanée du SiC et du B_4C permet d'apporter un milieu moins perméable à l'oxygène. Cependant, dès 500°C, B_2O_3 se volatilise sous atmosphère humide sous la forme d'hydroxydes. De plus, au-dessus de 1200°C, il s'y superpose une volatilisation de la couche protectrice de silice, SiO_2 en $Si(OH)_4$ **[Opila 1999a, Opila 1999b]**. Ceci entraîne alors une dégradation du composite. Dans ce contexte, l'application d'une protection extérieure semble s'avérer nécessaire pour satisfaire aux exigences imposées par les conditions de service.

La disponibilité de composites à matrice céramique, avec une protection efficace contre l'oxydation et/ou la corrosion, autoriserait de nombreuses avancées dans les domaines aéronautiques et spatiaux. Des températures plus élevées dans les moteurs pourront être acceptées, tout en s'affranchissant (ou du moins limitant) des problèmes de refroidissement des pièces. Par conséquent, les consommations en carburant, ainsi que les émissions de NO_x pourront être réduites (Fig. 1). La durée de vie de ces matériaux céramiques devra alors être garantie sur quelques milliers d'heures. Une réduction importante des coûts de production et d'exploitation serait également possible **[Rebstock 1997]**.

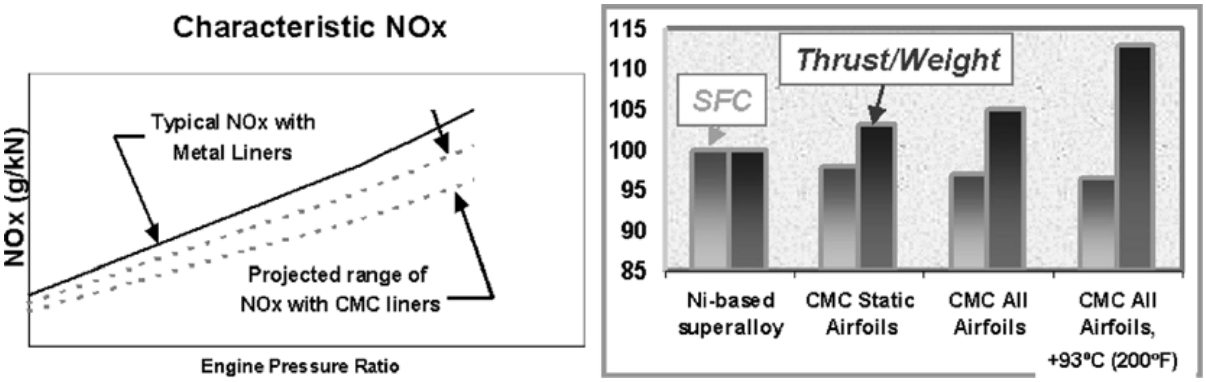


Figure 1 : Avantage des composites à matrice céramique dans les émissions de NO_x (gauche) et dans la consommation de carburant (SFC) et dans le rapport force de propulsion/poids (droite) **[Spitsberg 2004].**

Dans ce chapitre, les différents types de protection anti-oxydation et anti-corrosion sont décrits avec une attention particulière sur les protections externes, dont les principales fonctions sont détaillées. De plus, les techniques d'évaluation de ces protections sont brièvement énoncées. Par la suite, un état de l'art sur les barrières thermiques et environnementales est dressé. Ce dernier permettra d'identifier la logique de développement de ces protections externes. Enfin, une analyse critique sera effectuée afin d'identifier les matériaux de revêtement à étudier durant cette thèse, et leur mode d'élaboration.

2 Les protections anti-oxydation et anti-corrosion

2.1 Les différentes protections

De nombreux systèmes de protection contre l'oxydation et la corrosion ont été étudiés afin d'améliorer la durée de vie des composites à matrice céramique lors d'applications à haute température. Trois solutions ont été développées :

- les protections internes qui permettent la cicatrisation des fissures du matériau afin de limiter la propagation de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau au cœur du matériau ;
- les protections par inhibiteurs d'oxydation qui ont pour but de bloquer les sites actifs d'oxydation ;
- les protections externes qui consistent en des revêtements limitant la diffusion des espèces oxydantes et corrosives (oxygène, vapeur d'eau) vers la surface du matériau.

2.1.1 Protection interne

La protection interne a pour rôle de colmater les fissures à l'intérieur du matériau. Les composites à matrice carbure de silicium (C/SiC, SiC/SiC) ont été développés dans ce but **[Christin 1979]**. Sous atmosphère oxydante à partir de 1000°C, la matrice est cicatrisée par formation de silice, qui comble les ouvertures. Par la suite, l'introduction de bore au sein de la matrice SiC a permis l'abaissement de la température de cicatrisation grâce à la formation d'oxyde de bore (B_2O_3) à bas point de fusion (T_f = 450°C). Le concept de matrice auto-cicatrisante est alors né avec une matrice constituée de plusieurs couches de carbure contenant ou non du bore (SiC, B_4C, Si-B-C) capables de produire des phases liquides oxydes dans une large gamme de températures **[Vandenbulk 1996, Lamouroux 1999]**. Cependant, l'oxyde de bore étant très volatil, des études se sont orientées sur la stabilisation de cet oxyde soit en changeant la coordinence du bore (de 3 à 4), soit en liant

chimiquement l'oxyde de bore au sein d'un composé défini. En introduisant de l'aluminium, soit au niveau de la matrice **[Grente 2004]**, soit à l'interface fibre / matrice **[Gogotsi 2005]**, l'alumine formée peut constituer un composé défini avec l'oxyde de bore ($9Al_2O_3.2B_2O_3$ ou $2Al_2O_3.B_2O_3$) (Fig. 2).

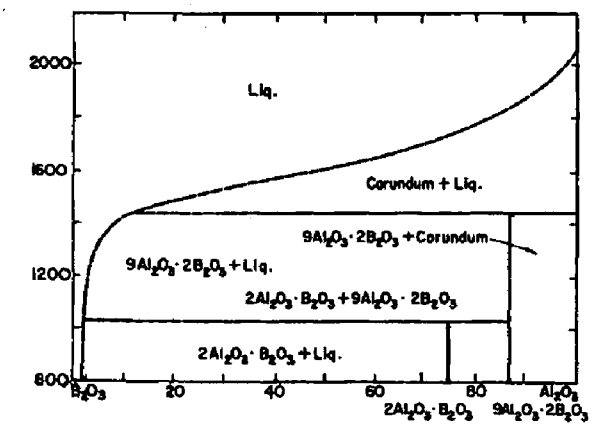


Figure 2 : Diagramme de phases B_2O_3-Al_2O_3.

2.1.2 Protection par des inhibiteurs d'oxydation

L'application d'inhibiteurs d'oxydation concerne en général un renfort fibreux de type carbone.

L'effet inhibiteur d'oxydation de l'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$) a été montré par Wicke **[Wicke 1955]** et McKee **[McKee 1972]** sur des matériaux carbonés. Les molécules de $POCl_3$ forment une couche fortement adsorbée à la surface du matériau qui constitue une barrière physique contre l'oxydation du carbone. De même McKee a mis en évidence le blocage des sites actifs d'oxydation sur les bords des plans carbonés suite à la décomposition vers 500°C d'esters de phosphate ou de phosphite **[McKee 1984]**. Des préformes carbonées ont aussi été imprégnées par une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) qui permet de limiter la réactivité des sites actifs d'oxydation à la surface des fibres par la formation de liaisons C-O-P **[Labruquère 1998]**.

Cependant, l'introduction de passivateurs de sites actifs est, à elle seule, insuffisante pour permettre l'utilisation en longue durée de composés carbonés sous atmosphère oxydante à basse température. De plus, l'efficacité de ces « poisons » s'évanouit à plus haute température (T > 1000°C) en raison de leurs volatilités, de la diversification de la nature des sites actifs et des mécanismes réactionnels d'oxydation.

2.1.3 Protection externe : barrières environnementale et thermique

La protection externe a pour but de protéger le substrat contre l'environnement agressif rencontré notamment dans les moteurs aéronautiques. Ainsi, les matériaux utilisés doivent être capables de résister dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire sous contrainte mécanique à très haute température et sous atmosphère oxydante et/ou corrosive (présence de vapeur d'eau, de sels fondus…), générée par combustion du kérosène. Historiquement, les revêtements ont été développés pour protéger le composite des sels fondus. Puis, il a été démontré que dans les conditions d'utilisation, la silice, SiO_2, formée par oxydation du SiC se volatilisait sous forme d'hydroxydes $Si(OH)_4$ **[Opila 1997]**. Par conséquent, les efforts se sont tournés vers le développement de barrières contre les espèces corrosives, permettant ainsi de limiter la volatilisation de la silice.

D'une manière générale, les travaux entrepris ont consisté à développer des revêtements permettant d'accroître la durée de vie du composite. Deux types de solutions ont été envisagés :

- Les barrières thermiques (TBC : Thermal Barrier Coating), qui consistent à limiter la conduction de chaleur à cœur du matériau, et ainsi abaisser la température à la surface du composite à matrice céramique.
- Les barrières environnementales (EBC : Environmental Barrier Coating) qui forment une barrière de diffusion des espèces oxydantes et/ou corrosives et qui freinent ainsi l'oxydation du composite.

En fonction de la nature du substrat et des conditions d'utilisation, l'accent sera mis sur l'utilisation préférentielle d'un EBC ou d'un TBC, même si ces deux propriétés sont souvent liées, à savoir qu'un bon EBC doit posséder les propriétés d'un TBC, et inversement.

Dans la suite du mémoire, les protections externes de type TBC ou EBC seront considérées.

2.2 Les différentes fonctions d'un système de protection externe contre l'oxydation et la corrosion

La figure 3 schématise les principales fonctions que le revêtement doit remplir pour constituer une bonne protection contre la corrosion **[Lee 2000b]**.

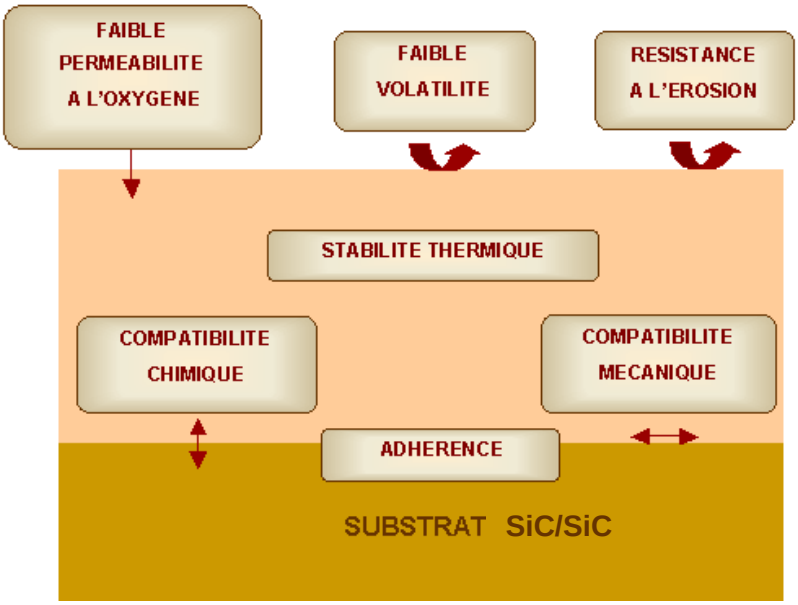


Figure 3 : Critères pour le choix du matériau de revêtement.

Le premier point est une bonne adhérence caractérisée par une liaison forte entre le revêtement et le substrat et par une compatibilité mécanique et chimique entre les matériaux utilisés. La liaison entre deux matériaux peut être d'origine mécanique, en raison de l'interpénétration des rugosités de surface des deux matériaux en contact ou chimique par réaction entre les matériaux pour former une troisième phase. Les obstacles à une bonne adhésion sont les contraintes thermiques qui peuvent se développer si les coefficients de dilatation thermique sont trop différents et les réactions chimiques parasites susceptibles de former une phase gazeuse et une porosité le long des interfaces. De plus, l'augmentation de la pression à l'interface revêtement/CMC peut alors conduire à l'écaillage du revêtement ou à la formation de bulles en présence d'une phase fluide. Ce phénomène se retrouve aussi lors de l'augmentation des vitesses d'oxydation des différents constituants.

Le second point concerne la stabilité du revêtement lui-même. Le système doit être stable jusqu'à la température maximale d'utilisation pour éviter les variations de composition ou les

changements de structure. L'efficacité de la protection est liée à la fois à sa vitesse de volatilisation et à la perméabilité à l'oxygène et/ou à l'eau de ses constituants.

Par ailleurs, si l'élaboration d'un revêtement non fissuré est impossible, la présence d'une phase cicatrisante est nécessaire pour combler les fissures et limiter l'accès de l'oxygène au sein du matériau.

Compte tenu de ces problèmes, de nombreux paramètres doivent être considérés dans le choix du système de protection. Le revêtement doit répondre à quatre grandes fonctions.

La première fonction est d'empêcher la réaction entre l'oxygène et le substrat en formant une barrière de diffusion : la perméabilité à l'oxygène et/ou à l'eau, qui est directement à relier au phénomène de diffusion ionique (ou moléculaire dans le cas de matériaux amorphes possédant des nanocanaux), est donc un paramètre essentiel. Les oxydes et en particulier la silice sont les meilleures barrières à la diffusion de l'oxygène (Fig. 4). Certains concepts de protection sont basés sur la formation d'une couche de silice. Cependant, une faible perméabilité devient inutile si le revêtement est fissuré. Les fissurations proviennent principalement :

- des contraintes thermiques : l'intensité des contraintes thermiques dépend de la différence de coefficient de dilatation thermique des matériaux et de leurs propriétés mécaniques ;
- de l'anisotropie du matériau : les matériaux cristallins à haute symétrie résistent généralement mieux aux chocs thermiques. Un gradient de composition à l'interface revêtement/CMC permet une variation continue des propriétés physiques et la répartition des contraintes sur un volume de matériau plus grand ;
- de l'apparition d'une nouvelle phase à l'interface substrat / dépôt ;
- des transformations allotropiques qui s'accompagnent d'importantes variations de volume de la maille élémentaire.

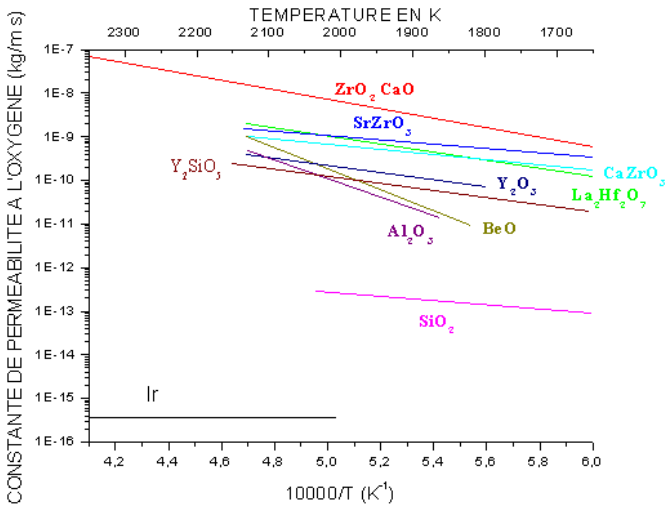


Figure 4 : Constantes de perméabilité à l'oxygène en fonction de la température de plusieurs matériaux réfractaires **[Richet 2003]**.

La seconde fonction est de protéger le substrat dans une large gamme de températures et de pressions, typiquement de 1000°C à 1600°C et de 100 kPa à 3 MPa avec une possibilité de cyclage thermique. Les constituants du système doivent donc être stables thermiquement et chimiquement jusqu'à leur température de fusion. Les oxydes sont, en général, stables dans l'air et les atmosphères

oxydantes mais la liaison oxyde/substrat nécessite souvent des sous-couches d'adaptation dont la température de fusion doit être au moins égale à celle de l'oxyde choisi. La gamme de température étendue et la difficulté d'élaborer un revêtement non fissuré nécessitent en général de prévoir la formation d'une phase cicatrisante.

La troisième fonction est d'assurer une protection pendant la durée la plus longue possible compte tenu de la volatilisation et de l'érosion du revêtement. La vitesse de volatilisation est le facteur limitant de nombreux systèmes de protection, en particulier ceux efficaces à basse température car leur tension de vapeur est en général très élevée à haute température. La durée de vie du revêtement à la température maximale d'utilisation est directement liée à la réfractarité de la phase oxyde formée.

La quatrième fonction est de limiter l'échauffement des pièces sous-jacentes. Cette fonction devient primordiale pour une barrière thermique. La chaleur accumulée en surface peut être dissipée par conduction thermique à travers le matériau et par rayonnement. La conductibilité thermique permet d'évacuer la quantité de chaleur transmise à travers une épaisseur donnée de matériau. Un compromis doit être trouvé entre la quantité de chaleur dissipée et la température atteinte par les structures sous-jacentes. Par ailleurs, une bonne conductibilité est également un gage de bonne résistance aux chocs thermiques. L'émissivité d'un matériau caractérise la quantité d'énergie émise par rapport à un corps noir (émetteur idéal). L'émissivité, qui doit être élevée, dépend de sa nature physico-chimique et de son état de surface. Elle varie avec la longueur d'onde, la direction d'émission et la température de surface. Par ailleurs, il est possible de diminuer la température au sein du revêtement en ayant une microstructure poreuse (taux de frittage faible) ou une faible densité **[Belmonte 2006]**. En effet, le frittage provoque un durcissement localisé, et donc une fragilisation. Il est le résultat de longues périodes d'exposition à des températures élevées (de l'ordre de 1100 à 1500°C) et aboutit également à une augmentation de la conductivité thermique de la céramique **[Tsipas 2003]**.

2.3 Evaluation des protections

Afin de vérifier si les précédentes fonctions sont respectées, le revêtement est soumis à différents essais en laboratoire et en conditions réelles d'utilisation (Tab. 1), qui permettent de juger de son efficacité. Quatre classes peuvent êtres distinguées : les fours, les installations à gradient thermique, les installations à grande vitesse de gaz et enfin le moteur lui-même. Le type d'information recueillie dépend de la nature des tests effectués (Tab. 2). Comme aucune technique ne permet d'obtenir simultanément toutes les informations souhaitées, il est nécessaire de cumuler les expériences.

Parallèlement à ces essais, le revêtement est généralement caractérisé au point de vue de la morphologie, de la composition, de la structure et de texture soit par des techniques usuelles (MEB, ESCA, microsonde, Auger, Raman,…), qui seront décrites ultérieurement, soit par des techniques originales, essentiellement basées sur l'optique. On peut citer par exemple l'électroluminescence, la MIR (Mid Infrared Reflectance), la TWI (Thermal Wave Imaging) et la PLPS (Photoluminescence Piezospectroscopy). Ces techniques de caractérisation non destructives (nommées également NDI : Non Destructive Inspection) sont essentiellement appliquées sur des barrières thermiques. La MIR et la TWI permettent de détecter des décohésions, entre le revêtement et le substrat, larges d'un millimètre. Quant à la PLPS, elle peut mesurer des décohésions de l'ordre du micromètre et grâce à elle, la qualité du revêtement, les dommages dans la couche de liaison ou dans la TGO peuvent être prédits avant l'occurrence de la décohésion **[Gell 2004]**.

Caractéristiques / Techniques		Température (°C)	Pression totale (kPa)	Durée de traitement	Environnement	P_{O2} (kPa)	P_{H2O} (kPa)	Vitesse des gaz
Four	Four classique isotherme sous air ambiant	1200 à 1350	100	0 - 6500 h	Air	20	2	0
	Four de corrosion isotherme sous air humide	1200 à 1350	100	1300 - 13500 h	90% H_2O 10% O_2	10	90	20 cm/s
	« Keiser Rig »	1200 à 1315	1000	500 – 5000 h	15% H_2O 85% air	170	150	0,05 - 0,3 cm/s
	Cyclage thermique dans four de corrosion	1200 à 1350	100	500 - 2000 h	90% H_2O 10% O_2	10	90	20 cm/s
Installation à gradient thermique	Laser gradient test							
	Flame Jet gradient test	1100 à 1900	100	250 - 4000 cycles	Gaz de combustion	Variable : dépend des atmosphères de combustion		
Installation à grande vitesse de gaz	Chambre de combustion	700 à 1250	100	50 - 300 h	Gaz de combustion	8	11	variable
	Chambre de combustion à haute pression	1100 à 1315	700-1000	500 - 4000 h	Gaz de combustion	67	90	140 m/s
Utilisation	Essai sur composant	1100 à 1250	500-1500	150 h	Gaz de combustion	Similaires à celles des moteurs		
	Moteur réel	1100 à 1350	500-1500	5000 h	Gaz de combustion	54	70	300 - 600 m/s

Tableau 1 : Comparaison des conditions des tests en laboratoire avec celles d'utilisation **[Meschter 2005]**.

Variables de tests	Four		Installation à gradient thermique		Installation à grande vitesse de gaz	Conditions d'utilisation
	Air	90% d'eau	Laser	Jet de flamme		
Adhérence EBC / Substrat	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Attaque d'eau à l'interface		✓				✓
Grande vitesse des gaz				✓	✓	✓
Gradient thermique de l'EBC / Température de surface			✓	✓		✓
Chauffage rapide / refroidissement lent				✓	✓	✓
Effets chimiques (CMAS, sels fondus)					✓	✓

Tableau 2 : Informations obtenues à l'aide des tests en laboratoire **[Spitsberg 2004]**.

3 Les revêtements utilisés

Comme montré précédemment, l'enjeu est d'élaborer un dépôt continu, non fissuré où les constituants doivent être inertes chimiquement entre eux et stables jusqu'à la température d'utilisation. Comme à l'heure actuelle, aucun matériau n'est susceptible de remplir toutes ces fonctions, il est souvent question de trouver des compromis (en privilégiant la stabilité du revêtement) et/ou d'envisager des structures multicouches. Dans ce paragraphe, les matériaux rencontrés dans les barrières thermiques et les barrières environnementales sont décrits.

3.1 Les barrières thermiques (TBC)

Les barrières thermiques sont des matériaux thermiquement isolants déposés sur des composants à protéger de la chaleur. Elles sont généralement présentes sur des pièces métalliques situées dans les parties chaudes des moteurs (aubes de turbine, chambres de combustion, têtes de pistons, soupapes, conduits de transition, ...). En général, à cela vient s'ajouter une fonction annexe : la protection de la pièce contre l'oxydation et la corrosion à chaud **[Jones 1997]**. Ainsi des systèmes multicouches sont employés afin de satisfaire à toutes les conditions rencontrées. Cependant, il n'y a pas de composition universelle de dépôt et il existe un grand nombre de compositions et de morphologies différentes pour ceux-ci.

La figure 5 schématise une barrière thermique. Elle est généralement constituée d'un dépôt céramique (§ 3.1.1), d'une fine couche d'oxyde et d'une sous-couche métallique (§ 3.1.2) en contact avec le substrat. La nature du substrat dépend des applications envisagées. Sont utilisés des aciers inoxydables et des alliages base nickel pour les turbines terrestres, et des alliages base nickel ou titane ainsi que des superalliages pour les turbines aéronautiques. Plus les températures de travail sont élevées, plus le substrat devra avoir un point de fusion élevé. C'est pourquoi, dans les moteurs d'avion, des superalliages base nickel de type AM1 , AM3, MCNG ou CMSX4, ou inconel (IN737, CTE = 16.10^{-6} K^{-1}) ou rené (MAR-M509, PWA 1480, PWA 1484), ou des alliages base titane sont utilisés. L'avantage d'un superalliage est l'augmentation de ces propriétés mécaniques avec la température. Aujourd'hui, l'utilisation de ces matériaux tend à être réduite au profit de matériaux céramiques, afin d'alléger la masse des pièces et d'augmenter les températures de fonctionnement.

Cependant, une barrière doit être nécessairement déposée sur ces matériaux afin de résister aux conditions d'utilisation **[Levi 2004]**.

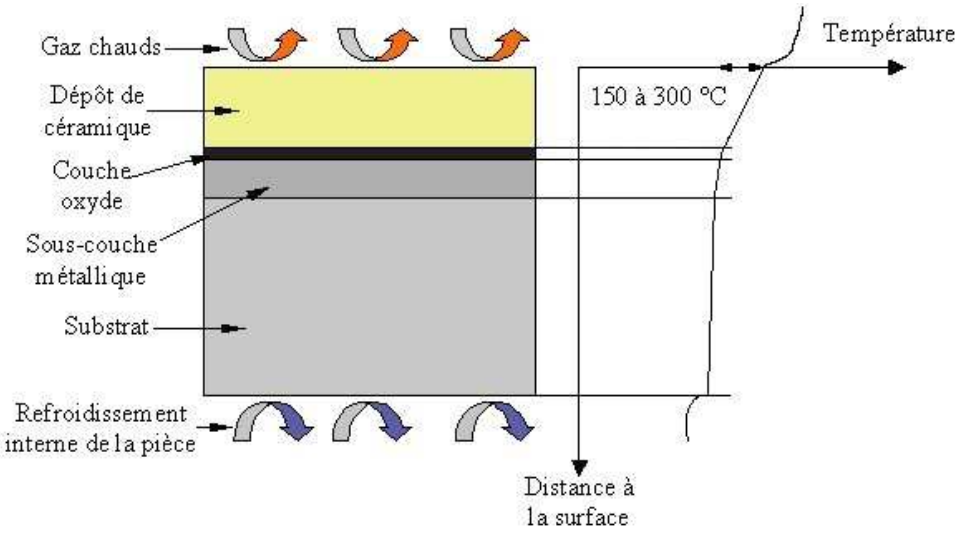


Figure 5 : Schéma d'une barrière thermique. (L'échelle dimensionnelle des différentes couches n'est pas respectée. A droite, le profil de température est schématisé à travers les couches) **[Tricoire 2005]**.

3.1.1 La couche supérieure

La couche supérieure en céramique doit avoir une faible conductivité thermique (inférieure à 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$), et présenter un coefficient de dilatation thermique le plus proche possible de celui du substrat afin de limiter les contraintes mécaniques dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et du revêtement. Elle doit enfin être à même de conserver ses propriétés, en particulier sa conductivité thermique, pendant de longues périodes d'exposition au milieu à haute température.

3.1.1.1 Description du système actuel

La zircone **[Beele 1999]** est souvent utilisée pour des applications de barrière thermique, ainsi que de protection contre l'usure. Elle présente un haut point de fusion (2680°C), un coefficient de dilatation thermique important pour une céramique (7.10^{-6} K^{-1} pour la phase monoclinique, 12.10^{-6} K^{-1} pour la quadratique) et une faible conductivité thermique (1,7 et 2,1 $W.m^{-1}.K^{-1}$, respectivement à 1000 et 1300°C pour la phase quadratique). Elle est caractérisée par trois phases allotropiques : monoclinique jusqu'à environ 1100°C, quadratique de 1100°C à 2370°C et enfin cubique jusqu'à la température de fusion (Fig. 6). Au refroidissement, la transformation de phase quadratique → monoclinique vers 900°C est de type martensitique, et s'accompagne d'un changement de volume conséquent de l'ordre de 4 à 6 %, ce qui est très dommageable pour le dépôt qui s'effrite immédiatement.

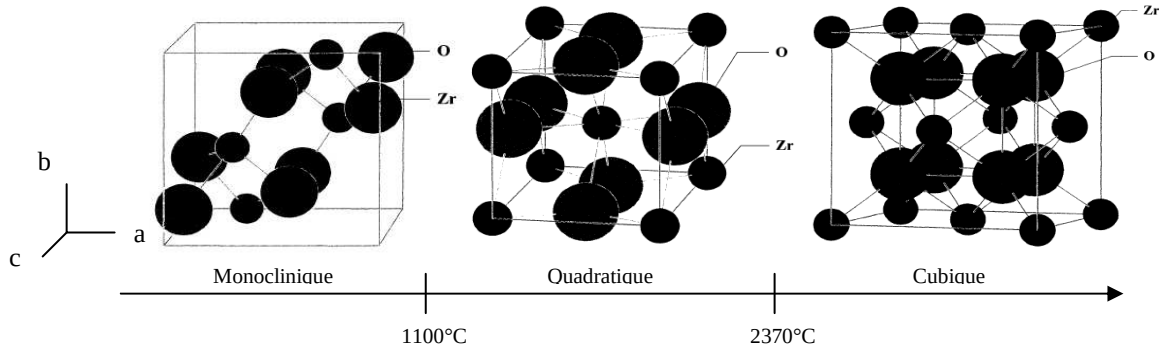


Figure 6 : Phases cristallographiques de la zircone **[Gibert 1998]**.

Afin de pallier ce problème, il est nécessaire d'empêcher cette transformation en stabilisant partiellement ou totalement la phase quadratique ; ceci est possible en ajoutant de l'yttrine Y_2O_3 qui forme une solution solide de substitution avec la zircone (Y^{3+} remplaçant aléatoirement Zr^{4+}), de la magnésie MgO, de la chaux CaO, de la cérine CeO_2, de la dysprosie Dy_2O_3 ou de l'ytterbie Yb_2O_3 **[Stöver 2004]**. La présence d'un élément stabilisant permet la formation de la phase t', phase quadratique non transformable. Ainsi, la microstructure de la zircone est multiphasée à température ambiante. L'yttrine est le stabilisant le plus utilisé dans les turbines, parce que la magnésie, la chaux et la cérine tendent à se déstabiliser vers 700-800°C. Ces stabilisants ont cependant une action limitée en température, car ils jouent également le rôle d'agent de frittage au-delà d'une certaine température : ainsi, MgO assure une bonne rétention de la phase quadratique jusqu'à environ 900°C **[Miller 1997]**, et Y_2O_3 fait de même jusque 1400°C. Par conséquent, si la zircone est exposée à des températures supérieures à ces valeurs, elle commence à se fritter, dégradant les propriétés thermiques et mécaniques. De plus, la phase quadratique se déstabilise progressivement en se transformant en phase monoclinique avec une variation de volume conséquente, catastrophique pour l'intégrité du dépôt. Il est également possible de stabiliser la phase cubique de la zircone en augmentant la quantité d'yttrine. La zircone est ainsi totalement stabilisée à partir de 13 % en masse d'yttrine jusqu'à sa température de fusion.

La couche supérieure des systèmes barrières thermiques des turbines terrestres et aéronautiques est actuellement majoritairement constituée de zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ) (7 à 8 % en masse) **[Belmonte 2006]**.

3.1.1.2 Evolution du système

Les recherches se portent aujourd'hui sur le développement de couches céramiques, capables de remplacer la zircone et pouvant être utilisées à plus haute température. Le tableau 1.3 regroupe les différentes propriétés de ces matériaux.

Matériaux	Température de fusion	CTE ($10^{-6}K^{-1}$)	Conductivité thermique λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Substrat (superalliage)		16 (293 K)	
Sous-couche MCrAlY		17,5 (293-1273 K)	
ZrO_2	2973 K	12 (1373-2623 K)	2,10 (à 1573 K)
8YSZ	2973 K	10,7 (293-1273 K)	2,17 (à 1273 K)
13YSZ	2973 K		2,12 (à 1273 K)
mullite	2123 K	5,3 (293-1273 K)	3,30 (à 1400 K)
Al_2O_3	2323 K	9,6 (1273 K)	5,80 (à 1400 K)
CeO_2	2873 K	13,0 (293-1500 K)	2,77 (à 1273 K)
$La_2Zr_2O_7$	2573 K	9,1 (293-1273 K)	1,56 (à 1273 K)
$BaZrO_3$	2963 K	8,1 (293-1273 K)	3,42 (à 1273 K)
TiO_2	2098 K	8,1 (293-1273 K)	3,30 (à 1400 K)
$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	2243 K	9,1	3,00 (à 1273 K)
$LaMgAl_{11}O_{19}$		10,1 (298-1473 K)	1,70 (à 1273 K)
$LaPO_4$	2343 K	10,5 (1273 K)	1,80 (à 973 K)
$ZrSiO_4$		4,99 (300-1700K)	3,46 (365-1810 K)

Tableau 3 : Propriétés des couches céramiques pouvant être utilisées **[Cao 2004]**.

Comme il sera vu ultérieurement, de l'alumine est présente dans la barrière thermique. Pour limiter le nombre d'éléments, certaines études ont été menées sur ce matériau. Il faut signaler que l'alumine α est la seule phase stable parmi les oxydes d'aluminium. Si les phases γ et δ sont présentes dans le revêtement, des transformations allotropiques accompagnées d'une variation de volume de l'ordre de 15% (γ→α) se produisent et conduisent alors à la création de fissures. Le dopage de l'alumine avec certains métaux de transition comme Cr_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3 ne stabilise qu'une partie de la phase α. L'alumine seule ne semble donc pas être un bon candidat, d'autant plus qu'elle possède une conductivité thermique élevée et un faible coefficient de dilatation thermique (vis-à-vis des pièces métalliques et par comparaison à la zircone yttriée). L'alumine a également été rajoutée à YSZ, améliorant dans ce cas les propriétés mécaniques du système et la résistance à la corrosion du substrat. Un gradient de composition allant de 8YSZ à Al_2O_3 permet d'augmenter la durée de vie d'un revêtement YSZ.

Par la suite, la cérine a été ajoutée à YSZ, en raison d'une plus faible conductivité thermique et d'un CTE plus élevé **[Heintze 1988, Sodeoka 1997, Lee 2000a]**. Elle permet une stabilisation de la phase quadratique jusqu'à plus haute température, de même que le mélange Y_2O_3-Sc_2O_3 **[Leoni 1998]**. Cependant, l'addition de cérine diminue les propriétés mécaniques, accélère le taux de frittage du revêtement, et est à l'origine d'une variation de la stoechiométrie au cours du temps compte tenu de la vaporisation de CeO_2 et de la réduction de CeO_2 en Ce_2O_3 **[Thornton 1997]**.

La porosité peut également être contrôlée : par exemple, des particules de polymère peuvent être co-injectées avec la zircone. Elles sont ensuite éliminées par un recuit ; les dépôts ainsi obtenus présentent des taux de porosité élevés, et donc une conductivité thermique plus faible **[Ahmaniemi 2004]**.

Une autre alternative consiste à diminuer la conductivité thermique de la zircone en incorporant des défauts dans le réseau cristallin. Ces défauts perturbent la propagation des phonons et jouent le rôle de centre de diffusion des ondes. Plus leur nombre augmente, plus la conductivité thermique sera faible. On trouve les structures de type pyrochlore (telles que $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$ ou $Gd_2Zr_2O_7$ **[Stöver 2004])**, de type fluorite ou encore de type magnétoplumbite, mais également la zircone yttriée dopée avec des oxydes de terres rares **[Bolcavage 2005]**.

Bien que les pyrochlores, comme $La_2Zr_2O_7$, possèdent une faible conductivité thermique, ils n'ont pas une durée de vie plus élevée que la zircone yttriée, puisque leur CTE est plus faible **[Cao 2001]**. Aujourd'hui, de la cérine est ajoutée à $La_2Zr_2O_7$ (substitution de ZrO_2 par CeO_2) **[Zhou 2007]**. Ceci permet d'augmenter le coefficient de dilatation thermique et d'améliorer la durée de vie **[Cao 2006]**. Elle devient comparable, voire meilleure à celle de la zircone yttriée. Des structures avec un gradient de composition céramique – céramique ou des céramiques en couches améliorent aussi la durée de vie en assurant un gradient contrôlé de leur coefficient de dilatation thermique. Il est ainsi possible de réaliser des structures comportant une couche de $La_2Zr_2O_7$ sur un dépôt de zircone yttriée. Cette composition aboutit à un doublement de la durée de vie de la barrière thermique à 1300°C, comparée à un dépôt « standard » de zircone yttriée **[Vaßen 2002]**. Il a été également montré l'intérêt des zirconates de terre rare ($RE_2Zr_2O_7$ ou RE = Er, Dy, Yb) de structure fluorite, qui présentent une conductivité thermique comprise entre 1,3 et 1,9 $W.m^{-1}.K^{-1}$ **[Xu 2006]**.

Les aluminates de lanthane de structure magnétoplumbite ($MMeAl_{11}O_{19}$, M =La, Nd, Me= alcalino-terreux) sont des candidats potentiels au remplacement de la zircone. Leur vitesse de frittage est huit fois moindre que celle de la zircone à haute température. Leur faible conductivité thermique est due à leur microstructure poreuse. Cependant, leur coefficient de dilatation reste trop faible vis-à-

vis des métaux, donc non approprié à l'utilisation sous fortes sollicitations mécaniques **[Friedrich 2001, Gadow 2002]**.

Les grenats sont aussi à considérer. Ceux de type $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ (x=0, 0.7, 1.4, 5) ont été proposés, notamment par Nitin, en tant que TBC **[Nitin 1977]**. Le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), plus particulièrement, possède des propriétés intéressantes : bonnes propriétés mécaniques à haute température, excellente stabilité jusqu'au point de fusion (1970°C), faible conductivité thermique, résistance à l'oxygène (diffusivité cent fois plus faible que la zircone) **[Padture 2000]**. Cependant, il possède un coefficient de dilatation thermique trop faible pour être compatible thermomécaniquement avec le substrat de type superalliage. Néanmoins, ce matériau demeure une solution à envisager pour un substrat de nature différente à plus faible coefficient de dilatation thermique.

D'autres composés ont été proposés, mais n'ont pas été retenus en raison d'un trop faible CTE ou de transformation allotropique ou encore de non-adhérence à l'alumine : $SrZrO_3$, $BaZrO_3$ de structure pérovskite **[Vassen 2000]**, les CMZP $(Ca_{0.6}Mg_{0.4})Zr(PO_4)_6$ **[Li 1993],** le phosphate de lanthane, les oxydes de terres rares.

3.1.2 La sous-couche et la couche d'oxyde

La zircone stabilisée possède une grande concentration de lacunes en oxygène ce qui favorise la diffusion ionique de l'oxygène vers la surface du substrat et ainsi son oxydation **[Fox 2004]**. La sous-couche, placée entre le substrat et la couche céramique, a donc pour rôle de protéger le substrat de l'oxydation et de la corrosion à haute température. Elle ne doit pas subir trop de contraintes et rester stable dans le temps. De plus, elle doit adhérer au substrat quelle que soit la température et la durée d'exposition et présenter une surface adhérente pour la couche céramique. Elle sert donc de couche d'adaptation pour accommoder les différences de coefficients de dilatation thermique entre la céramique et le substrat. Deux compositions sont généralement utilisées industriellement :

- un alliage MCrAlY, où M = Ni et/ou Co, souvent déposé par projection par plasma d'arc soufflé sous air et à pression atmosphérique (APS). La composition exacte de l'alliage permet d'obtenir un compromis entre la meilleure résistance à l'oxydation et la meilleure résistance au décollement du dépôt, garantissant ainsi la plus grande durée de vie à la pièce **[Fritscher 1995]** ;
- un dépôt d'aluminiure ou d'aluminiure modifié par du platine, obtenu par aluminisation en phase vapeur et suivi d'une diffusion d'une partie de l'aluminium dans le substrat.

Il est à noter que la durée de vie de la barrière thermique est plus étendue avec une sous-couche Al-Pt qu'avec un MCrAlY **[Gell 1999, Brossa 1993, Niu 1993]**.

Par ailleurs, grâce à cette couche, une fine couche d'oxyde ductile, appelée également TGO (Thermally Grown Oxide) pourra se développer. En effet, l'aluminium présent dans la sous-couche est consommé par l'oxygène diffusant dans la couche de zircone pour former de l'alumine (Fig. 7). Afin de favoriser la formation d'une couche oxyde dense et protectrice, la sous-couche doit être la plus uniforme possible. Des dépôts de MCrAlY ont été réalisés par voie électrochimique, en immergeant les pièces dans des bains de Cr et Ni, contenant des précurseurs « CrAlY ». L'obtention d'une épaisseur uniforme (200 - 225 µm) a permis de dépasser les 1000 cycles à 1050°C **[Khan 2003]**. La réalisation de dépôts nanostructurés de MCrAlY par HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) a également conduit à la formation d'une couche dense d'alumine par le biais d'une dispersion fine d'oxydes qui

favorise la nucléation de l'alumine **[Ajdelsztajn 2005]**. Souvent le dépôt est suivi d'une étape d'oxydation superficielle afin d'initier la formation de cette couche d'alumine.

Cependant, la croissance de la couche oxyde au cours du fonctionnement a pour effet d'appauvrir la sous-couche en élément aluminium qui doit diffuser pour être consommé en surface. Dans le même temps, l'aluminium réagit avec le nickel du substrat pour former des précipités intermétalliques Ni_3Al **[Koomparkping 2005]**. Il résulte une modification de la nature et donc des propriétés de la sous-couche, pouvant conduire à un décollement du dépôt à l'interface sous-couche/couche d'alumine. La formation des précipités intermétalliques Ni_3Al provoque l'apparition de trous à l'interface sous-couche/substrat pouvant aussi conduire à un décollement de la sous-couche (Fig. 7).

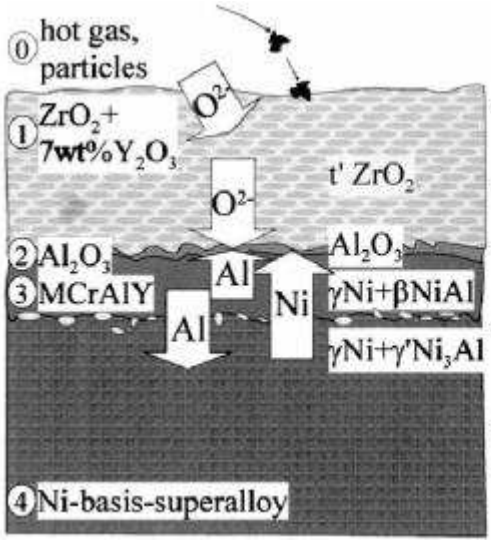


Figure 7 : Mécanismes d'oxydation de la sous-couche **[Stöver 1999]**.

Actuellement, les recherches portent sur l'amélioration de l'imperméabilité à l'aluminium et aux éléments d'alliage du superalliage. Il a été proposé d'intercaler une barrière de diffusion sous la forme d'une couche fine, dense et imperméable à l'oxygène, entre la sous-couche et le substrat de manière à augmenter la durée de vie de l'ensemble.

Une autre évolution envisagée est l'élaboration par projection plasma d'un système de barrière thermique en introduisant un gradient de composition entre les couches. Cette technique consiste à co-projeter, à teneurs variables, des poudres de zircone et de MCrAlY, de manière à obtenir un dégradé continu des propriétés du système de barrière thermique. Les particules métalliques apportent la ductilité et la ténacité et celles de zircone la résistance à la chaleur. L'adhésion du dépôt et sa durée de vie s'en trouvent améliorées par rapport à des structures « classiques » puisque la différence entre les coefficients de dilatation thermique intrinsèques à chaque constituant des couches ne se fait plus brusquement, mais progressivement **[Khor 2000a, Khor 2000b, Pan 2003]**.

3.2 Les barrières environnementales (EBC)

Les barrières environnementales, généralement constituées de multicouches ont été développées dans une toute autre logique par rapport aux barrières thermiques.

3.2.1 Historique et description du système de référence

Les matériaux de revêtement à base de silicates sont majoritairement utilisés, en raison d'un faible CTE, et d'une compatibilité chimique avec les substrats à base de silicium. Un des matériaux les plus étudiés et utilisés encore aujourd'hui est la mullite. Ce paragraphe est consacré à l'évolution de la composition de ces revêtements à base de mullite, jusqu'à la mise au point du BSAS, considéré comme système de référence.

3.2.1.1 Le revêtement mullite

La mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) a été l'un des premiers matériaux étudiés pour une application en tant que barrière environnementale. Tout d'abord, au début des années 1990, ORNL (Oak Ridge National Laboratory) a développé un procédé par voie barbotine permettant d'élaborer des revêtements riches en mullite **[Federer 1990]**. Dans le même temps, Solar Turbines a développé des revêtements en mullite projetés par plasma **[Price 1992]**. Même si ces revêtements présentent une très bonne durabilité sous corrosion à haute température, ils se fissurent, favorisant alors la diffusion des espèces oxydantes vers le SiC et conduisant à la récession du substrat. Par la suite, la NASA Glenn Group a pu montrer que la mullite projetée par plasma contenait une grande quantité de mullite amorphe (due au refroidissement rapide lors de la solidification) **[Lee 1995]**. La cristallisation de cette mullite amorphe à 1000°C, accompagnée d'une contraction de volume, a été identifiée comme source de fissures. Par conséquent, la NASA Glenn a optimisé la projection plasma de mullite en portant le substrat à des températures supérieures à 1000°C. Ainsi, un dépôt de mullite parfaitement cristallisée était obtenu, améliorant ainsi sa durabilité, son adhérence au substrat, sa résistance à la fissuration et aux chocs thermiques **[Lee 1994]**. Cependant, des travaux ont montré que la silice présente dans la mullite se volatilise et laisse place en surface à une couche d'alumine poreuse non protectrice (Fig. 8) **[Lee 1996]**. La volatilisation de la silice peut être estimée grâce à son activité. Dans le cas de la mullite, elle est de 0,4. De ce fait, les recherches ont, par la suite, consisté à développer une protection à ce revêtement, visant à diminuer la volatilisation de la silice dans la mullite.

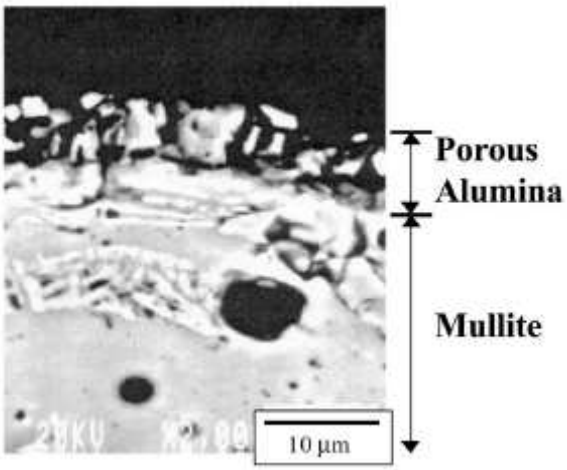


Figure 8 : Mullite après essai de corrosion dans le burner rig (50h, 1230°C, 6 atm, equivalent ratio = 1.9, vitesse des gaz = 2000 cm/s **[Lee 2000b]**

A l'inverse, un dépôt ultra fin (2 µm d'épaisseur) de mullite élaboré par CVD (procédé difficilement industrialisable) présente une très grande stabilité sous environnement corrosif à haute température, compte tenu de la stoechiométrie du revêtement formé, de sa densité et de sa structure bien cristallisée (pas d'évolution après 500 heures sous 1200°C, 10 bars, 1 bar d'eau) **[Haynes 2000]**. L'influence du procédé d'élaboration sur les performances du revêtement est ainsi mise en évidence.

3.2.1.2 Revêtement à base de mullite et de YSZ

Afin d'empêcher la volatilisation de la silice contenue dans la mullite en présence de vapeur d'eau, la NASA Glenn a sélectionné la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ : ZrO_2-8%massique de Y_2O_3), en raison de sa capacité à remplir son rôle de barrière thermique dans les conditions de combustion **[Lee 1994]**. Malgré une différence importante de dilatation thermique entre la zircone yttriée, la mullite et le carbure de silicium, le revêtement mullite/YSZ présente une bonne adhérence sous cyclage thermique sous air pour des temps courts, et aucune volatilisation de la silice contenue dans la mullite n'est observée. Cependant, après 1000 heures à 1300°C, le système présente une oxydation plus importante due aux fissures formées à l'interface mullite/SiC **[Lee 1996]**. Ces fissures provoquent la formation de silice, liée à l'oxydation du SiC, puis sa volatilisation, conduisant alors à un dépôt poreux. L'objectif suivant a donc été de remplacer YSZ, par un autre matériau possédant un coefficient de dilatation thermique plus proche de la mullite.

3.2.1.3 Revêtement à base de mullite et de BSAS

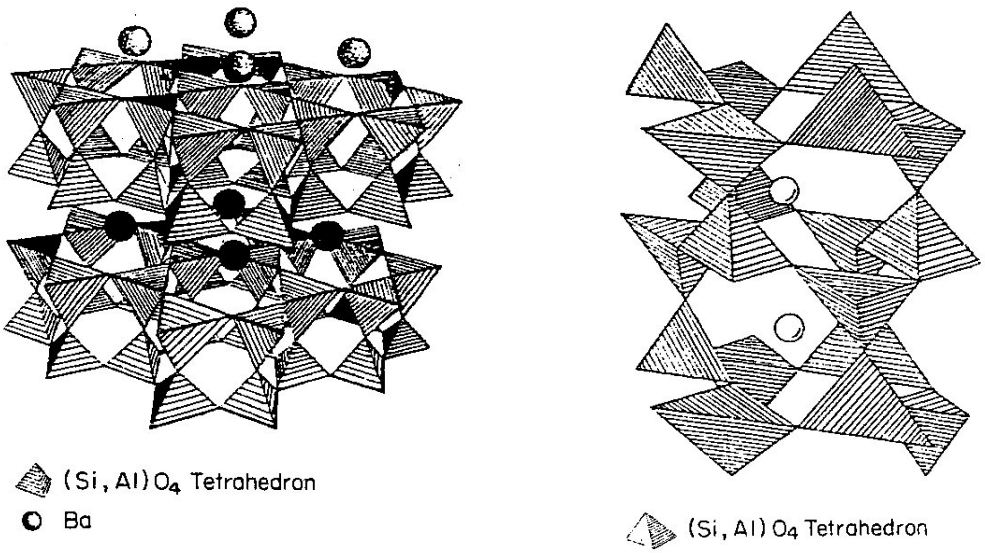
Grâce aux programmes américains NASA High Speed Research-Enabling Propulsion Materials (HSR-EPM) et DOE Ceramic Stationary Gas Turbines (CSGT) qui visent à remplacer les liners métalliques des chambres de combustion des turbines terrestres par des liners en composites de type SiC/SiC, un nouveau matériau, dont le CTE est de l'ordre de celui de la mullite, a été identifié : les aluminosilicates, comme notamment le BSAS ($(BaO)_x.(SrO)_{1-x}.Al_2O_3.2SiO_2$: aluminosilicate de baryum et de strontium). Il s'agit en fait d'une solution solide constituée d'aluminosilicates de baryum (BAS) et de strontium (SAS). Ces aluminosilicates dont le point de fusion est de l'ordre de 1750°C, ont une conductivité thermique faible et inférieure à YSZ (1,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$) **[Eaton 2002]**. Cette propriété recherchée dans les barrières thermiques, a fait du BSAS un candidat prometteur en raison de son aptitude à être employé aussi bien qu'en tant que barrière environnementale que thermique. Cependant, ces matériaux existent sous différentes formes allotropiques : l'hexacelsian et le celsian.

L'hexacelsian (de structure hexagonale, groupe d'espace P6/mmm), de coefficient de dilatation thermique élevé de l'ordre de 7 à 8.10^{-6} K^{-1}, a une structure en deux dimensions **[Drummond 1989]**. Dans cette structure, les tétraèdres $(Al, Si)O_4$ partagent trois sommets de manière à constituer une couche suivant une organisation hexagonale avec leurs sommets libres tous dirigés dans la même direction. Deux de ces couches sont reliées par leurs oxygènes libres formant ainsi des doubles couches de tétraèdres. Afin de conserver la neutralité du point de vue des charges, des atomes de baryum ou de strontium s'intercalent dans ces feuillets (Fig. 9.a). Les oxydes BaO et SrO étant des modificateurs de réseau, les atomes Ba et Sr ne sont pas liés au réseau SiO_2 **[Zarzycki 1982]**. Cette structure apporterait une faible protection contre la corrosion. En effet, l'espace entre les feuillets forme des tunnels qui favorisent le passage des molécules d'eau, donc l'attaque du substrat.

La forme celsian (de structure monoclinique, groupe d'espace I2/c), de coefficient de dilatation thermique de l'ordre de 4 à 5.10^{-6} K^{-1}, a quant à elle, une structure semblable à un feldspath dans lequel les quatre sommets des tétraèdres de silice sont liés, formant un réseau en trois dimensions

[Drummond 1989]. Comme pour la forme hexacelsian, des atomes de silicium sont substitués par des atomes d'aluminium. Des atomes Ba et Sr insérés dans les grandes cavités de la structure assurent la neutralité des charges (Fig. 9.b). D'après **[Guillem 1984]**, les atomes Al et Si présents dans la forme celsian sont répartis statistiquement dans les sites tétraèdriques de telle sorte que chaque tétraèdre d'aluminium soit lié à quatre tétraèdres de silicium et inversement. Cette structure serait plus résistante que la forme hexacelsian vis-à-vis de la corrosion. En effet, comme la structure n'est pas lamellaire, les molécules d'eau ont plus de difficulté à accéder à la surface du substrat. Ces observations montrent ainsi l'intérêt de protéger le substrat par un aluminosilicate ayant la forme celsian.

L'hexacelsian, métastable au-dessous de 1550°C, est en fait la forme cinétique, à savoir que dès la température ambiante, cette phase se forme plus rapidement que celle stable thermodynamique, le celsian **[Eaton 2002]**. L'enjeu réside donc à transformer la phase hexacelsian en celsian, dont le passage est lié à la rupture des liaisons et à un réarrangement local des atomes (rotation de 180° des tétraèdres, avec rupture des liaisons entre eux). Le choix du BSAS en tant que revêtement externe a été dans ce sens. Le BAS apporte une bonne résistance à la corrosion au matériau, mais la transformation du BAS sous la forme celsian est difficile. Le SAS, en revanche cristallise plus facilement en celsian et l'effet du strontium semble pouvoir se lier à celui du baryum au sein du BSAS pour obtenir un compromis : une bonne tenue à la corrosion avec un matériau qui passe plus rapidement de la forme hexacelsian à la forme celsian. Actuellement un traitement thermique à 1300°C pendant 100 heures permet d'obtenir la phase celsian à partir de la phase hexacelsian.



a/ b/

Figure 9 : Structure cristallographique a/ de l'hexacelsian et b/ du celsian du BAS.

La phase celsian du BSAS présente une meilleure résistance à la corrosion que la mullite, mais ne peut pas être directement appliquée sur le substrat, due à la présence d'un eutectique à 1310°C entre BSAS et SiO_2 (incompatibilité chimique avec tout composé formant SiO_2 par oxydation). Ainsi des systèmes multicouches à base de Si/mullite/BSAS ont été développés. La première génération de barrières environnementales était composée de trois couches élaborées par projection thermique (Fig. 10.a) **[Lee 2003]**. La couche externe correspond au dépôt fonctionnel anticorrosion de BSAS ; la couche intermédiaire de mullite sert de barrière chimique entre le BSAS et le composite, et enfin le dépôt de silicium est utilisé en tant qu'accrochage entre le substrat et la mullite. Ce système, nommé « dual EBC », a montré un faible potentiel de fonctionnement à 1200°C, dû à l'existence de fissures

dans la mullite qui provoque l'oxydation du silicium puis la volatilisation de la silice formée, et ainsi la décohésion rapide de la protection. Pour pallier ce problème, une seconde génération de barrières environnementales (dite « mixed EBC ») a été mise au point **[Lee 2003]** (Fig. 10.b). Elle consiste à remplacer la couche intermédiaire de mullite pure par une couche constituée de mullite et de BSAS (≈ 80 / 20 % massique). En effet, l'ajout de BSAS dans la mullite diminue la sensibilité à la fissuration de la couche intermédiaire **[Lee 2005a]**. Cette modification permet d'améliorer significativement le comportement à la corrosion de l'EBC (15000 h, 1250°C). Cependant, même si le BSAS est relativement stable sous atmosphère humide, il ne l'est pas dans des atmosphères riches en sels fondus de type CMAS **[Grant 2007]**.

a/ b/

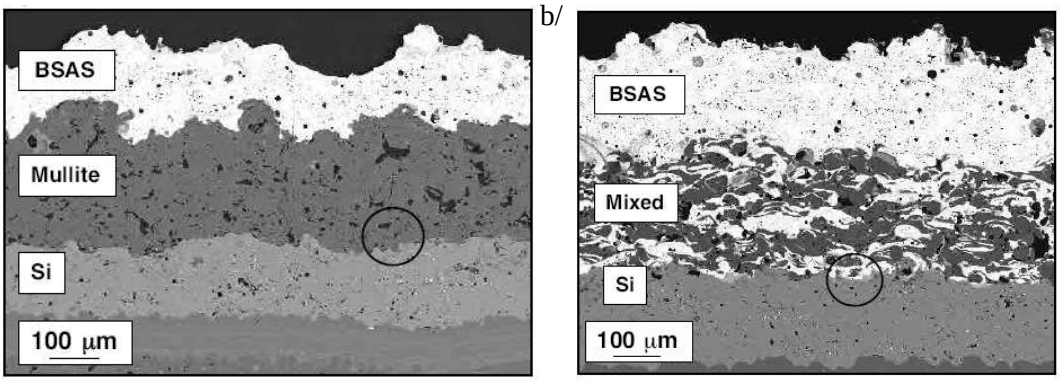


Figure 10 : a/ Dual EBC ; b/ Mixed EBC avant corrosion **[More 2002]**.

Les programmes de développement actuels pour les chambres de combustion visent des températures de fonctionnement plus élevées (T_{max} = 1480°C) (Programme Ultra Efficient Engines Technologies (UEET)). Dans ces conditions, deux défaillances empêchent l'utilisation de la « mixed EBC » au-delà de 1300°C :

- Une interaction chimique entre le BSAS (issu de la couche intermédiaire) et la silice (formée par oxydation du silicium) (Fig. 11), qui entraîne une dégradation de cette interface et une décohésion de la barrière environnementale, après environ 1000 heures de fonctionnement à 1300°C ;
- Un phénomène de récession de surface du BSAS. La silice contenue dans le composé se volatilise, ce qui conduit à la formation de phases plus ou moins stables. Ceci peut devenir pénalisant à haute température pour des applications longue durée. Si les durées de fonctionnement sont relativement limitées (inférieures à 1000 heures), la récession de la couche de BSAS peut néanmoins être compensée par l'utilisation d'une couche de BSAS de plus grande épaisseur.

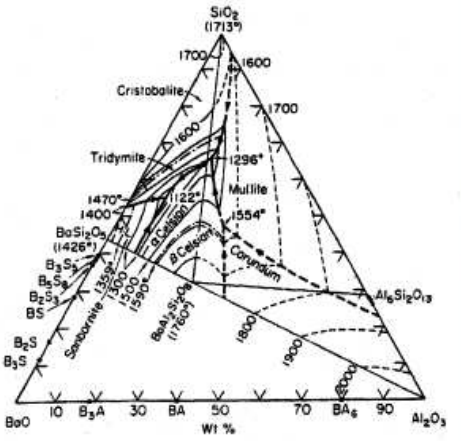


Figure 11 : Diagramme de phases Al_2O_3-BaO-SiO_2.

3.2.2 Evolution du dépôt de référence

Le système de référence a été amélioré selon deux voies différentes.

Snecma Propulsion Solide a proposé de modifier la « mixed EBC » de façon à éviter l'interaction chimique entre le BSAS et la silice **[Louchet 2007]**. Ainsi, la sous-couche de silicium a été remplacée par un gradient de composition Si → mullite, intégrant une fine couche de mullite (Fig. 12). Outre une compatibilité chimique améliorée, ce concept permet également de limiter la sensibilité à la fissuration de la couche de silicium. En effet, le gradient de composition empêche la propagation des fissures formées dans les couches supérieures de la barrière environnementale. Ceci minimise alors le risque d'oxydation du silicium et de volatilisation de la silice via les fissures, et celui de décohésion de la protection. Ce système a montré une bonne capacité de fonctionnement à 1400°C pendant plus de 500 heures sous 50 kPa d'eau.

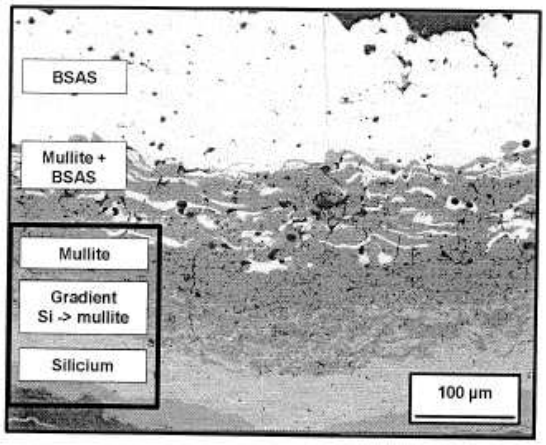


Figure 12 : Gradient de composition Si → mullite intégré dans le dépôt de référence à base de BSAS.

La NASA Glenn Research s'est efforcée de développer une nouvelle couche fonctionnelle, dont la récession est plus faible que le BSAS. Le choix s'est porté sur les silicates de terre rare (où la terre rare peut être le scandium, l'erbium ou l'ytterbium,…), dont le coefficient de dilatation thermique est proche de celui du SiC **[Lee 2005b]**. Ces silicates de terre rare remplacent la couche de BSAS, dépôt externe fonctionnel de référence. Le reste du système reste identique au « mixed EBC ». Cette barrière environnementale a montré une excellente durabilité à 1300°C et 1400°C, où l'adhérence est maintenue, et où une faible oxydation de la sous-couche de silicium est visible. Cependant, la formation de pores à l'interface Si/mullite-BSAS et celle de verre en surface du revêtement dès 1400°C a été remarqué pour le silicate d'erbium (Fig. 13), et dès 1440°C pour le silicate d'ytterbium. Le silicate de scandium présente quant à lui la meilleure stabilité chimique. Ceci peut en fait s'expliquer par la formation d'un eutectique entre les silicates de terre rare, l'alumine issue de la mullite et du BSAS (dont la température décroît quand le rayon ionique de la terre rare augmente). Pour pallier ce problème, une barrière chimique supplémentaire sera ajoutée entre la couche de silicate d'erbium et celle de mullite – BSAS. Cette couche peut être en HfO_2, ou en silicate ($HfSiO_4$, Sc_2SiO_5 ou encore Yb_2SiO_5 (si la température d'utilisation est inférieure à 1440°C))**[Lee 2004]**.

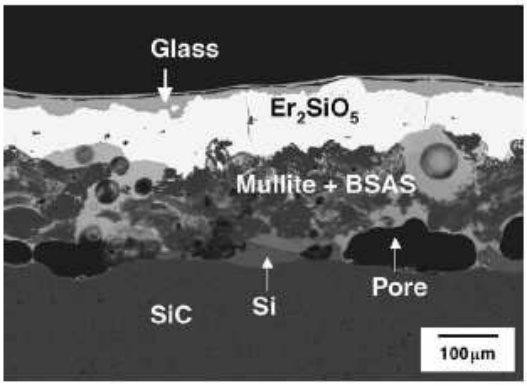


Figure 13 : EBC à base de silicate d'erbium **[Lee 2005b]**.

Aujourd'hui les barrières environnementales tendent de plus en plus vers un système à quatre couches où se superposent en partant du substrat (Fig. 14) :

- Une couche d'accrochage qui facilite l'adhésion entre le revêtement et le substrat, sans changer les propriétés du substrat.
- Une barrière de diffusion contre l'oxygène qui empêche une oxydation rapide de la couche d'accrochage et du substrat ;
- Une barrière de diffusion contre l'eau qui doit être stable chimiquement à haute température sous humidité ;
- Une barrière thermique ayant en plus la capacité de réduire l'effet de la vitesse des gaz sur les sous-couches, comme par exemple YSZ **[Lee 2002]**.

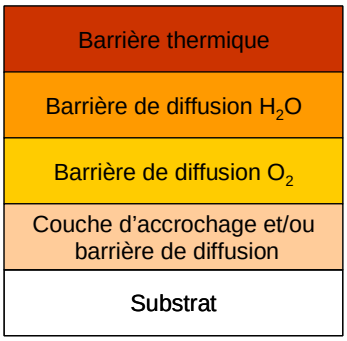


Figure 14 : Architecture d'une barrière environnementale à quatre couches **[Bhatia 2003]**.

Eventuellement, une cinquième couche constituée d'un gradient de composition peut être introduite entre la barrière de diffusion contre l'eau et la barrière thermique, dans le but d'accommoder les contraintes liées à la différence des coefficients de dilatation thermique **[Lee 2002]**.

3.2.3 Les autres revêtements

Les revêtements peuvent être de différentes natures : polymérique, non oxyde (borure, carbure, nitrure…) ou encore oxyde. Les revêtements non oxydes sont en général difficiles à fondre (paramètre à considérer pour la sélection du mode d'élaboration), et à fritter. En présence de dioxygène et d'eau, ils s'oxydent très rapidement, ce qui crée des décohésions à l'interface revêtement/substrat. C'est pourquoi dans ce paragraphe, seuls les revêtements oxydes seront traités. Le tableau 4 regroupe les propriétés de quelques-uns de ces matériaux.

Matériaux	Température de fusion	CTE ($10^{-6}K^{-1}$)	Constante de volatilisation k_l ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)
Substrat Si_3N_4	2173 K	3,0	$4,5.10^{-5}$ (1)
Composite C/C	-	1,0	
Composite SiC/SiC	2973 K	4,5 -5,5	
SiC	2973 K	5,5	$3,2.10^{-5}$ (1)
SiO_2 (cristobalite)	2000 K	6,0	
Mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$)	2123 K	5,3 (293-1273 K)	$3,8.10^{-2}$ (1)
BSAS celsian	2023 K	4-5 (293-1573 K)	
Al_2O_3	2323 K	9,6 (1273 K)	$2,9.10^{-5}$ (1)
ZrO_2	2973 K	12 (1373-2623 K)	$3,5.10^{-7}$ (1)
$ZrSiO_4$		4,99 (300-1700 K)	$1,2.10^{-5}$ (1)
TiO_2	2098 K	8,1 (293-1273 K)	$2,2.10^{-5}$ (2)
Al_2TiO_5			$8,6.10^{-6}$ (2)
$RE_2Si_2O_7$	2223 K	4,8 (300-1673 K)	$2,3.10^{-6}$ (1)
RE_2SiO_5	2223 K	3,1 (300 -1173 K) 4,1 (1173-1673 K)	$< 4.10^{-7}$ (1)
$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	2243 K	9,1 (293-1573 K)	$1,8.10^{-6}$ (1)
Ta_2O_5	2145 K	3 (293-823K) 4 (823-1473K)	Non déterminée
$AlTaO_4$			Non déterminée

Tableau 4 : Propriétés des revêtements utilisés.

(1) 1450°C, 27 kPa d'eau, P_{tot} = 100 kPa, v_{gaz} = 100 m/s **[Klemm 2004] ;**

(2) 1500°C, 30 kPa d'eau, P_{tot} = 100 kPa, $v_{gaz} = 4,6.10^{-4}$ $m.s^{-1}$ **[Ueno 2004a]**.

3.2.3.1 L'alumine

L'alumine dont le coefficient de dilatation thermique est élevé pour des substrats de type SiC/SiC ou Si_3N_4, possède un comportement particulier sous atmosphère humide (30% massique d'eau) **[Ueno 2004a]**. En effet, pour des températures supérieures à 1500°C, est enregistré un gain de masse, dû à la diffusion de l'eau dans le réseau d'alumine ($Al_2O_3.nH_2O$) et pour des températures inférieures à 1500°C, l'alumine présente une perte de masse, liée à la volatilisation d'hydroxydes d'aluminium ($Al(OH)_3$) formés selon l'équation (Eq. 1) **[Opila 2003]** :

$$Al_2O_3\,(s) + 3\,H_2O(g) \longrightarrow 2\,Al(OH)_3\,(g) \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Ces hydroxydes d'aluminium ont une enthalpie libre de formation du même ordre de grandeur que ceux de silicium ($Si(OH)_4$) (Fig. 15). De ce fait, l'alumine ne semble pas être un bon candidat pour les barrières environnementales, puisque sa récession devient comparable à celle de la silice **[Klemm 2004, Fritsch 2006a]**.

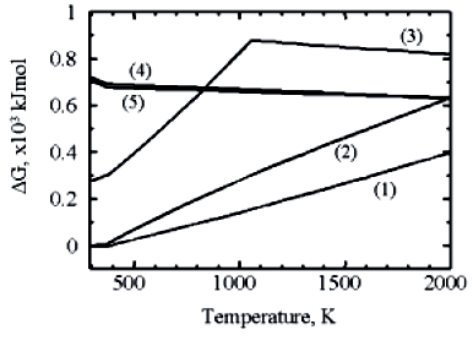


Figure 15 : Enthalpie libre de formation de certains hydroxydes **[Ueno 2004a]** :
(1) $SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$;
(2) $Al_2O_3 + 3H_2O = 2\,Al(OH)_3$;
(3) $Y_2O_3 + 3H_2O = 2\,Y(OH)_3$;
(4) $Nd_2O_3 + 3H_2O = 2\,Nd(OH)_3$;
(5) $La_2O_3 + 3H_2O = 2\,La(OH)_3$.

3.2.3.2 Les revêtements à base d'oxyde d'éléments du groupe IV.A

Comme la zircone est le matériau de référence pour les barrières thermiques, sa stabilité chimique a été étudiée sous atmosphère humide à haute température, ainsi que les autres oxydes métalliques du groupe IV de la classification périodique.

Les essais réalisés sur la zircone ZrO_2, éventuellement stabilisée à l'yttrine mettent en évidence son excellente résistance à la corrosion puisqu'aucune perte de masse n'est mesurée à 1500°C sous 30 kPa d'eau avec une vitesse des gaz en zone froide de $4{,}6.10^{-4}$ $m.s^{-1}$. Son principal inconvénient est son coefficient de dilatation thermique trop élevé (de l'ordre de 12.10^{-6} K^{-1}). Le zircon ($ZrSiO_4$) a, quant à lui, un coefficient de dilatation thermique (5.10^{-6} K^{-1}) proche de celui des substrats Si_3N_4 ou à base de SiC. Cependant, sous atmosphère corrosive, il se décompose en ZrO_2 et $Si(OH)_4$. Cette décomposition induit alors des fissurations liées à la formation de ZrO_2, qui d'une part possède un coefficient de dilatation thermique élevé, et d'autre part subit une transformation allotropique lors du refroidissement (§ 3.1.1.1) **[Ueno 2007a, Fritsch 2006a]**. Ces constats sont identiques pour les composés à base d'hafnium (HfO_2 et $HfSiO_4$).

A l'inverse, TiO_2 ne se comporte pas du tout de la même façon puisque ce composé présente une perte de masse ($k_l = 2{,}2.10^{-5}$ $g.cm^{-2}.h^{-1}$) dans les mêmes conditions. Il a été montré que la corrosion se produit de manière anisotrope selon les plans cristallographiques parallèles à l'axe c de la structure rutile. Ce phénomène se produit également dans Al_2TiO_5, composé qui, en plus d'être compatible thermomécaniquement avec Si_3N_4, est plus résistant que TiO_2 ($k_l = 8{,}6.10^{-6}$ $g.cm^{-2}.h^{-1}$) **[Ueno 2004a]**.

3.2.3.3 Les revêtements à base d'oxyde de terre rare

Actuellement de plus en plus de revêtements sont constitués de terres rares. Leur essor provient du fait que les oxydes de terre rare sont introduits dans le substrat Si_3N_4 dans le but de faciliter son frittage et d'améliorer aussi bien ses propriétés mécaniques que sa résistance à l'oxydation à haute température. Ainsi, se forme aux joints de grains une phase dénommée J, de formule $RE_4Si_2O_7N_2$, qui réagit avec le dioxygène puis se décompose en disilicate de terre rare $RE_2Si_2O_7$ **[Choi 1997, Nishimura 2006]**. De ce fait, des oxydes complexes à base de terre rare, comme les silicates, les aluminates de terre rare ou encore HfO_2-RE_2O_3, deviennent des candidats potentiels pour une application dans les barrières environnementales.

Des études menées sur ces disilicates de terre rare ont montré qu'ils possèdent un coefficient de dilatation proche du SiC, une faible constante de perméabilité à l'oxygène, et un faible taux de volatilisation. En effet, sous une pression partielle d'eau de 27 kPa (P_{tot} = 100 kPa), à 1450°C, une légère perte de masse est enregistrée sur 224 heures ($k_l = 2{,}4.10^{-6}$ $g.cm^{-2}.h^{-1}$). Le mécanisme de corrosion est non linéaire : la constante de volatilisation k_l diminue quand le temps de corrosion augmente **[Klemm 2004]**. Ceci est dû à la formation d'une couche relativement dense et protectrice de monosilicate de terre rare (RE_2SiO_5) ou d'oxyde de terre rare (RE_2O_3), liée à la volatilisation d'une partie de silice sous forme d'hydroxydes ($Si(OH)_4$). Signalons enfin qu'une meilleure résistance à la corrosion peut être obtenue en mélangeant deux silicates de terre rare **[Maier 2006, Maier 2007]** ou en diminuant le rayon ionique de la terre rare au sein d'un silicate **[Cinibulk 1992]**.

Par la suite, les silicates de terre rare ont été introduits dans des systèmes de barrière environnementale. Ainsi Ueno a imaginé tout d'abord un concept multicouche majoritairement constitué de mullite dans lequel des disilicates de lutétium sont introduits dans les proportions de l'eutectique formé avec la mullite (27,3 % molaire *soit 21% massique* de Al_2O_3 : 54,6 % molaire *soit*

25 % massique de SiO_2 : 18,1 % molaire *soit 54 % massique* de Lu_2O_3 à une température de l'ordre de 1500°C) (Fig. 16.a) **[Ueno 2008]**. Sous atmosphère corrosive, la mullite se décompose en Al_2O_3 et SiO_2, qui se volatilise sous forme de $Si(OH)_4$; un revêtement poreux d'alumine est alors obtenu. Le fait d'ajouter dans les couches intermédiaires l'eutectique mullite/$Lu_2Si_2O_7$ permet de ne pas avoir de joints de grains, sites préférentiellement attaqués lors de la corrosion. Par conséquent, cet eutectique présente une excellente stabilité sous atmosphère humide (où $k_l < 10^{-6}$ g.cm^{-2}.h^{-1}). Cette barrière environnementale a par la suite été améliorée, en remplaçant la mullite par le disilicate de lutétium (Fig. 16.b). Des tests à 1300°C pendant 500 h (100% d'eau et v_{gaz} = 50 m.s^{-1}) ont mis en évidence la tenue du système et la protection du substrat. Cependant, quelques fissures peuvent apparaître, dû à la réduction de volume (environ de 25 %) liée à la décomposition de $Lu_2Si_2O_7$ en Lu_2SiO_5 **[Ueno 2007b]**.

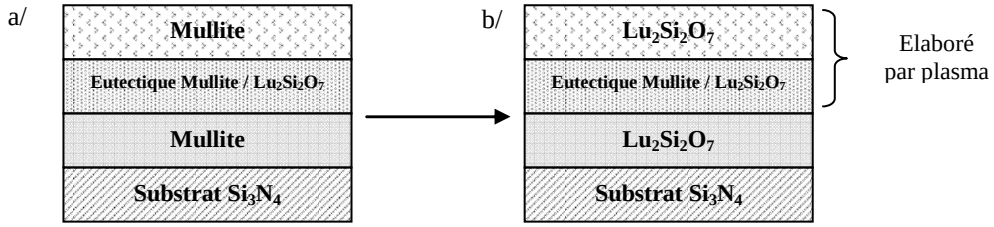


Figure 16 : Barrière environnementale à base de silicate de lutétium.

Par ailleurs, Huang a développé une barrière environnementale autocicatrisante constituée de silicates d'yttrium et d'un borosilicate (constitué de 68 à 72 % SiO_2, de 1,5 à 3 % Al_2O_3, de 15 à 20 % B_2O_3, de 1,5 à 5% BaO et de 1,5 à 5% SrO) dopé au siliciure de molybdène ($MoSi_2$) (Fig. 17). Ce borosilicate permet d'une part de cicatriser les pores issus de l'élaboration par projection plasma et d'autre part d'améliorer la protection des composites C/C. De plus, ce système présente une excellente résistance aux chocs thermiques (pas de fissures visibles et pas d'écaillage) **[Huang 2004]**.

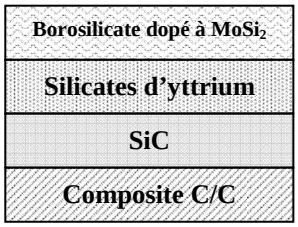


Figure 17 : Concept auto-cicatrisant.

Il faut noter que les silicates de terre rare peuvent être déposés sur des barrières thermiques de type 8YSZ. Ils constituent une couche dense et imperméable, qui protége le TBC de l'environnement extérieur, notamment à base de CMAS (sels fondus). En fait, ces sels ont tendance à déstabiliser la zircone et conduisent ainsi à la décohésion du système. Les silicates de terre rare jouent alors le rôle de barrière de contaminants **[Hazel 2006]**.

En ce qui concerne les aluminates de terre rare, ils sont plus stables que l'alumine et la mullite sous atmosphère corrosive. Cependant, les grenats d'aluminium et de terre rare (REAG : $RE_3Al_5O_{12}$) se décomposent en présence de vapeur d'eau en hydroxydes d'aluminium ($Al(OH)_3$) et en monocline d'aluminium et de terre rare (REAM / $RE_4Al_2O_9$). Par ailleurs, les monoclines peuvent eux-mêmes former l'oxyde de terre rare et des hydroxydes d'aluminium. Ces réactions peuvent se comprendre à l'aide du diagramme de phases Al_2O_3-Y_2O_3 (Fig. 18). La présence de $Si(OH)_4$ dans l'atmosphère conduit à la formation de monosilicate de terre rare RE_2SiO_5, ce qui confirme le fait que ces matériaux soient stables dans ces conditions **[Fritsch 2006a, Fritsch 2006b]**.

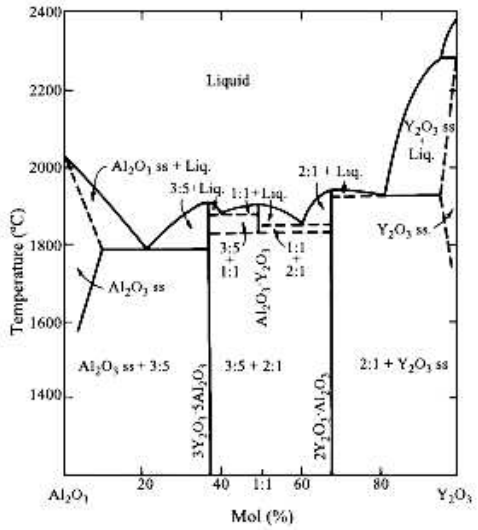


Figure 18 : Diagramme de phases Al_2O_3-Y_2O_3.

Etant données la stabilité de HfO_2 sous atmosphère corrosive et la stabilité thermique du système HfO_2-Lu_2O_3 (points de fusion supérieurs à 2000°C), des essais de corrosion sur le composé défini $Lu_4Hf_3O_{12}$ ont été réalisés à 1500°C sous 30 kPa d'eau pendant 50 heures (v_{gaz} = 4,6.10^{-4} m.s^{-1}). Bien qu'une excellente résistance à la corrosion soit obtenue, il a été remarqué la volatilisation de composés à base de lutétium ($Lu(OH)_3$) **[Ueno 2004c]**.

3.2.3.4 Les revêtements à base d'oxyde de tantale

L'oxyde de tantale Ta_2O_5 a été identifié comme un candidat potentiel pour les barrières environnementales, sur des substrats à base de silicium (Si_3N_4, voire SiC) **[Li 2002]**. Il présente un point de fusion élevé (1872°C), un coefficient de dilatation thermique faible (3.10^{-6} K^{-1} entre 25 et 550°C et 4.10^{-6} K^{-1} entre 550 et 1200°C) **[Moldovan 2004]**. Cependant, cet oxyde est caractérisé par deux phases allotropiques : orthorhombique (β-Ta_2O_5) jusque 1360°C et quadratique (α-Ta_2O_5) jusqu'au point de fusion. La phase α-Ta_2O_5 est indésirable car d'une part, la transformation allotropique est accompagnée d'un important changement de volume (de l'ordre de 8 %) et d'autre part, cette phase semble être un excellent conducteur des ions oxygène (O^{2-}) **[Choi 1989]**. C'est la raison pour laquelle l'oxyde de tantale ne peut être utilisé au-dessus de 1360°C.

Pour des applications à plus hautes températures, l'oxyde de tantale doit être stabilisé à l'aide d'autres oxydes, comme Al_2O_3 (1-3 % molaire) ou La_2O_3 (4-7 % molaire) **[Guiheen 2003]**. En général, l'ajout de tels oxydes limite la croissance des grains, ce qui aurait pu limiter l'intégrité du dépôt, mais provoque une augmentation du coefficient de dilatation thermique **[Ferber 2004]**. Ainsi, il est reporté qu'un mélange 10 % Al_2O_3 - 90 % Ta_2O_5 a un coefficient de dilatation thermique 10 % plus élevé que Ta_2O_5 pur. Pour un mélange 50 % Al_2O_3 - 50 % Ta_2O_5, se forme un composé défini, $AlTaO_4$, dont le coefficient de dilatation thermique est de 5.10^{-6} K^{-1} **[Raybould 2006]**. Ainsi, ce composé peut être compatible thermomécaniquement avec un substrat à base de SiC. Ce type de composé est généralement utilisé en tant que barrière de diffusion contre l'eau dans des structures multicouches comme celles présentées à la figure 14. Les autres couches sont constituées de YSZ pour la barrière thermique, de silicate de scandium, d'yttrium ou d'ytterbium pour la barrière de diffusion contre l'oxygène et de SiC, Si_3N_4, Si_2ON_2 pour la couche d'accrochage (Fig. 19.a) **[Raybould 2005]**. Des évolutions de ce système ont eu lieu : la couche d'oxyde de tantale stabilisé à l'alumine ou à l'oxyde de lanthane a été remplacée par un tantalate de scandium ou d'yttrium ($ScTaO_4$ ou $YTaO_4$) (Fig. 19.b).

Il a été montré que ce système permet de réduire considérablement l'oxydation du substrat à 1315°C sous 100 kPa d'eau et que le tantalate de scandium constitue une bonne protection **[Raybould 2006]**.

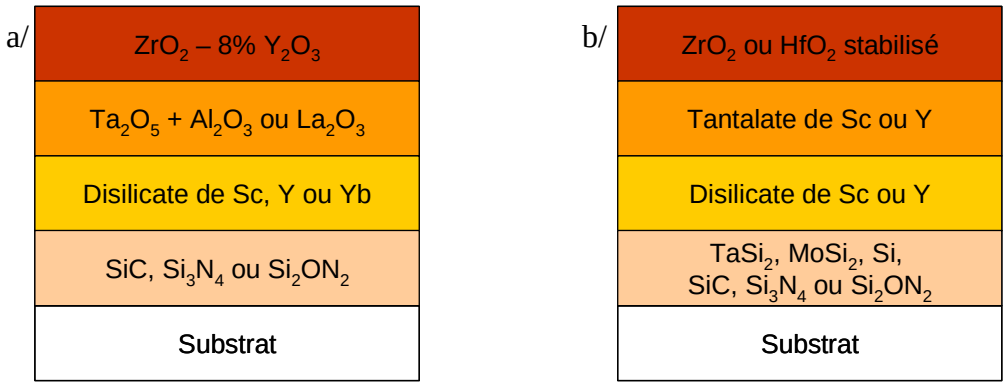


Figure 19 : Barrières environnementales à base d'oxyde de tantale et de silicate de terre rare.

Cette étude bibliographique, certes non exhaustive, met en évidence qu'aucun matériau ne satisfait aux multiples critères exigés pour une utilisation en tant que barrière thermique et/ou environnementale. Des systèmes multicouches sont alors développés pour que le substrat soit protégé. Aujourd'hui, ceux-ci possèdent de plus en plus quatre couches où chacune joue un rôle bien défini. Par ailleurs, il peut être remarqué que malgré un certain nombre de systèmes développés, souvent les mêmes éléments entrent dans la composition des différentes couches. La problématique suivante s'impose d'elle-même : «Existe-t-il d'autres matériaux pouvant répondre aux propriétés recherchées ? »

4 Analyse critique – Choix des axes de travail

Dans le cadre de la thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux barrières environnementales. L'un des enjeux de ce travail est de remplacer le BSAS, dépôt fonctionnel de référence (§ 3.2.1.3), par un système moins complexe (< 3 couches) et moins coûteux. En plus des propriétés qu'il doit posséder (§ 1.2), le revêtement devra supporter des températures de 1400°C sous atmosphère corrosive (P_{H_2O} = 50 kPa) sur de longues périodes.

Ce paragraphe permettra, d'une part, de répondre à la problématique posée et d'autre part, d'identifier les familles de matériaux de revêtement à privilégier dans cette étude. Ainsi une réflexion a été menée en prenant en compte les paramètres vus ci-dessus et les principaux résultats exposés dans les paragraphes précédents.

4.1 Analyse critique

L'étude bibliographique a permis d'identifier les paramètres essentiels à prendre en compte pour l'élaboration des revêtements : la stabilité thermique, les coefficients de dilatation thermique, la stabilité structurale, la volatilisation des matériaux, la compatibilité chimique et le procédé d'élaboration.

4.1.1 La stabilité thermique

Pour qu'un matériau soit utilisé en tant que barrière environnementale, il doit tout d'abord être stable à la température d'utilisation. Ceci signifie alors qu'il doit être à l'état solide, donc que sa température de fusion doit être supérieure à la température d'utilisation de 1400°C. De plus, le point

de fusion de l'oxyde devra être plus élevé que celui de l'élément pur, afin d'obtenir une plus grande stabilité de l'oxyde. Par ailleurs, si un mélange d'oxydes est considéré, deux cas sont à envisager : la formation d'un composé défini ou d'une solution solide et la coexistence de deux phases différentes. Ainsi dans le premier cas, le composé formé devra être stable thermiquement. Dans le second, la stabilité de chaque oxyde devra être regardée. Il est à noter qu'un oxyde fugitif pourra être pris en compte pour boucher les fissures présentes dans le matériau de revêtement.

Dans cette première étude, les températures de fusion des éléments purs et de leurs oxydes ont été regroupées dans le graphe présenté à la figure 20. Les éléments qui possèdent les critères ci-dessus ont tous un rayon ionique compris entre 0,75 et 1,00 Å. Parmi ceux-ci, deux familles d'éléments ont été sélectionnées : les terres rares telles que le scandium (Sc), l'yttrium (Y), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) ou encore le lutétium (Lu) et les éléments du groupe IV ou V tels que le zirconium (Zr), l'hafnium (Hf), et le tantale (Ta).

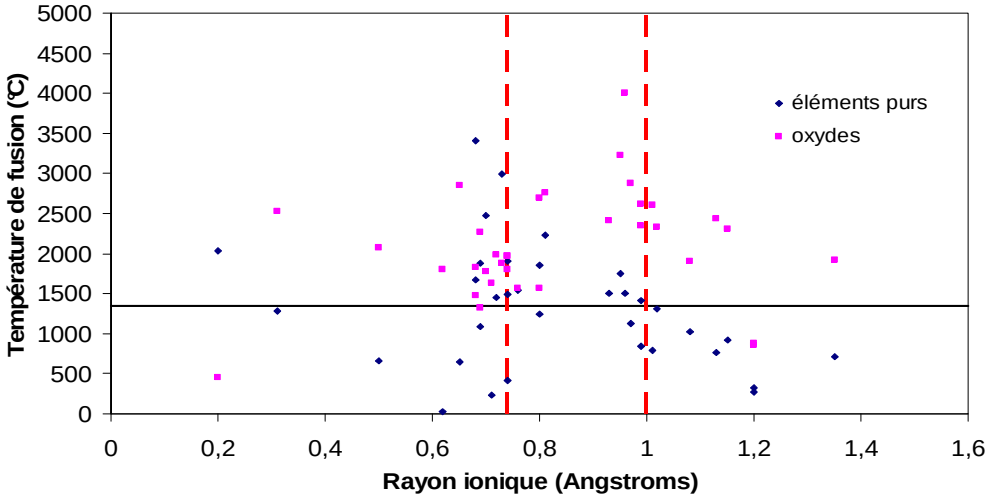


Figure 20 : Evolution de la température de fusion des éléments purs et de leurs oxydes en fonction du rayon ionique de l'élément pur. Les traits pointillés rouges délimitent le domaine intéressant, le trait noir représente la température d'utilisation.

4.1.2 Le coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique, α, caractérise le changement de dimension du matériau par unité de longueur suite à un changement de température. Celui-ci est fonction de la nature des liaisons et de la force relative de chacune d'elles. Plus une liaison est intense et forte, plus le coefficient de dilatation thermique est faible. De même, plus le point de fusion d'un matériau est élevé, plus son coefficient de dilatation thermique est faible. Le coefficient de dilatation change continuellement avec la température. L'équation du coefficient de dilatation en fonction de la température est souvent complexe à exprimer. Ainsi, il est considéré constant et valide uniquement sur une certaine gamme de températures et est donné par l'équation 2 :

$$\alpha = \frac{l_f - l_0}{l_0\left(T_f - T_0\right)} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Où l_f et l_0 correspondent respectivement à la longueur finale et initiale du matériau ;
T_f et T_0 correspondent respectivement à la température finale et initiale de mesure.

En fonction du caractère anisotrope du matériau, le coefficient de dilatation thermique peut varier selon la direction de la mesure.

Lorsqu'un matériau est chauffé ou refroidi lentement, il se dilate uniformément sans contrainte résiduelle. Toutefois, si le déplacement du matériau est restreint, le changement de volume causé par la température peut ne pas être possible et des contraintes thermiques pourront alors se développer. Celles-ci se créent notamment à l'interface de deux matériaux avec des coefficients de dilatation thermique différents sous l'effet d'un changement de température. Parfois, ces contraintes thermiques se produisent lors de changements rapides de température. L'équation 3 relie les contraintes thermiques au coefficient de dilatation thermique :

$$\sigma_{thermique} = R_m = \Delta\alpha \times E_m \times \Delta T \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Où $\sigma_{thermique}$ correspond à la contrainte thermique ;
R_m correspond à la résistance du matériau de revêtement ;
$\Delta\alpha$ correspond à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat ;
E_m correspond au module d'Young du matériau de revêtement ;
ΔT correspond à la différence de température.

Ainsi, il est indispensable de prendre en compte des matériaux dont le coefficient de dilatation thermique est proche de celui du substrat en SiC afin de limiter les phénomènes de fissuration résultant des contraintes thermiques et ainsi d'assurer une bonne adhérence entre le matériau de revêtement et le substrat.

Dans un premier temps, la recherche bibliographique s'est portée sur les valeurs des coefficients de dilatation thermique des éléments précédemment sélectionnés, associés aux constituants du composite (Si, C et O). La figure 21 montre qu'il est intéressant de prendre des carbures (ou des nitrures) dont le coefficient de dilatation thermique varie, selon les composés, entre 2 et 6.10^{-6} K^{-1}. Par la suite, l'association de Si, O et des terres rares a été étudiée et les coefficients de dilatation thermique des silicates formés (mono ou disilicates) sont de l'ordre de $4\text{-}6.10^{-6}$ K^{-1}. Il a été remarqué que ceux-ci dépendent, dans certains cas, des rayons ioniques des éléments, de leur structure cristalline et du pourcentage de silice dans le silicate **[Ogura 1995, Sumithra 2005]**.

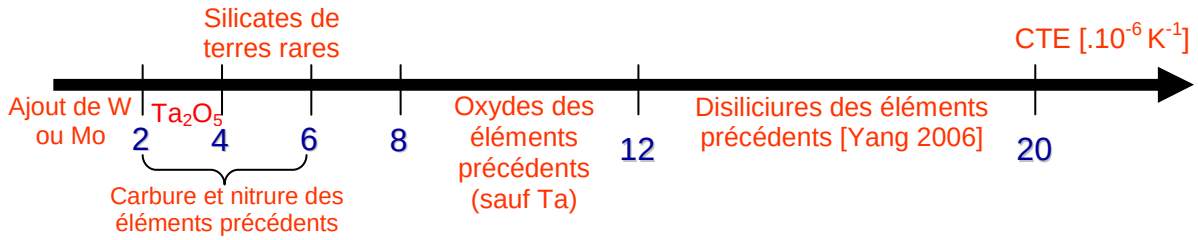


Figure 1.21 : Variation des coefficients de dilatation thermique en fonction des composés.

Il est à noter qu'une autre voie possible pour obtenir un coefficient de dilatation faible, est de rajouter à un oxyde métallique de l'oxyde de tungstène ou de molybdène **[Sumithra 2005, Evans 1997]**.

4.1.3 La stabilité structurale

La stabilité chimique et notamment structurale est importante à prendre en compte. En effet, il est indésirable d'avoir une transformation allotropique dans la gamme de températures considérées. Celle-ci pourrait conduire à un changement de volume, à la génération de contrainte de cisaillement le long de l'interface revêtement/substrat, et donc à la création de fissures au sein du matériau de

revêtement. Rappelons que ces fissures sont initiatrices de rupture et sites privilégiés d'oxydation. Le tableau 5 rassemble les données de la littérature sur l'existence de polymorphes pour les monosilicates et disilicates **[Lee 2005b]**. Il apparaît clairement que les monosilicates de terre rare, qui présentent à la fois une stabilité structurale importante et un coefficient de dilatation thermique faible, semblent être des candidats potentiels.

RE	Sc	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$RE_2Si_2O_7$	?	oui	?	oui	oui	oui	?	non
RE_2SiO_5	non	oui	non	oui	non	non	non	non

Tableau 5 : Existence de polymorphes dans les monosilicates et disilicates de terres rares **[Lee 2005b]**.

4.1.4 La volatilisation des matériaux

L'activité des espèces gazeuses reflète la sensibilité à la volatilisation d'un matériau. Dans les silicates, il est montré que la silice se volatilise. Son activité est donc un paramètre à considérer. Dans le cas de la mullite, elle est de 0,4, tandis que dans le cas du monosilicate de dysprosium, elle diminue jusqu'à 0,01 à 1500°C et elle décroît quand la température baisse **[Lee 2005b]**. Ceci signifie que la silice présente dans le silicate de dysprosium va nettement moins se volatiliser que celle contenue dans la mullite. Suite à une analogie avec les autres terres rares, les silicates de terre rare semblent par conséquent très stables sous atmosphère humide et oxydante à très haute température.

4.1.5 Le procédé d'élaboration

Comme l'influence du procédé d'élaboration sur les performances du revêtement a été mise en évidence dans le paragraphe 3.2.1.1, il est intéressant de mettre en relation les caractéristiques du revêtement obtenu avec les différentes techniques d'élaboration. Ces dernières peuvent être classées en deux catégories : élaboration par voie humide et par voie sèche **[Galerie 2002, Audisio 1999]**.

4.1.5.1 Les procédés d'élaboration

En général, les techniques utilisées par voie humide regroupent :

- l'électrophorèse ou les dépôts électrolytiques ;
- les dépôts par immersion comme le dip coating, le spin coating, la voie barbotine ou encore le sol gel ;
- les dépôts chimiques, mettant en œuvre essentiellement le principe d'oxydoréduction.

Ces procédés d'élaboration, considérés comme coûteux, pénibles et polluants, permettent en général de revêtir des pièces complexes mais dont l'épaisseur du dépôt est difficilement contrôlable. Ces techniques, peu industrialisables, nécessitent de plus des traitements thermiques postérieurs et/ou des imprégnations successives. Ceci constitue leur principal inconvénient.

En ce qui concerne la voie sèche, certes des traitements thermiques peuvent être effectués pour consolider le revêtement, mais seul un dépôt suffit. Le tableau 6 regroupe les caractéristiques du revêtement en fonction des techniques utilisées. Le procédé idéal, de coût modéré devrait permettre d'élaborer tout type de revêtement sur tout type de substrat, et cela de manière rapide. Le revêtement obtenu devrait adhérer au substrat, être non poreux et cristallisé. Il est évident qu'aucune technique ne permet de satisfaire ces exigences. Il faut alors trouver des compromis en privilégiant le coût à caractéristique identique et la capacité à l'industrialisation. Ici, la projection thermique semble être une solution envisageable.

	Voie sèche					
	Projection thermique	CVD	PVD			Cémentation activée en caisse (Pack cementation)
			Evaporation	Dépôt ionique	Pulvérisation	
Principe	Fusion du matériau d'apport et projection de gouttelettes	Réaction chimique entre un ou plusieurs composés volatils et le substrat chauffé, ce qui génère au moins un produit solide.	Evaporation de la source par chauffage jusqu'à une température où la pression de vapeur dépasse la pression de l'enceinte	Mise en phase vapeur du matériau à déposer en présence d'un plasma. Substrat polarisé négativement	Pulvérisation de la cible par bombardement d'ions Ar^+	Formation d'une solution solide ou d'un composé défini entre le substrat et l'élément chimique d'apport, transporté en phase gazeuse sous forme halogénée.
Epaisseur de dépôt ou vitesse de dépôt	0,01 à 2 mm	0,1 à 100 µm/minute	1 à 100 µm/h		0,01 à 1µm/minute	
Porosité du dépôt	1 à 25 %	Très faible	Très faible			
Structure et nature du dépôt	Lamellaire amorphe	Amorphe à colonnaire cristallisé	Amorphe à colonnaire cristallisé			
Adhérence du dépôt	Bonne	Très bonne	Médiocre	Très bonne	Bonne	Bonne
Type de liaison avec le substrat	Mécanique	Diffusion	Diffusion			Diffusion
Pouvoir de recouvrement	Moyen (forme simple)	Bon	Bon (si substrat plan) à faible (pression)	Très bon	Très bon si substrat plan	
Matériaux déposés	Tout matériau fusible dont T_{sub} - T_f > 300°C	Tout métal et alliage céramique	Tout métal et alliage céramique			Solutions solides de métaux, alliages
Matériaux recouverts	Très divers (métaux, plastiques…)	métaux, alliages, carbures	Métaux, alliages, plastiques			Métaux, alliages
Atmosphère de dépôt	Air, neutre	Gaz réactifs précurseurs de dépôt (P_{atm} à 10^{-5} torr)	10^{-5} à 10^{-1} torr	10^{-2} à 10^{-1} torr	10^{-5} à 10^{-2} torr	Gaz réducteurs (H_2) ou inertes
Température du susbstrat	< 100°C dans la masse	600°C à 1400°C	Faible	Faible, peut augmenter si traitement long		850°C à 1100°C
Pureté	liée à celle des réactifs	Très bonne pour gaz purs	Fonction du précurseur. Augmente quand P diminue			Solutions solides ou composés définis
Rendement de dépôt	55%	5%	10%			
Consommation d'énergie et de matière	Faible	Elevée	Elevée			Faible
Cout installation et fonctionnement	+	++	+++			+

Tableau 6 : Comparaison des différentes méthodes d'élaboration.

La projection thermique regroupe un ensemble de procédés dont le principe repose sur la projection de particules fondues ou semi fondues sur un substrat préalablement préparé **[Fauchais 2001]**. Les particules sont chauffées et accélérées à l'aide d'une source chaude qui peut être de différents types : flamme, plasma ou arc. Le dépôt se forme par empilement successif des particules sur le substrat où elles viennent se solidifier et se refroidir très rapidement. Les différents procédés existant sont définis en fonction des sources de chaleur, des vitesses de particules, de l'état des particules (fondues ou semi fondues). On distingue ainsi la projection flamme, HVOF (High Velocity Oxide Fuel) **[Thorpe 1992]**, à détonation **[Tyurin 1999]**, plasma. Dans le cadre de cette thèse, la technologie plasma sera utilisée.

4.1.5.2 La projection plasma

Dans le cas de la projection plasma (Fig. 22) **[Fauchais 2004]**, le plasma est formé entre deux électrodes (une cathode et une anode) où un gaz inerte (typiquement de l'argon, éventuellement mélangé avec de l'hydrogène ou de l'hélium) est ionisé. La température du jet de plasma généré, nettement supérieure à celles des autres procédés, permet de projeter une large variété de matériaux, à la seule condition qu'il existe un écart d'au moins 300°C entre la température de fusion et celle

d'évaporation ou de dissociation du matériau. Un tube introduit dans le jet de plasma le matériau à projeter, sous forme de poudre, porté lui-même par un gaz neutre. Les particules, après avoir été fondues et accélérées dans le jet de plasma, s'écrasent sur le substrat sous forme lamellaire. Cet étalement est lié au transfert de l'énergie cinétique en énergie d'écoulement visqueux et en énergie de tension de surface **[Madejski 1976, Bennett 1993]**. Outre l'état de fusion et la vitesse des particules à l'impact ainsi que leur oxydation en vol pour les non-oxydes, les paramètres clés de l'étalement sont la nature et la rugosité du substrat, sa température de préchauffage et son état d'oxydation. Le passage des particules fondues en vol aux lamelles solidifiées sur le substrat peut être divisé en 3 étapes non forcément indépendantes : l'impact initial, l'étalement de la particule et sa solidification par refroidissement. En général, un empilement successif de « splats » (épaisseur comprise entre 1 et 2 micromètres) est obtenu et ceci engendre un dépôt de type lamellaire. Caractérisé principalement par des microfissures, des macrofissures et des microdéfauts formés par le contact imparfait entre les lamelles, il peut aussi contenir des défauts dus :

- à une mauvaise adhésion avec le substrat ;
- à un effet de stratification dû aux passages successifs de la torche ou aux contraintes résiduelles ;
- à la présence de particules infondues.

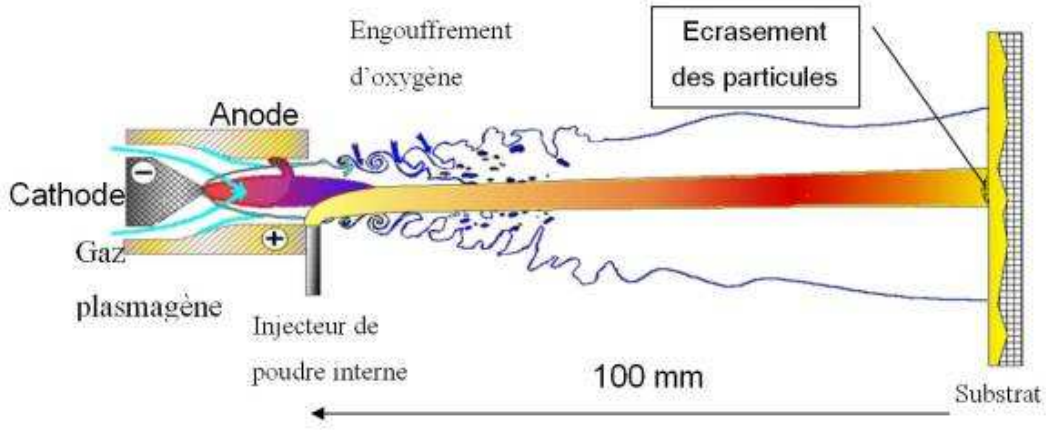


Figure 1.22 : Schéma de principe de la projection plasma **[Haure 2003].**

Compte tenu du mode de génération des dépôts, la cohésion de ces derniers est liée directement au contact entre les lamelles : la quantité importante de défauts dans la couche génère une porosité non négligeable. Cette dernière peut être de trois types :

- fermée : ce qui correspond à des pores dans les splats ou entre les splats mais sans connexions avec le substrat et avec la surface,
- ouverte : la pore, dans ce cas, part de la surface jusqu'à l'intérieur du dépôt sans atteindre la surface du substrat,
- interconnectée : elle découle de la porosité ouverte mais dans ce cas, elle se propage à travers tout le dépôt mettant le substrat en contact avec l'extérieur.

La présence de la porosité peut être critique pour certains types d'application mais favorable pour d'autres. Dans le cas de revêtements destinés à la protection contre la corrosion, la porosité interconnectée va être totalement rédhibitoire **[Ishikawa 1998, Valente 2000]** : elle induit une mise en contact du substrat avec l'environnement extérieur. En revanche la porosité est nécessaire dans le cas d'utilisation comme barrière thermique (TBC) **[Beele 1999]**. La présence de pores dans les dépôts (ou

une structure lamellaire) va faire décroître très rapidement la conductivité thermique en créant de nombreuses résistances thermiques de contact entre chaque lamelle.

Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation de la projection plasma pour l'élaboration des matériaux renforce l'idée de développer un matériau en surface capable de cicatriser la porosité débouchante.

4.1.6 La compatibilité chimique

L'étude des diagrammes de phases permet à la fois d'évaluer la compatibilité chimique des matériaux avec le substrat et de déterminer les compositions intéressantes à considérer. Toutes les terres rares présentent le même type de diagramme de phases (seules les températures changent à quelques dizaines de degrés près). La figure 23 représente le diagramme de phases Sc_2O_3 –SiO_2.

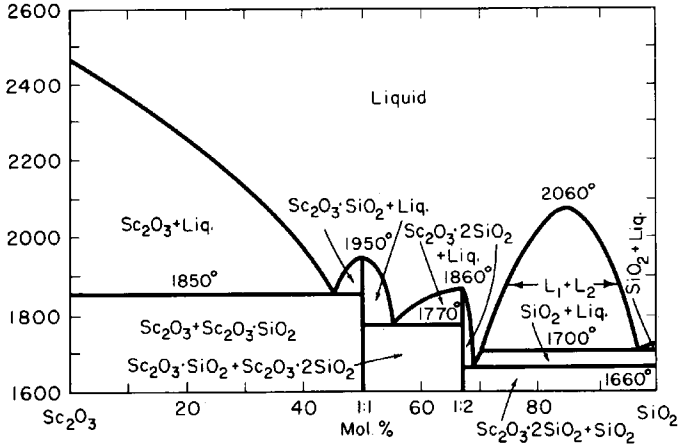


Figure 23 : Diagramme de phases Sc_2O_3 – SiO_2.

Quelle que soit la proportion de SiO_2, aucune phase liquide n'apparaît à partir de 1400°C. Il semblerait alors que le système Y_2O_3-SiO_2 soit compatible avec SiO_2 et donc avec SiC.

Ici, il est à constater que des silicates peuvent se former grâce au mélange des deux oxydes Sc_2O_3 et SiO_2. Ainsi, si un mélange de composition molaire 50 : 50 (SiO_2 : RE_2O_3) est considéré, un monosilicate pourra être obtenu, tandis que si le mélange est de 66,7 : 33,3, le disilicate pourra se former. De même, si le mélange contient entre 50 et 66,7 % molaire de SiO_2, il y aura coexistence des deux silicates. Etant donné que ces silicates sont stables en atmosphère oxydante et humide et qu'ils possèdent des CTE très proches du SiC, la gamme de compositions [50 ; 66,7 % molaire] pourra être envisagée. Par contre, si les proportions molaires de SiO_2 n'excèdent pas 50 %, un mélange excédentaire en oxyde de terre rare est obtenu. Des fissurations pourront alors apparaître dans le matériau de revêtement, à cause de la coexistence de deux phases aux coefficients de dilatation très différents (4-6.10^{-6} K^{-1} pour le silicate et 8-12.10^{-6} K^{-1} pour l'oxyde de terre rare). A l'opposé, si dans le mélange, la proportion molaire de SiO_2 excède 67 %, deux phases coexistent (SiO_2 et le disilicate) et sous atmosphère oxydante humide, la silice sera susceptible de se volatiliser.

L'étude des diagrammes de phases a également permis de constater que si l'élément bore est ajouté au matériau de revêtement ou si le bore provient de B_2O_3 produit par l'oxydation de la matrice auto-cicatrisante (Fig. 24), une phase solide (composé défini avec B_2O_3) et un liquide peuvent coexister. Ces phases sont très intéressantes car elles pourraient permettre de boucher les fissures présentes dans le matériau de revêtement et donc de limiter l'accès de l'oxygène vers le substrat. Une partie du B_2O_3 peut aussi être beaucoup plus stable chimiquement grâce à la possibilité de se lier à l'oxyde de terre rare pour former un composé défini très stable thermiquement **[Grente 2004]**.

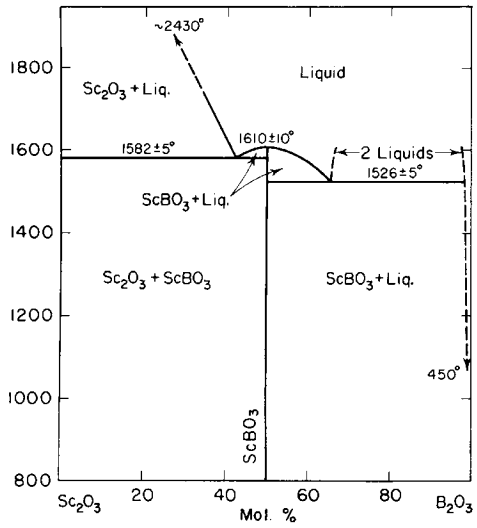


Figure 24 : Diagramme de phases Sc_2O_3 – B_2O_3.

4.2 Choix des axes de travail

Le tableau 6 dresse un bilan des matériaux de revêtement à utiliser préférentiellement. Dans le cadre de la thèse, il sera étudié les silicates de terre rare, ainsi que les aluminates de terre rare qui peuvent se transformer en monosilicate de terre rare en présence de $Si(OH)_4$ **[Fritsch 2006a]**. Les terres rares envisagées sont l'yttrium, le dysprosium, l'erbium, l'ytterbium ou le scandium.

Composé	T_{fusion} (°C)	CTE ($10^{-6}K^{-1}$)	Polymorphisme	Compositions (%mol. SiO_2)	Remarques
Sc_2SiO_5	1950	5-6	non	50 - 66	a/ Sc_2SiO_5 est instable et se décompose en $Sc_2Si_2O_7$ et Sc_2O_3 (incohérence avec le diagramme de phases). b/ Cinétique de réaction de formation de Sc_2SiO_5 lente (en accord avec a/) **[Lee 2005b]**
Y_2SiO_5	1980	5-6	oui	50 - 66	Y_2SiO_5 est poreux suite à l'oxydation, mais un mélange de silicates permet d'accroître l'efficacité de la protection **[Klemm 2004]**
Dy_2SiO_5	1930	5	non	50 - 66	Il y a peu d'informations dans la littérature : il est préférable de passer par le disilicate qui va réagir avec l'eau pour former le monosilicate ou des oxydes, ce qui forme par la suite une couche dense et protectrice **[Klemm 2004, Lee 2005b, Ueno 2004a,b]**
Er_2SiO_5	1980	5-7	non	50 - 66	
Yb_2SiO_5	1950	3.5-4.5	non	50 - 66	
Lu_2SiO_5	? (~1950)		non	50 - 66	

Tableau 6 : Quelques propriétés thermostructurales des matériaux de revêtement à envisager.

Une des originalités des revêtements à base d'oxyde de terre rare pourrait consister à ajouter du bore, afin de boucher les fissures du revêtement, de favoriser une interaction entre les constituants, et donc de limiter l'accès de l'oxygène et/ou de l'eau au sein du composite. Il est tout de même à signaler que l'introduction d'un élément non oxyde (bore) est difficile dans un mélange d'oxydes. Un dépôt ultérieur de bore (par CVD, PVD, ou dépôt chimique à partir d'acide borique pour avoir directement B_2O_3) sur le matériau de revêtement préalablement projeté, pourrait être envisagé.

De plus, comme l'a montré Fritsch, les silicates de terre rare peuvent être produits à partir des hydroxydes de silicium et d'aluminates de terre rare **[Fritsch 2006a, Fritsch 2006b]**. Cette réaction est très intéressante car il semblerait qu'une auto-densification et une autoprotection pourraient se produire au sein du matériau de revêtement. Ces aluminates de terre rare pourraient en fait limiter la volatilisation de la silice, issue de l'oxydation du composite et former les silicates de terre rare.

Par ailleurs la littérature mentionne qu'à l'heure actuelle, les EBC les plus prometteuses seraient les silicates de terres rares et l'oxyde de zirconium, ZrO_2 **[Lee 2005b, Klemm 2004, Fritsch 2006a]**. En effet, ZrO_2 ne présente aucune corrosion à 1500°C sous 50 kPa d'eau. L'inconvénient de ZrO_2 est en fait un trop grand CTE (de l'ordre de $10\text{-}12.10^{-6}K^{-1}$). L'objectif serait donc de déterminer si l'ajout de tungstène ou de molybdène permet de diminuer ce CTE, tout en conservant les propriétés anti-oxydation de ZrO_2. De plus, HfO_2 qui présente le même type de diagramme de phases que ZrO_2, pourra être également examiné si les résultats avec ZrO_2 sont satisfaisants.

5 Conclusion

Afin de protéger le substrat de l'oxydation et de la corrosion, deux systèmes sont à envisager : les barrières thermiques et environnementales. Le premier vise à limiter la conduction de la chaleur à cœur du matériau et le second forme une barrière de diffusion vis-à-vis des espèces oxydantes et/ou corrosives. Souvent il est nécessaire d'avoir ces deux propriétés. A cause de leurs fonctions, ces revêtements doivent répondre à un certain nombre de critères. En l'occurrence, il est nécessaire d'élaborer un dépôt continu, non fissuré où les constituants doivent être inertes chimiquement entre eux et stables jusqu'à la température d'utilisation. Le fait d'avoir une phase cicatrisante serait un avantage pour limiter l'accès du dioxygène au sein du matériau. Comme à l'heure actuelle, aucun matériau n'est susceptible de remplir toutes ces fonctions, il est souvent question de trouver des compromis en privilégiant la stabilité du revêtement et/ou d'envisager des structures multicouches. C'est pourquoi les barrières environnementales possèdent de plus en plus quatre couches où chacune joue un rôle défini. L'étude bibliographique et l'analyse critique effectuées ont mis en évidence que le nombre d'éléments pouvant être introduits dans des barrières environnementales est restreint, tout comme le nombre de familles de matériaux de revêtements à considérer.

Dans le cadre de la thèse, les principales familles étudiées sont les silicates de terre rare et les aluminates de terre rare.

Bibliographie

[Ahmaniemi 2004] **S. Ahmaniemi, J. Tuominen, M. Vippola, P. Vuoristo, T. Mäntylä, F. Cernuschi, C. Gualco, A. Bonadei, R. Di Maggio,** *Characterization of Modified Thick Thermal Barrier Coatings.* Journal of Thermal Spray Technology, 2004, vol. 13, p. 361-369.

[Ajdelsztajn 2005] **L. Ajdelsztajn, F. Tang, G.E. Kim, V. Provenzano, J.M. Schoenung,** *Synthesis and oxidation behavior of nanocrystalline MCrAlY bond coatings.* Journal of Thermal Spray Technology, 2005, vol. 14, p. 23-30.

[Audisio 1999] **S. Audisio, *et al,*** *Revêtements et traitements de surface : Fonctionnalités, durabilité et procédés.* Presses polytechniques et Universitaires Romandes : Lausanne, 1999, 764 p.

[Beele 1999] **W. Beele, G. Marijnissen, A. Van Lieshout,** *The evolution of thermal barrier coatings – status and upcoming solutions for today's key issues.* Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 120-121, p. 61-67.

[Belmonte 2006] **M. Belmonte,** *Advanced ceramic materials for high temperature applications*. Advanced Engineering materials, 2006, vol. 8, p. 693-703.

[Bennett 1993] **T. Bennett, D. Poulikakos,** *Splat-quench solidification: estimating the maximum spreading of droplet impacting a solid surface*. Journal of Materials Science, 1993, vol. 28, p. 963-970.

[Bhatia 2003] **T. Bhatia, H. Eaton, J. Holowczak, E. Sun, V. Vedula,** *Development and evaluation of environmental barrier coatings for silicon nitride.* 2nd EBC Workshop, Nashville, TN, 18 Novembre 2003.

[Bolcavage 2005] **A. Bolcavage, A. Feuerstein, N. Hitchman,** *Thermal conductivity evaluation and comparison of APS low density and dense vertically segmented advanced thermal barrier coatings,* in Thermal Spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E.Lugscheider, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2005, p. 944-949.

[Brossa 1993] **F. Brossa, D. D'Angelo, E. Gandini,** *Structure and composition of MCrAlY coatings modified by Al additions*. Journal de Physique IV, 1993, vol. C9(3), p. 559-568.

[Cao 2001] **X.Q. Cao, R. Vassen, F. Fietz, W. Jungen, D. Stoever,** *Thermal stability of lanthanum zirconate plasma sprayed coating.* Journal of the American Ceramic Society, 2001, vol. 84, p. 2086-2090.

[Cao 2004] **X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoever,** *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2004, vol. 24, p. 1-10.

[Cao 2006] **X.Q. Cao, R. Vassen, F. Tietz, D; Stoever,** *New double-ceramic-layer thermal barrier coating based on zirconia-rare earth composite oxides.* Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, p. 247-251.

[Choi 1989] **G.M. Choi, H.L. Tuller, J.S. Haggerty,** *α-Ta_2O_5 An intrinsic fast oxygen conductor*. Journal of the Electrochemical Society, 1989, vol. 136, p. 835-838.

[Choi 1997] **H.J. Choi, J.G. Lee, Y.W. Kim,** *High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed silicon nitride-disilicate ceramics*. Journal of Materials Science, 1997, vol. 32, p.1937-1942.

[Christin 1979] **F. Christin**, *Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température*. Thèse Université de Bordeaux 1, 1979, n° d'ordre 641.

[Cinibulk 1992] **M.K. Cinibulk, G. Thomas, S.M. Johnson,** *Oxidation behaviour of rare earth disilicate – silicon nitride ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, 1992, vol. 75, p. 2044-2049.

[Drummond 1989] **C.H. Drummond,** *Crystallization of a barium aluminosilicate glass*. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1989, vol. 9-10, p. 1485-1502.

[Eaton 2002] **H.E. Eaton, G.D. Linsey,** *Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapour and protection via environmental barrier coating approach*. Journal of the European Ceramic Society, 2002, vol. 22, p. 2741-2747.

[Evans 1997] **J.S.O. Evans, T.A. Mary, A.W. Sleight**, *Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family*. Journal of Solid State Chemistry, 1997, vol. 133, p. 580-583.

[Fauchais 2001] **P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs,** *Quo vadis thermal spraying ?* Journal of Thermal Spray Technology, 2001, vol. 10, p. 44-66.

[Fauchais 2004] **P. Fauchais,** *Understanding plasma spraying.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, vol. 37, p. R86 – R108.

[Federer 1990] **J.I. Federer,** *Alumina base coatings for protection of SiC ceramics*. Journal of Materials Engineering, 1990, vol. 12, p. 141-149.

[Ferber 2004] **K.T. Ferber, C.M. Weyant, J.V. Guiheen, S. Wu, H.M. Chan, J.D. Almer,** *Tantalum oxide-based environmental barrier coatings.* In Proceedings of the 5th International Conference on High temperature Ceramic Matrix Composites (Seattle, Sept 2004), ed. M. Singh, R.J. Kerans, E. Lara-Curzio, R. Naslain. American Ceramic Society, Seattle, Washington, 2004.

[Filipuzzi 1991] **L. Filipuzzi,** *Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique*. Thèse de l'université de Bordeaux 1, 1991, numéro d'ordre : 593.

[Filipuzzi 1994] **L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, J. Thébault,** *Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials : I. An experimental approach*. Journal of the American Ceramic Society, 1994, vol. 77, p. 459-466.

[Fox 2004] **A.C. Fox, T.W. Clyne,** *Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings.* Surface and Coatings Technology, 2004, vol. 184, p. 311-321.

[Friedrich 2001] **C. Friedrich, R. Gadow, T. Schirmer,** *Lanthanum hexaaluminate – a new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, vol. 10, p. 592- 598.

[Fritsch 2006a] **M. Fritsch, H. Klemm, M. Herrmann, B. Schenk,** *Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment.* Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, p. 3557–3565.

[Fritsch 2006b] **M. Fritsch, H. Klemm,** *The water vapour hot gas corrosion behaviour of Al_2O_3-Y_2O_3 materials, Y_2SiO_5 and $Y_3Al_5O_{12}$-coated alumina in a combustion environment.* Proceeding of 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2006, vol. 27, p. 149-159.

[Fritscher 1995] **K. Fritscher, C. Leyens, M. Peters,** *Development of a low-expansion bond coating for Ni-based superalloys.* Materials and Science Engineering A, 1995, vol. 190, p. 253-258.

[Gadow 2002] **R. Gadow, M. Lischka,** *Lanthanum hexaaluminate – novel thermal barrier coatings for gas turbine applications – materials and process development.* Surface and Coatings Technology, 2002, vol. 151-152, p. 392-399.

[Galerie 2002] **A. Galerie,** *Traitements de surfaces en phase vapeur*. Hermès Science Publisher, Lavoisier : Paris, 2002, 395 p.

[Gell 1999] **M. Gell, E. Jordan, K. Vaidyanathan, K. McCarron, B. Barber, Y.H. Sohn, V.K. Tolpygo,** *Bond strength, bond stress and spallation mechanisms of thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 120-121, p. 53-60.

[Gell 2004] **M. Gell, S. Sridharan, M. Wen, E.H. Jordan,** *Photoluminescence Piezospectroscopy : a multi purpose quality control and NDI technique for thermal barrier coatings.* International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, vol. 1, p. 316-329.

[Gibert 1998] **C. Gibert,** *Influence de l'irradiation et de la présence de lithium sur la nature cristallographique de la zircone dans le cadre de l'étude de la corrosion du Zircaloy 4 en milieu réacteur a eau pressurisée.* Thèse Ecole Centrale de Paris - CEA, n° d'ordre : 98-08.

[Gogotsi 2005] **Y. Gogotsi, M.J. McNallan,** *Boron nitride-aluminium (BAN) interfaces and coatings and methods for their production and use.* Patent Cooperation Treaty, n° WO2005/092610, Octobre 2005.

[Grant 2007] **K.M. Grant, S. Krämer, J.P.A. Löfvander, C.G. Levi,** *CMAS degradation of environmental barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 2007, vol. 202, p. 653-657.

[Grente 2004] **K. Grente, F. Rebillat, S. Bertrand, F. Langlais, F. Lamouroux**, *Réalisation de matériaux composites à matrice céramique ayant une tenue améliorée à haute température sous atmosphère corrosive.* France n° 04 11262, 22 octobre 2004.

[Guiheen 2003] **J. Guiheen, C.-W. Li, H. Chan, M. Harmer, S. Wu., K. Faber, M. Moldovan, C. Weyant, K. More, M. Ferber,** *Evaluation of Tantalum Oxide-based Environmental Barrier Coatings.* EBC's for Microturbine and Industrial Gas Turbine Ceramics Workshop, Nashville, TN, 18-19 Novembre 2003.

[Guillem 1984] **M.C. Guillem,** Kinetics and mechanism of formation of celsian from barium carbonate and kaolin, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 1984, vol. 83, p. 150-154.

[Haure 2003] **T. Haure,** *Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique*. Thèse Université de Limoges, 2003, n° d'ordre 64-2003.

[Haynes 2000] **J. A. Haynes, M.J. Lance, K. M. Cooley, M. K. Ferber, R. A. Lowden, D. P. Stinton,** *CVD mullite coatings in high temperature, high pressure air-H_2O*. Journal of the American Ceramic Society, 2000, vol. 83, p. 657-659.

[Hazel 2006] **B.T. Hazel, I. Spitsberg, C. Govern, B.A. Nagaraj,** *Protection of thermal barrier coating by an impermeable barrier coating*. United States Patent Application, n° 20060115659, Juin 2006.

[Heintze 1988] **G. N. Heintze, R. McPherson,** *A further study of the fracture toughness of plasma-sprayed zirconia coatings*. Surface and Coatings Technology, 1988, vol. 36, p. 125-132.

[Huang 2004] **J.F. Huang, H.J. Li, X.R. Zeng, K.Z. Li, X.B. Xiong, M. Huang, X.L. Zhang, Y.L. Liu,** *A new SiC/yttrium silicate/glass multi-layer oxidation protective coating for carbon/carbon composites*. Carbon, 2004, vol. 42, p. 2356-2359.

[Ishikawa 1998] **K. Ishikawa, T. Suzuki, Y. Kitaruma, S. Tobe,** *Corrosion of thermal sprayed titanium coatings in chloride solution*. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, vol. 8, p. 273-278.

[Jones 1997] **R.L. Jones,** *Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, 1997, vol. 6, n°1, p. 77-84.

[Khan 2003] **A. Khan, T. Duda, A. Taylor, P. Moore, P. Rutter, J. Foster,** *Thermally grown oxides on electroplated bond coats under APS TBC*, in Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C. Moreau, B. Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, p. 1495-1498.

[Khor 2000a] **K.A. Khor, Y.W. Gu,** *Thermal Properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings.* Thin Solid Films, 2000, vol. 372, p. 104-113.

[Khor 2000b] **K.A. Khor, Y.W. Gu, Z.L. Dong,** *Mechanical behavior of plasma sprayed functionally graded YSZ-NiCoCrAlY composite coatings.* Surface and Coatings Technology, 2001, vol. 139, p. 200-206.

[Klemm 2004] **H. Klemm, M. Fritsch, B. Schenk,** *Corrosion of ceramic materials in hot gas environment*. Proceedings of the 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2004, vol. 25, p. 463–468.

[Koomparkping 2005] **T. Koomparkping, S. Damrongrat, P. Niranatlumpong,** *Al-rich precipitation in CoNiCrAlY bondcoat at high temperature*. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, vol. 14, p. 264-267.

[Labruquère 1998] **S. Labruquère,** *Protection interne contre l'oxydation des composites carbone / carbone*. Thèse Université Bordeaux 1, 1998, n° d'ordre 1959.

[Lamouroux 1999] **F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi,** *Oxidation resistant carbon fiber reinforced ceramic matrix composites*. Composites Science and Technology, 1999, vol. 59, p. 1073-1085.

[Lee 1994] **K.N. Lee, N.S. Jacobson, R.A. Miller,** *Refractory oxide coatings on SiC ceramics*. MRS Bulletin, 1994, vol. 14 n° 10 p. 35-38.

[Lee 1995] **K.N. Lee, R.A. Miller, N.S. Jacobson,** *New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1995, vol. 78, p. 705-710.

[Lee 1996] **K.N. Lee, R.A. Miller,** *Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si_3N_4 ceramics*. Surface and Coatings Technology, 1996, vol. 86-87, p. 142-148.

[Lee 2000a] **C.H. Lee, H.K. Kim, H.S. Choi, H.S. Ahn,** *Phase transformation and bond coat oxidation behaviour plasma sprayed zirconia thermal barrier coating*. Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 124, p. 1-12.

[Lee 2000b] **K.N. Lee,** *Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 133-134, p. 1-7.

[Lee 2002] **K.N. Lee,** *Environmental barrier coatings having a YSZ top coat*. In Proceedings of ASME Turbo Expo 2002, Amsterdam, The Netherlands, juin 2002.

[Lee 2003] **K.N. Lee, D. S. Fox, J.I. Eldridge, D. Zhu, R.C. Robinson, N.P. Bansal, R.A. Miller,** *Upper Temperature Limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*. Journal of The American Ceramic Society, 2003, vol. 86, p. 1299-1306.

[Lee 2004] **K.N. Lee,** *Multilayer article characterized by low coefficient of thermal expansion outer layer*. United States Patent, n° 6759151, Juillet 2004.

[Lee 2005a] **K.N. Lee, J.I. Eldridge, R.C. Robinson,** *Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, 2005, vol. 88, p. 3483-3488.

[Lee 2005b] **K.N. Lee**, **D. S. Fox, N. P. Bansal,** *Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics.* Journal of the European Ceramic Society, 2005, vol. 25, p. 1705-1715.

[Leoni 1998] **M. Leoni, R.L. Jones, P. Scardi,** *Phase stability of scandia-yttria-stabilized zirconia TBCs,* Surface and Coatings Technology, 1998, vol. 108-109, p. 107-113.

[Levi 2004] **C.G. Levi,** *Emerging materials and processes for thermal barrier systems*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, vol. 8, p. 77-91.

[Li 1993] **T.K. Li, D.A. Hirschfeld, S. Van Aken, Y. Yang, J.J. Brown,** *The synthesis, sintering and the thermal properties of calcium magnesium zirconium phosphate $(Ca_xMg_{1-x})Zr_4(PO_4)_6$ (CMZP) ceramics.* Journal of Materials Research, 1993, vol. 8, p. 2954-2967.

[Li 2002] **C.-W. Li, D. Raybould, L.A. Xue,** *Environmental and thermal barrier coating for ceramic components*. United States Patent, n°20020136835, Septembre 2002.

[Louchet 2007] **C. Louchet-Pouillerie, E. Bouillon, H. Tawil, G. Gueldry, R. Bouvier,** *SiC ceramic matrix composite turbine parts with barium strontium aluminosiliacte anti-corrosion layer adhered using a Si-mullite gradient interlayer.* European Patent Office, n° FR2899226, 5 Octobre 2007.

[Madejski 1976] **J. Madejski**, *Solidification of droplets on a cold surface*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1976, vol. 19, p. 1009-1013.

[Maier 2006] **N. Maier, G. Rixecker, K.G. Nickel,** *Formation and stability of Gd, Y, Yb, and Lu disilicates and their solid solutions.* Journal of Solid State Chemistry, 2006, vol. 179, p. 1630-1635.

[Maier 2007] **N. Maier, K.G. Nickel, G. Rixecker,** *High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates $(Y,Yb,Lu)_2Si_2O_7$ in the presence of $Al(OH)_3$ impurities*. Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, p. 2705-2713.

[McKee 1972] **D.W. McKee**, *Effect of absorbed phosphorous oxychloride on the oxydation behavior of graphite*. Carbon, 1972, vol. 10, p. 491-497.

[McKee 1984] **D.W. McKee, C.L. Spiro, E.J. Lamby,** *The inhibition of graphite oxidation by phosphorous additives*. Carbon, 1984, vol. 22, p. 285-290.

[Meschter 2005] **P. J. Meschter, C. A. Johnson, G. C. Corman, and K. L. Luthra,** *Tests methods for CMC Environmental Barrier Coatings – Performance and Lifing.* 4th Environmental Barrier Coatings Workshop, Nashville, TN, 15-16 Novembre 2005.

[Miller 1997] **R.A. Miller,** *Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions*. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, vol. 6, p. 35-42.

[Moldovan 2004] **M. Moldovan, C.M. Weyant, D.L. Johnson, K.T. Faber,** *Tantalum oxide coatings as candidate environmental barriers*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, vol. 13, p. 51-56.

[More 2002] **K. L. More, P. F. Tortorelli, L. R. Walker, J. B. Kimmel, N. Miriyala, J. R. Price, H. E. Eaton, E. Y. Sun, G. D. Linsey,** *Evaluating environmental barrier coatings on ceramic matrix composites after engine and laboratory exposures*. In Proceedings of ASME Turbo Expo 2002, Amsterdam, The Netherlands, juin 2002.

[Naslain 1985] **R. Naslain,** *Introduction aux matériaux composites 2. Matrices métalliques et céramiques*. Bordeaux : Ed. CNRS/IMC. 1985.

[Nishimura 2006] **T. Nishimura, S. Guo, N. Hirosaki, M. Mitomo,** *Improving Heat Resistance of Silicon Nitride Ceramics with Rare-Earth Silicon Oxynitride***.** Journal of the Ceramic Society of Japan; 2006, vol. 114, p. 880-887.

[Nitin 1977] **P. P. Nitin, P. G. Klemens,** *Low thermal conductivity in garnets*. Journal of the American Ceramic Society, 1977, vol. 80, p. 1018–1020.

[Niu 1993] **Y. Niu, W.T. Wu, D.H. Boone, J.S. Smith, J.Q. Zhang,** *Oxidation behaviour of simple and Pt-modified aluminide coatings on IN738 at 1100°C.* Journal de Physique IV, 1993, vol. C9(3), p. 511-519.

[Ogura 1995] **Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto,** *Y_2SiO_5 as oxidation resistant coating for C/C composites.* Proceedings of ICCM-10, Whistler, Canada. Août 1995, p. 767-774.

[Opila 1997] **E.J. Opila, R. Hann,** *Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor*. Journal of the American Ceramic Society, 1997, vol. 80, p. 197-205.

[Opila 1999a] **E.J. Opila,** *Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water vapor pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1999, vol. 82, n°3, p. 625-636.

[Opila 1999b] **E.J. Opila, J. L. Smialek, R.C. Robinson, D.S. Fox, J.S. Jacobson,** *SiC recession caused by SiO_2 volatility under combustion conditions : II, Thermodynamics and gaseous diffusion model*. Journal of the American Ceramic Society, 1999, vol. 82, n° 7, p. 1826-1834.

[Opila 2003] **E. Opila**, *Alumina volatility in water vapour at elevated temperatures*. Environmental barrier coatings for microturbine and industrial gas turbine ceramics workshop, 18-19 Novembre, Nashville, TN, 2003.

[Padture 2000] **N. P. Padture, M. Gell, P.G. Klemens,** *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. United States Patent, n° 6015630, Janvier 2000, 10 p.

[Pan 2003] **C. Pan, X. Xu,** *Microstructural characteristics in plasma sprayed functionally graded ZrO_2/NiCrAl coatings.* Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 162, p. 194-201.

[Price 1992] **J.R. Price, M. Van Roode, C. Stala,** *Ceramic oxide coated silicon carbide for high temperature corrosive environments*. Key Engineering Materials, 1992, vol. 72-74, p. 71-84.

[Raybould 2005] **D. Raybould, C.-W. Li, B. Schenk, T.E. Strangman, P. Chipko, L. Poandl,** *Oxidation barrier coatings for silicon based ceramics*. United States Patent, n° 20050112381, Mai 2005.

[Raybould 2006] **D. Raybould, C.-W. Li, B. Schenk, T.E. Strangman,** *Protective coating for ceramic components*. United States Patent, n° 20060099358, Mai 2006.

[Rebstock 1997] **K. Rebstock,** *Reliability protection systems for ceramic matrix composites*, in Protective coatings and thin films. Ed. Y. Pauleau, P.B. Barna, 1997, p. 511-522.

[Richet 2003] **N. Richet,** *Elaboration et caractérisation d'une protection anti-oxydation pour matériaux carbonés : le système HfB_2-SiC.* Thèse Université de Limoges, 2003.

[Sodeoka 1997] **S. Sodeoka, M. Suzuki, K. Ueno, H. Sakuramoto, T. Shibata, M. Ando,** *Thermal and mechanical properties of ZrO_2–CeO_2 plasma sprayed coatings.* Journal of Thermal Spray Technology, 1997, vol. 6, p. 361-367.

[Spitsberg 2004] **I. Spitsberg, J. Steibel,** *Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications.* International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, vol. 1, n°4, p. 291-301.

[Stöver 1999] **D. Stöver, C. Funke,** *Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications*, Journal of Materials Processing Technology, 1999, vol. 92-93, p.195-202.

[Stöver 2004] **D. Stöver, G. Pracht, H. Lehmann, M. Dietrich, J-E. Döring, R. Va,** *New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings*, Journal of Thermal Spray Technology, 2004, vol. 13, p. 76-83.

[Sumithra 2005] **S. Sumithra, A.K. Tyagi, A.M. Umarji**, *Negative Thermal expansion in $Er_2W_3O_{12}$ and $Yb_2W_3O_{12}$ by high temperature X-Ray diffraction*. Materials Science and Engineering B, 2005, vol. 116, p. 14–18.

[Thébaut 1985] **J. Thébaut,** Procédé de fabrication d'un matériau composite à renfort fibreux réfractaire et matrice céramique, et structure telle qu'obtenue par ce procédé. European Patent Office, n° FR 0172082, 18 Juillet 1985.

[Thornton 1997] **J. Thornton, A. Majumdar, G. McAdam,** *Enhanced cerium migration in ceria-stabilized zirconia*. Surface and Coatings Technology, 1997, vol. 94-95, p. 112–117.

[Thorpe 1992] **M. L. Thorpe, H. J. Richter,** *A pragmatic analysis and comparison of HVOF processes*. Journal of Thermal Spray Technology, 1992, vol. 1, p. 161-170.

[Tricoire 2005] **A. Tricoire,** *Barrières thermiques fissurées verticalement par projection plasma pour applications aéronautiques : compréhension des phénomènes, réalisation et caractérisation des dépôts.* Thèse Université de Limoges, 2005, n° d'ordre 52-2005.

[Tsipas 2003] **S.A. Tsipas, I.O. Golosnoy, T.W. Clyne,** *The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating (TBC) system*, in Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C.Moreau, B.Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, p. 1547.

[Tyurin 1999] **Y. N. Tyurin and A. D. Pogrebnjak**, *Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition.* Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 111, p. 269-275.

[Ueno 2004a] **S. Ueno, D. D. Jayaseelan, T. Ohji,** *Development of oxide-based EBC for silicon nitride*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, vol. 1, p. 362-373.

[Ueno 2004b] **S. Ueno, D. Jayaseelan, N. Kondo, T. Ohji, S. Kanzaki,** *Corrosion mechanism of $Lu_2Si_2O_7$ phase in static state water vapor environment*. Proceedings of the 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2004, vol. 25, p. 451–455.

[Ueno 2004c] **S. Ueno, D.D. Jayaseelan, N. Kondo, T. Ohji, S. Kanzaki,** *High temperature water vapour corrosion behaviour of $Lu_4Hf_3O_{12}$ phase*. Ceramics International, 2004, vol. 30, p. 865-867.

[Ueno 2007a] **S. Ueno, T. Ohji, H.T. Lin,** *Recession behaviour of a silicon nitride with multilayered environmental barrier coating system.* Ceramics International, 2007, vol. 33, p. 859-862.

[Ueno 2007b] **S. Ueno, T. Ohji, H.T. Lin,** *Corrosion and recession behaviour of zircon in water vapour environment at high temperature*. Corrosion Science, 2007, vol. 49, p. 1162-1171.

[Ueno 2008] **S. Ueno, T. Ohji, H.T. Lin,** *Corrosion and recession of mullite in water vapour environment*. Journal of the European Ceramic Society, 2008, vol. 28, p. 431-435.

[Valente 2000] **T. Valente, F. P. Galliano,** *Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings.* Surface and Coatings Technology, 2000, vol. 127, p. 86-92.

[Vandenbulcke 1996] L . Vandenbulcke, S. Goujard, *Multilayer systems based on B, B_4C, SiC and SiBC for environmental composite protection.* Progress in Advanced Materials and Mechanics, 1996, p. 1198-1203.

[Vassen 2000] **R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stoever,** *Zirconates as new materials for thermal barrier coatings.* Journal of the American Ceramic Society, 2000, vol. 83, p. 2023-2028.

[Vaßen 2004] **R. Vaßen, F. Träger, D. Stöver,** *New thermal barrier coatings based on Pyrochlore/YSZ double layer systems.* International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, Vol. 1, p. 351-361.

[Wicke 1955] **Wicke**, *5^{th} Int. Symp. Combustion*. New York : Eds. Reinhold, 1955, p. 245.

[Xu 2006] **Q. Xu, W. Pan, J. Wang, C. Wan, L. Qi, H. Miao, K. Mori, T. Torigoe,** *Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2006, vol. 89, p. 340-342.

[Yang 2006] **J.J. Yang, C.J. Rawn , C.-X. Ji1, Y.A. Chang, Y. Chen, R. Ragan, D.A.A. Ohlberg, R.S. Williams,** *Thermal expansion coefficients of rare earth metal disilicides and their influence on the growth of disilicide nanowires.* Applied Physics A : Materials Science and Processing, 2006, vol. 82, p. 39–42.

[Zarzycki 1982] **J. Zarzycki,** *Les verres et l'état vitreux*. Ed Masson, 1982, 391 p.

[Zhou 2007] **H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, L. Xiao,** *Preparation and thermophysical properties of CeO_2 doped $La_2Zr_2O_7$ ceramic for thermal barrier coatings*. Journal of Alloys and Compounds, 2007, vol. 438, p. 217-221.

Annexe 3 : Projet de Publication n°1

Soumis à Journal of the European Ceramic Society

Stability of Rare Earth Oxides in a Moist Environment at High Temperatures – Experimental and Thermodynamic Studies

Part I: How to assess thermodynamic parameters from volatilization rates?

Stability of Rare Earth Oxides in a Moist Environment at High Temperatures – Experimental and Thermodynamic Studies

Part I: The way to assess thermodynamic parameters from volatilization rates

Emilie COURCOT[a], Francis REBILLAT[a], Francis TEYSSANDIER[a],

Caroline LOUCHET-POUILLERIE[b]

[a] *Université de Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux,*

3 Allée de la Boétie, 33600 PESSAC, France

[b] *Snecma Propulsion Solide, Groupe SAFRAN, ZI Les Cinq Chemins, 33185 LE HAILLAN, France*

Corresponding authors:

Email addresses: courcot@lcts.u-bordeaux1.fr (E. Courcot); rebillat@lcts.u-bordeaux1.fr (F. Rebillat)

Tel : (+33) 556.47.84.31

Fax : (+33) 556.47.12.25

Abstract

A methodology based on a weight loss measurement was used to quantify the volatility of yttria in high temperature water vapor. This method was first assessed on silica. Sintered materials with a shape of pellets were exposed at temperatures between 1000°C and 1400°C in air with 50 kPa of water at atmospheric pressure, under a flowing gas velocity of 5 $cm.s^{-1}$. Besides the volatilization rate, the nature of the volatile gaseous species was determined using a kinetic study. Knowing the nature of flows in the furnace, partial pressures of yttrium (oxy-)hydroxide in equilibrium over Y_2O_3 were calculated, and used to assess the enthalpies of formation of YO(OH) and $Y(OH)_3$.

Keywords: Corrosion, SiO_2, Y_2O_3, thermodynamics, volatility.

1 - Introduction

Materials including rare earth oxides, and especially Y_2O_3, are more and more used in high temperature applications. For example, YSZ (ZrO_2 – 8 % Y_2O_3) is employed as an electrolyte in SOFCs **[1]**. Such an electrolyte can be in contact with a moist or oxidizing environment along one of its interfaces with an electrode. Here, the volatilization of yttria can have a few negative effects: the ionic conductivity can decrease, and an allotropic transformation can occur with the departure of the stabilizing element of the cubic ZrO_2 phase. Elsewhere, thermal and/or environmental barrier coatings can contain Y_2O_3 in their compositions: YSZ (ZrO_2 - 8% Y_2O_3) **[2]**, YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) **[3]** and yttrium silicates **[4]**. In this latter case, yttria volatility generates porosity and leads to a permeable coating less efficient against diffusion of oxidizing species. Moreover, when Y_2O_3 is used as a sintering agent of Si_3N_4 **[5]**, $Y_2Si_2O_7$ is formed along grain boundaries. During corrosion, a decreasing of mechanical properties should occur with the loss of cohesion between grains.

In the above described applications, materials have to resist at high temperatures (> 1000°C) under a moist environment. Moisture provokes a degradation of materials through a corrosion process. By reaction of water with the oxides, volatile hydroxides $M(OH)_x$ or oxy-hydroxides $MO_y(OH)_z$ are formed (Eq. 1).

Oxide (s,l) + H_2O (g) → Hydroxide (g) or Oxy-hydroxide (g) (Eq.1)

Hydroxide species play a key role in the high temperature reactivity of refractory materials in moist environments. In order to predict the behavior of these materials and particularly their vaporization rate, the thermodynamic properties of hydroxide species have to be accurately known. These data can be determined from the measurement of partial pressures of gaseous species in equilibrium with the studied material, since they represent the maximum quantities of materials able to be removed. The flow conditions of corrosive and oxidizing species around the material have to be known to correctly estimate the volatilization rate of a material. Then, it is possible to deduce its ageing velocity and its maximal life duration.

However, these calculations can only be done if all the thermodynamic parameters are already known. As far as our knowledge, the corrosion process of Y_2O_3 has not yet been studied and the thermodynamic data of the gaseous volatile species formed at high temperatures in moist environment are unknown.

In this work, it is proposed to assess the Gibbs free energy of formation of yttrium hydroxides or oxy-hydroxide by studying the volatilization of Y_2O_3 at high temperatures in moist environment at atmospheric pressure.

2 - Bibliographic data

The formation of gaseous metal hydroxides over a metal oxide requires oxidizing and corrosive environments at high temperatures. The determination of hydroxide partial pressures in equilibrium with the metal oxide can be done with three methods: the Knudsen cell, the transpiration method and the weight loss measurement.

With respect to the Knudsen cell, the nature of the gaseous species in equilibrium with the oxide, as well as their partial pressures, are determined with a mass spectrometer. This method is restricted to low partial pressures as the ionizer and detector of the instrument cannot tolerate $P(H_2O)$ greater than 1 Pa. In this method, reducing gaseous environments are generally required. The Knudsen cell technique must be adapted for water vapor studies: alternatively $H_2(g)$ may be introduced to react with the oxide to form $H_2O(g)$ and the metal hydroxides. Moreover, only gaseous species, which do not condensate below 300°C, can be detected and quantified. For example, with this technique, Meschi and his colleagues studied the reactions between B_2O_3 and H_2O and between Li_2O and H_2O **[6-7]**. Murad measured the thermochemical properties of gaseous FeO and FeOH **[8]**. More recently, Hildenbrand used this technique to study the silicon hydroxides **[9-10]** and the manganese oxides and hydroxides **[11]**.

The transpiration method is another valuable quantitative technique for obtaining data on hydroxides formation: a carrier gas transports a vapor at equilibrium towards a cold part of device where hydroxides condense. The amount of condensed material is accurately determined by an appropriate analytical technique. From the amount of condensate, the vapor pressure of that species can be calculated. This vapor pressure calculated as a function of water vapor pressure to confirm the species identity and as function of temperature to obtain thermodynamic data. For example, Hashimoto used this technique to study the formation of Ca, Si and Al hydroxides **[12]**. More recently, this transpiration method was used to study the equilibrium of $Ba(OH)_2$ over BaO **[13]**, and Si hydroxides over SiO_2 **[14]**.

Further, a weight loss measurement can be used to access to partial pressure values. The weight change obtained from initial and final weights is used to calculate the partial pressure of volatile species. For example, Opila studied with this methodology the alumina volatility in water vapor at elevated temperatures ($P(H_2O)$ = [15 - 68 kPa], P_{tot} = 100 kPa, T = [1250-1500°C], v_{gas} = 4,4 $cm.s^{-1}$) **[15]**. Here, knowing that the hydroxide partial pressures depend on the water vapor partial pressure, the nature of volatile species is determined. The plot of log P(Al-OH) in function of log $P(H_2O)$ yields a slope of 1,5, which is in agreement with the value of the stoechiometric reaction ratio associated to H_2O in Eq. 2.

$$\frac{1}{2}Al_2O_3 + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \qquad \text{(Eq. 2)}$$

In this work, the last method was chosen to determine the Gibbs free energy of formation of yttrium hydroxides.

For that purpose, air saturated with a controlled amount of water vapor flowed over a pellet made of oxides that was disposed in a tubular furnace. The flow conditions of corrosive and oxidizing species around the material sample were controlled to provide a good estimation of the volatilization rate.

3 - Experimental procedure

In order to validate the experimental procedure, experiments were first realized on silica. Actually, silica was chosen because its behavior under moist environment is well documented **[4]** and all the thermodynamic parameters about silicon hydroxides formations are already assessed **[16]**.

As mentioned in the literature, the assessment of thermodynamic data is allowed only when the partial pressures are able to be determined. This requires that the thermodynamic equilibrium is reached: the hydroxides formation rate is much higher than the evacuation one. The volatilization experiments were carried out on oxide pellets desorbed at 1300°C during 5 hours (SiO_2, 99,8 %, Chempur, and Y_2O_3, 99,9 %, Chempur). The conditions of corrosion are: temperatures between 1000 and 1400°C, a moist environment (water vapor partial pressure up to 65 kPa, 100 kPa total pressure), with different gas velocities, during times between 1.5 hours and 25 hours. Alumina furnace tube was used for the experiments due to its corrosion resistance at high temperatures. However, in moist environment, alumina can form $Al(OH)_3$ gaseous species that may react with the surface of the pellet and lead to formation of YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) or YAM ($Y_4Al_2O_9$) from 1200°C. To prevent as far as possible this pollution to occur, it was decided (i) to limit the experiment duration and (ii) to use a new pellet for each new experiment, and (iii) to dispose the pellet on a zirconia plate. For the silica reference sample, no mullite formation was observed under such conditions. The limited aluminum pollution was checked at the sample surface by use of various characterizations: X-Ray Diffraction, Raman spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy.

The weight loss induced by water corrosion was measured according to a reactive vaporization (Eq. 3). Knowing the sample surface area in contact with the moist environment, the oxide volatilization rate k_l was derived directly from the slope of the straight line representing the weight loss / surface ratio as a function of corrosion time.

$$M_aO_b + y\ H_2O \longrightarrow a\ MO_x(OH)_y \qquad \text{où} \qquad x = \frac{b-y}{a} - y \qquad \text{(Eq. 3)}$$

From values of Reynolds numbers (equal to 45 at 1673 K), it has been first checked that the volatilization process is mainly controlled by a convective flow through the furnace. The hydroxide partial pressure over the oxide is thus deduced from the volatilization rate (Eq. 4).

$$k_l = v_{gas} \times 3{,}6 \times M_{M_aO_b} \times \frac{1}{a} \times \frac{P_{M-OH}}{R \times T_{amb}} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Where k_l is the volatilization rate (mg.cm^{-2}.h^{-1});

v_{gas} is the gas flow velocity at room temperature (cm.s^{-1});

$M_{M_aO_b}$ is the molar weight of M_aO_b (g.mol^{-1});

a is the stoichiometry ratio before $MO_x(OH)_y$ in Eq. 3;

$P_{M\text{-}OH}$ is the sum of the volatile (oxy-)hydroxide partial pressures (Pa);

R is the ideal gas constant (= 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1});

T_{amb} is the ambient temperature (296 K).

As the reactive volatilization process is thermally activated, the Arrhenius law is used to fit the variations of the volatilization rate as a function of temperature and to calculate the kinetic parameters (the activation energy E_a and the preexponential term k_0) of the hydroxide formation. Using equation 4, the average partial pressure of the hydroxide can thus be determined. At a given temperature, the Gibbs free energy of formation of the hydroxide is estimated using Gibbs free energy minimization technique **[17]**. Without specific mention, thermodynamic data used for these calculations come from the COACH database associated to the software. By running thermodynamic calculations using the parameters corresponding to the experimental conditions (temperature, total pressure and H_2O partial pressure), a value of the Gibbs free energy of formation of the hydroxide is selected in order to give the

measured partial pressure. The repetition of this procedure for several temperatures allowed to establish the temperature dependence of the Gibbs free energy of formation of the hydroxide in the range from 1000°C to 1400°C.

4 - Assessment of the method on silica

The whole procedure was checked with silica since its equilibrium properties between solid state and gaseous species in moist environment are already well known **[4]**. For temperatures ranging between 1000 and 1400°C, $Si(OH)_4$ is by far the main gaseous silicon bearing species and partial pressures of $SiO(OH)_2$, SiO and SiO_2 were assumed to be negligible (Fig. 1). Figure 2 shows the linear weight loss of silica that increases with temperature. Its slope corresponds to the volatilization rate k_l of the solid oxide. The volatilization process is an interfacial phenomenon, thermally activated. The activation energy is thus deduced from the Arrhenius law. From these experiments, the estimated activation energy value around 56 $kJ.mol^{-1}$ is in good agreement with those in the literature (61 ± 8 $kJ.mol^{-1}$) **[12, 18]**. The partial pressure of $Si(OH)_4$ is calculated from Eq. 4 and then compared with the partial pressure calculated by running minimization of the Gibbs free energy of the chemical system with parameters corresponding to the experimental parameters. The Gibbs free energy of formation of silicon hydroxides come from reference **[16]**. A good agreement between experimental and calculated equilibrium hydroxide partial pressures over SiO_2 is therefore obtained (Fig. 1). The deviation between these two values is less than 10 %. The experimental approach can be reasonably considered as accurate and the following main assumptions are validated: the environmental conditions used in the furnace allow thermodynamic equilibrium to be reached along the sample surface area, and the limiting step in the volatilization process leads to equilibrium vapor by a mainly convective flow.

5 – Reactive volatilization of yttria

In order to assess the thermodynamic parameters of YOOH and $Y(OH)_3$, an overview of Y-containing gaseous and solid species has to be done and their associated thermodynamic data are compiled.

With regard to gaseous species, the vaporization of Y_2O_3 has already been studied in dry air by mass spectrometer coupled with a Knudsen cell. This method revealed the formation of YO, Y_2O, Y_2O_2. Though not experimentally observed, the existence of YO_2 molecule was deduced by analogy with rare earth compounds **[19-22]**.

The most recent modelling of the yttrium-oxygen system was realised by Djurovic **[23]**. Contrary to the first thermodynamic evaluations of the Y-O system **[24-27]**, Djurovic *et al* take into account the gaseous and liquid phases and the two polymorphic phases of Y and Y_2O_3. In the working temperatures ranging between 1000 and 1400°C, α-Y_2O_3 (C-type Y_2O_3) is the most stable phase to consider in calculations (Eq. 5) **[23]**.

$$°G\ (J.mol^{-1}) = -1976462 + 731.6512\ T - 121{,}881\ T \ln T - 0{,}005060\ T^2 + 1090000\ T^{-1} - 1{,}3 \times 10^7\ T^{-2} \quad \text{(Eq. 5)}$$

Preliminary thermodynamic calculations showed that YO_2 is the main Y-bearing gaseous species in equilibrium with α-Y_2O_3 in dry air. Partial pressures around 10^{-9} atm and 10^{-12} atm were respectively calculated at 1400°C and at 1100°C.

The system Y-O-H has not been yet investigated. The above described procedure was then applied to estimate the Gibbs free energy of formation of yttrium hydroxide. For that purpose, the volatilization rate of Y_2O_3 in a moist environment at high temperatures was determined. With respect to equations 6 and 7, two gaseous species YOOH and $Y(OH)_3$ are formed when yttria is in contact with water vapor at high temperature.

$$Y_2O_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ Y(OH)_3 \quad \text{(Eq. 6)}$$

$$Y_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\ YOOH \quad \text{(Eq. 7)}$$

First of all, it appears important to check that the thermodynamic equilibrium is always reached between this poorly known compound and the gaseous phase. According to Eq. 4, the linear dependence of the vaporization rate with the flow rate over the pellet was first checked. So the entrainment of the equilibrium vapor by convection remains the limiting step in the volatilization process. Thus, volatilization tests were carried out at 1200°C in air with 50 kPa of water at atmospheric pressure, under different flowing gas velocities. The volatilization rates were deduced from the slope of the experimental straight line corresponding to the weight loss / surface ratio as a function of time. Then, the values of rates were plotted in function of the gas velocity (Fig. 3). The proportionality relation is verified in the range of gas velocity considered. A straight line through the origin is obtained, as expected (Eq. 4). The thermodynamic equilibrium appears to be reached whatever the gas velocity and the same value of partial pressure of the gaseous volatile species over Y_2O_3 is deduced from the slope. Consequently, in order to be at the thermodynamic equilibrium with convective flows and to limit the interaction with $Al(OH)_3$ from the furnace tube (whose formed quantities are logically proportional to the gas velocity), a working gas velocity of 5 $cm.s^{-1}$ is chosen.

Further, volatilization tests are done at different temperatures in air with a water partial pressure of 50 kPa at atmospheric pressure under a gas velocity of 5 $cm.s^{-1}$. The variations of the ratio between the weight change and the surface of the pellet as a function of time are shown at different temperatures in Figure 4. The weight loss is linear with time and increases with temperature. The volatilization rates k_l deduced from the slope of the linear curves (Figure 4) are gathered in Table 1. Using an Arrhenius plot, the thermoactivation of the reaction of Y_2O_3 with moisture reveals a discontinuity at 1200°C (Fig. 5). For temperatures below 1200°C, the value of activation energy is around 41 ± 1 $kJ.mol^{-1}$, against around 175 ± 10 $kJ.mol^{-1}$, above 1200°C. This last value is much higher than that corresponding to the

volatilization of silica ((61 ± 8 kJ.mol^{-1}) **[12, 18]**. At high temperatures (> 1200°C), yttrium hydroxides appear more difficult to form than $Si(OH)_4$.

This behavior is indicative of a change in the volatilization mechanism. Two domains of reactivity were thus assumed to take place according to temperature. They were associated with a change of the hydroxide species formed.

Now, it appears important to determine the nature of the different gaseous species, through experiments under various water vapor pressures. In fact, the (oxy-)hydroxides partial pressures depend on the water partial pressures according to equations 6 and 7 (Eq. 8). The (oxy-)hydroxide pressure $P_{M\text{-}OH}$, which corresponds to the sum of the partial pressures of YO_2, YOOH and $Y(OH)_3$, is calculated from Eq. 4 and take into account the experimental gas flow velocity.

$$K = \frac{P_{M-OH}}{P_{H_2O}^{y}} \qquad \Rightarrow \qquad \ln P_{M-OH} = \ln K + y \ln P_{H_2O} \qquad \text{(Eq.8)}$$

As a consequence, plotting ln P(Y-OH) versus ln $P(H_2O)$, a slope equal to 1.5 is expected for the formation of $Y(OH)_3$ (Eq. 6), whereas a slope equal to 0.5 would be obtained for the formation of YOOH (Eq. 7).

Further volatilization tests were carried out at different temperatures in air with different water partial pressures ranging from 17 kPa to 65 kPa at atmospheric pressure, with a gas flow velocity of 5 cm.s^{-1}. As expected, the yttria volatility rate increases in function of moisture content. Three different slope values equal to 0,87, 1,19 and 1,41 were respectively measured at 1000, 1200 and 1400°C respectively (Figure 6). From these results, formation of YOOH is expected to take place mainly at low temperature, whereas $Y(OH)_3$ should be the high temperature hydroxide species. Moreover, the slopes increase with temperature, that means that the proportion of $Y(OH)_3$ raises with temperature at the expense of YOOH. The change of the nature of the main volatile gaseous species (YOOH or $Y(OH)_3$) has to be related to the slope fracture shown in Arrhenius graph at 1200°C (Figure 5). For temperatures

lower than 1200°C, the predominant gaseous species is YOOH. For temperatures higher than 1200°C, $Y(OH)_3$ becomes the major species. Moreover for temperatures upper than 1300°C, $Y(OH)_3$ can be assumed to be the only volatile gaseous species since the partial pressure of YOOH is comparatively negligible.

6 – Free energy of formation of yttrium (oxy-)hydroxides

The above-described approach based on the measurement of the partial pressures was used to determine the Gibbs free energy of formation of the yttrium hydroxides. These partial pressures are estimated from the apparent volatilization kinetic law obtained with a water partial pressure of 50 kPa (Fig. 5 and Eq. 4).

In our study, two domains of temperature can be distinguished: the first one higher than 1300°C, where $Y(OH)_3$ is the predominant species and the second one at temperatures lower than 1200°C, where a mixture of YOOH and $Y(OH)_3$ is present. First the Gibbs free energy of formation of $Y(OH)_3$ is determined in the high temperature domain where two yttrium bearing species have to be considered : $Y(OH)_3$ and YO_2 (Eq. 9). This last species is the predominant species formed in dry air atmosphere.

$$P_{\exp} = P_{Y(OH)_3} + P_{YO_2} \qquad \text{(Eq.9)}$$

The variations of Gibbs free energy of $Y(OH)_3$ formation between 1300 and 1400°C was determined according to the above-described procedure from measurements of volatilization rates carried out at 1300, 1350 and 1400°C. A temperature dependent equation is extracted from the as determined date (Figure 7). Extrapolation of this equation in the low temperature domain allowed to calculate the equilibrium partial pressures of $Y(OH)_3$ below 1300°C. Consequently the equilibrium partial pressures of YOOH were deduced (Eq. 11). The same procedure was applied at 1000, 1100 and 1200°C and a temperature dependant equation was obtained in the low temperature domain (Fig. 7).

$$P_{\exp} = P_{Y(OH)_3} + P_{YO(OH)} + P_{YO_2} \quad \text{(Eq.10)}$$

The temperature dependence equation of Gibbs free energy of formation of $Y(OH)_3$ and YOOH are respectively given by Eqs. 11 and 12:

$$\Delta G_{Y(OH)_3} = 1{,}1799999999.10^{-2}\,T^2 - 5{,}756228.10^2\,T - 9{,}574324178.10^5 \quad \text{(Eq. 11)}$$

$$\Delta G_{YOOH} = 1{,}135\,T^2 - 3{,}13381.10^3\,T - 9{,}75679715.10^5 \quad \text{(Eq. 12)}$$

Partial pressures of $Y(OH)_3$, YOOH and YO_2 in equilibrium with Y_2O_3 were then calculated by Gibbs free energy minimization (Fig.8). Their variations are in agreement with the experimental observations, and confirm the negligible level of YOOH partial pressures in the range of temperatures upper than 1200°C.

In order to check that the thermodynamic parameters are correct for different water partial pressures, the equilibrium Y-containing gaseous species partial pressures obtained experimentally and estimated by thermodynamic calculations are compared at 1000, 1200 and 1400°C for P_{H2O} ranging from 17 kPa and 65 kPa (Figure 9). The good agreement between experience and theory allows to validate our method and the accuracy of the assessed thermodynamic data.

7 - Conclusion

The kinetics study of yttrium sesquioxide volatilization in a moist environment enabled us: i) to determine the activation energy of this reactive volatilization, ii) to identify the nature of the volatile (oxy-)hydroxides formed as a function of temperature and to propose a volatilization mechanism in function of temperature, and iii) to assess the Gibbs free energies of $Y(OH)_3$ and YOOH formation. Further works will be devoted to the determination of the chemical and thermal stability of other rare earth oxides, and then to the quantification of the stability of the Y_2O_3-SiO_2 and Y_2O_3-Al_2O_3 systems.

Acknowledgements

This work has been supported by the French Ministry of Education and Research through a grant given to E. Courcot.

References

[1] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: a review, Solid State Ionics 177 (2007) 3351-3359.

[2] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stöver, Ceramic materials for thermal barrier coatings, J. Europ. Ceram. Soc. 24 (2004) 1-10.

[3] N. P. Padture, M. Gell, P. G. Klemens, Ceramic materials for thermal barrier coatings, US Patent n° 6 015 630, January 18th, 2000.

[4] K. N. Lee, D. S. Fox, N.P. Bansal, Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics, J. Europ. Ceram. Soc. 25 (2005) 1705-1715.

[5] H. Gu, H. Chen, L. Guo, Effect of nano-Al_2O_3 and Y_2O_3 on the properties and microstructure of Si_3N_4, Mat. Sci. Eng. A. 491 (2008) 177-181.

[6] D. J. Meschi, W. A. Chupka, J. Berkovitz, Heterogeneous reactions studied by mass spectrometry. I. Reaction of B_2O_3 (s) with H_2O (g), J. Chem. Phys, 33 (1960) 530-533.

[7] J. Berkovitz, D. J. Meschi, W. A. Chupka, Heterogeneous reactions studied by mass spectrometry. I. Reaction of Li_2O (s) with H_2O (g), J. Chem. Phys, 33 (1960) 533-540.

[8] E. Murad, Thermochemical properties of gaseous FeO and FeOH, J. Chem. Phys. 73 (1980) 1381-1385.

[9] D.L. Hildenbrand, K.H. Lau, Thermochemistry of gaseous SiO(OH), $SiO(OH)_2$ and SiO_2, J. Chem. Phys., 101 (1994) 6076-6079.

[10] D.L. Hildenbrand, K.H. Lau, Comments on Thermochemistry of gaseous SiO(OH), $SiO(OH)_2$ and SiO_2 [J. Chem. Phys., 101 (1994) 6076-6079], J. Chem. Phys., 108 (1998) 6535.

[11] D.L. Hildenbrand, K.H. Lau, Thermochemistry of gaseous manganese oxides and hydroxides, J. Chem. Phys., 100 (1994) 8377-8380.

[12] A. Hashimoto, The effect of H_2O gas on volatilities of planet-forming major elements: I. Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al-, and Si-hydroxide gas molecules and its application to the solar nebula, Geochim. Cosmochim. Acta 56 (1992) 511-532.

[13] M. Ali (Basu), R. Mishra, A.S. Kerkar, S.R. Bharadwaj, D. Das, Gibbs energy of formaton of $Ba(OH)_2$ vapor species using the transpiration technique, Journal of Nuclear Materials, 289 (2001) 243-246.

[14] N.S. Jacobson, E.J. Opila, D.L. Myers, E.H. Copland, Thermodynamics of gas phase species in the Si-O-H system, J. Chem. Thermodynamics, 37 (2005) 1130-1137.

[15] E.J. Opila, D.L. Myers, Alumina volatility in water vapor at elevated temperatures, J. Am. Ceram. Soc. 87 [9] (2004) 1701-1705.

[16] Sandia National Laboratory

[17] Association Thermodata GEMINI 2 Code. B.P.66, 38402 St. Martin d'Heres Cedex, France.

[18] E. J. Opila, R. E. Hann Jr, Paralinear Oxidation of CVD Sic in Water Vapor. J. Am. Ceram. Soc. [80] (1997) 197-205.

[19] M. N. Liu, P.G. Wahlbeck, Knudsen effusion and mass spectrometric studies of the vaporization of Y_2O_3(s). Dissociation energy of YO(g). High Temp. Sci. 6 (1974) 179-189.

[20] R.J. Ackermann, E.G. Rauh and R.R. Walters, Thermodynamic study of the system yttium + yttrium sesquioxide. A refinement of the vapor pressure of yttrium. J. Chem. Thermodyn. 2 (1970) 139–149.

[21] L. L . Ames, P.N. Walsch, D. White, Rare earths. IV. Dissociation energies of the gaseous monoxides of the rare earths, J. Phys. Chem. 71 [8] (1967) 2707-2718.

[22] R.J. Ackermann, E.G. Rauh and R.J. Thorn, Thermodynamic properties of gaseous yttrium monoxide. Correlation of bonding in group III transition-metal monoxides. J. Chem. Phys. 40 [3] (1964) 883–889.

[23] D. Djurovic, M. Zinkevich, F. Aldinger, Thermodynamic modeling of the yttrium-oxygen system, Comp. Coupling Phase Diag. and Thermochem. 31 (2007) 560-566.

[24] Q. Ran, H. L. Lukas, E. T. Henig, G. Effenberg, G. Petzow, Optimization and calculation of the Y-O system, Z. Metallkd. 80 (1989) 800-805.

[25] J. Gröbner, U. Kolitsch, H. J Seifert, S. G. Fries, Re-assessment of the Y-O binary system, Z. Metallkd. 87 (1996) 88-91

[26] V.A. Lysenko, Thermodynamic Calculation of the Yttrium-Oxygen Phase Diagram, Inorg. Mater. 32 (1996) 392-396.

[27] V. Swamy, H. J. Seifert, F. Aldinger, Thermodynamic properties of Y_2O_3 phases and the yttrium–oxygen phase diagram, J. Alloys Compd. 269 (1998) 201-207.

Figure Captions

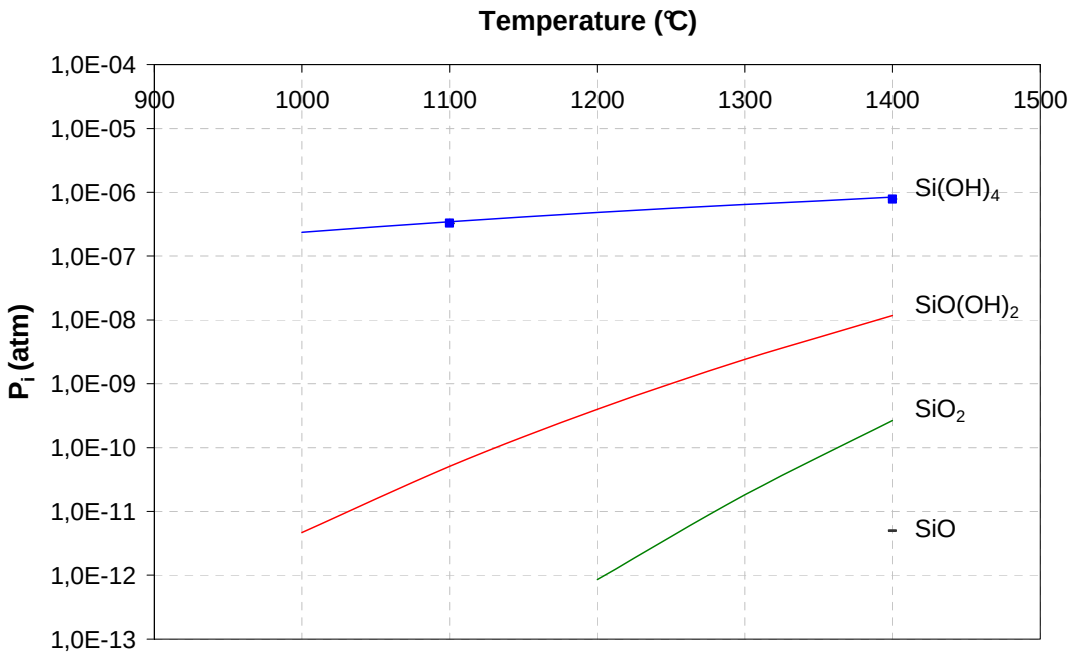


Fig. 1: Theoretical partial pressures of silicon hydroxides in function of temperature. Comparison with experiments : dots (50 kPa H_2O, at P_{atm} with v_{gas} = 5 cm.s^{-1}).

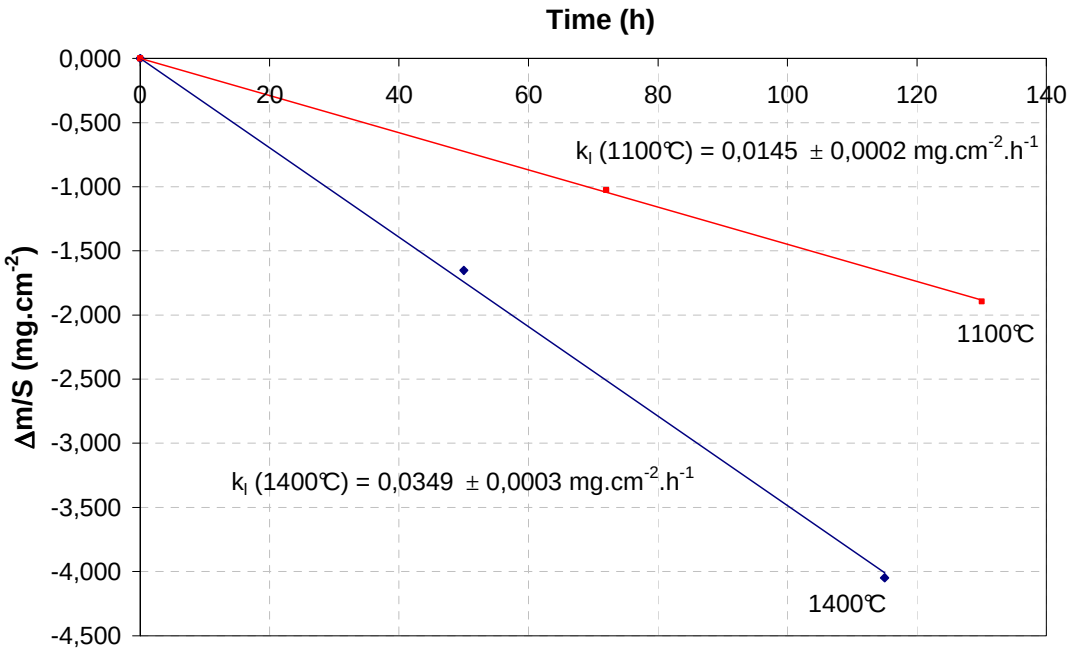


Fig. 2: Weight losses during volatilization of SiO_2 at different temperatures (under corrosion at 50 kPa H_2O, at P_{atm} with v_{gas} = 5 cm.s^{-1})

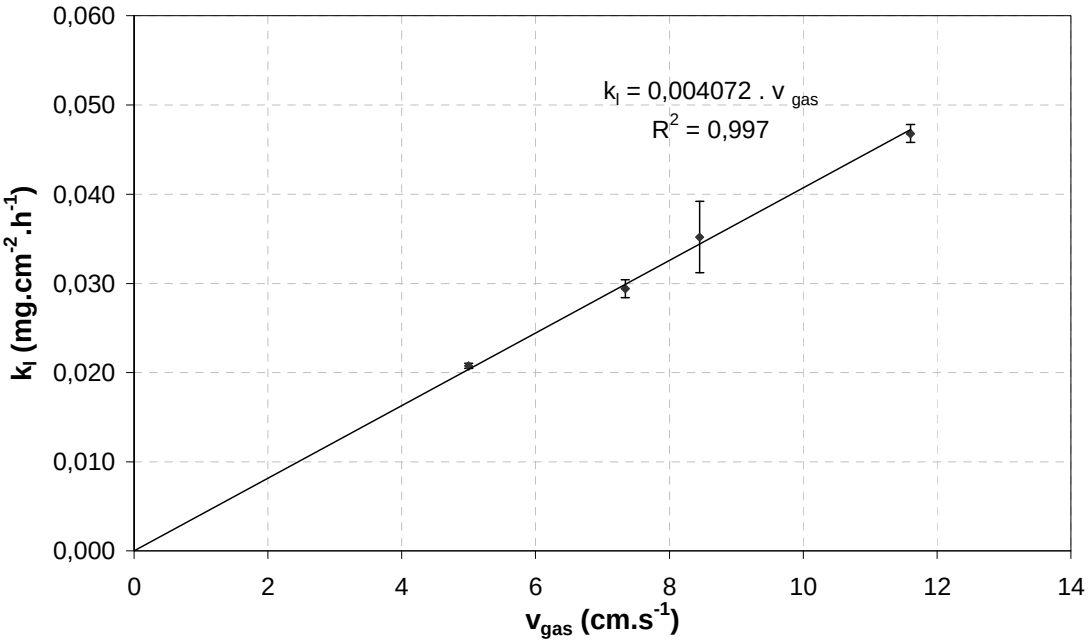


Fig. 3: Volatilization rate of Y_2O_3 in function of gas velocity (under corrosion at 1200°C, in air with 50 kPa H_2O, at P_{atm})

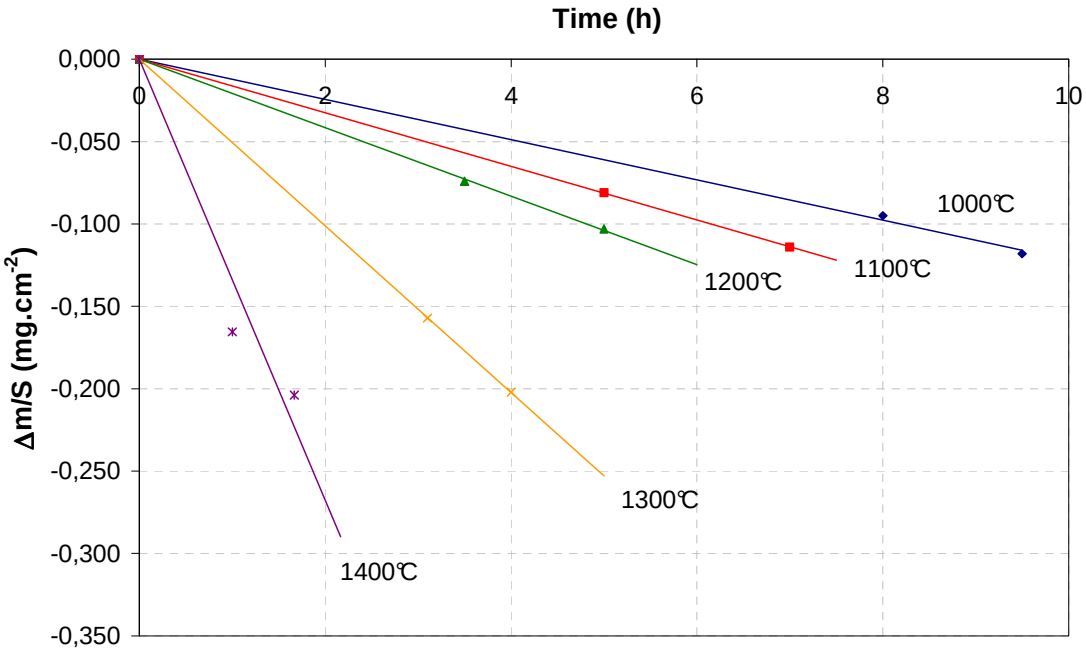


Fig. 4: Weight losses as a function of time during volatilization of Y_2O_3 at different temperatures (under corrosion at 50 kPa H_2O, at P_{atm} with v_{gas} = 5 cm.s^{-1})

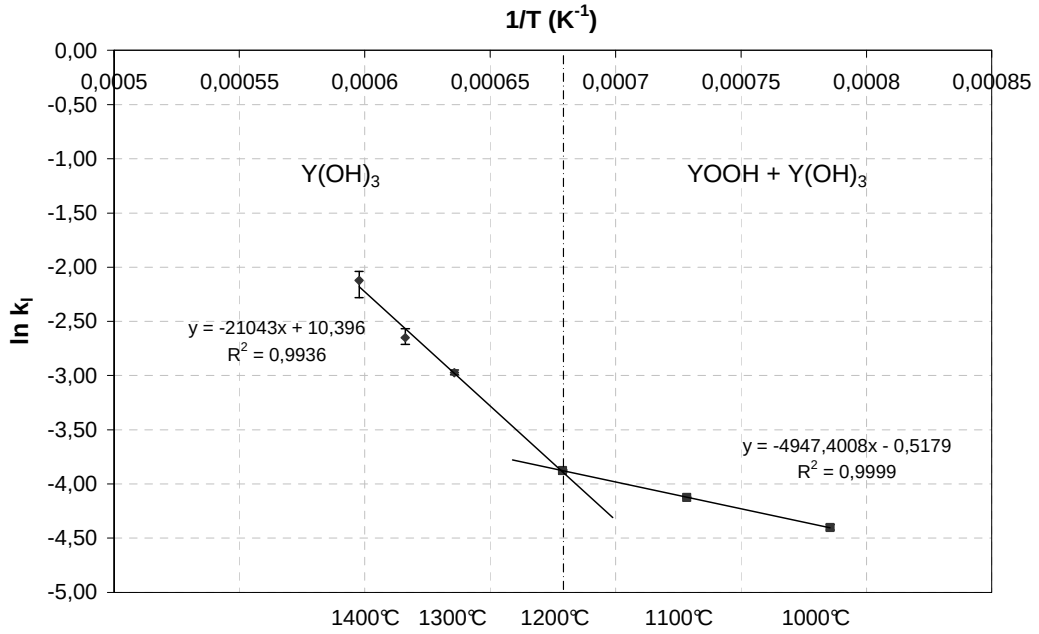


Fig. 5: Determination of the apparent kinetic laws of Y_2O_3 volatilization by reaction with H_2O (with k_l in $mg.cm^{-2}.h^{-1}$) (uncertainties are in dots at low temperatures).

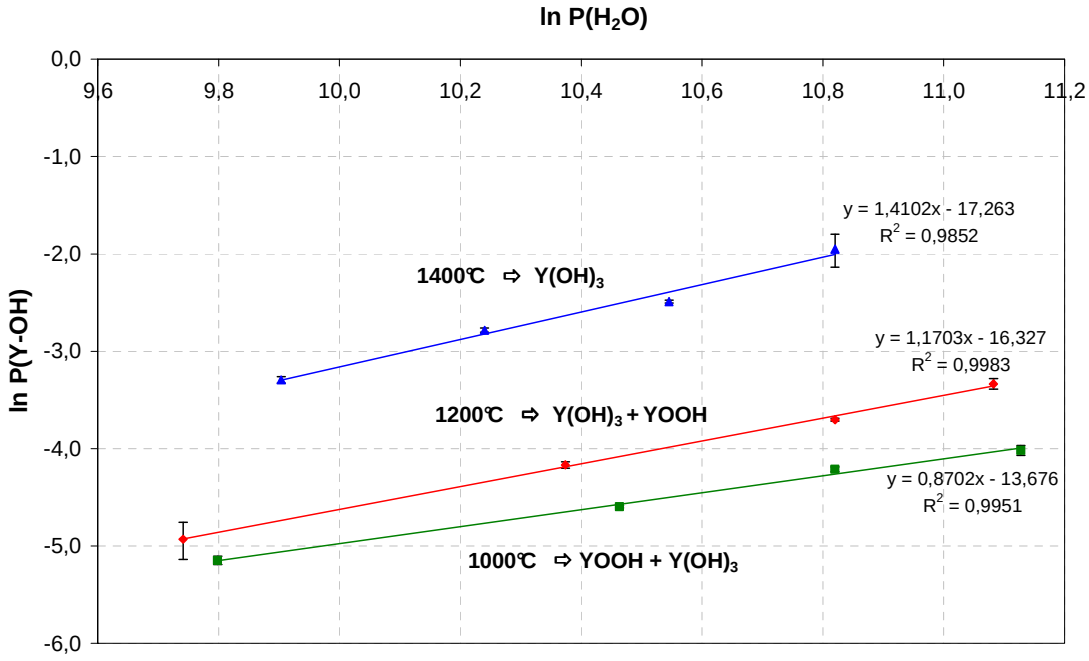


Fig. 6: Determination of the nature of the gaseous species at 1000, 1200 and 1400°C through the extraction of the reaction order associated to H_2O (P_{atm}, v_{gaz} = 5 $cm.s^{-1}$) (with P in Pa).

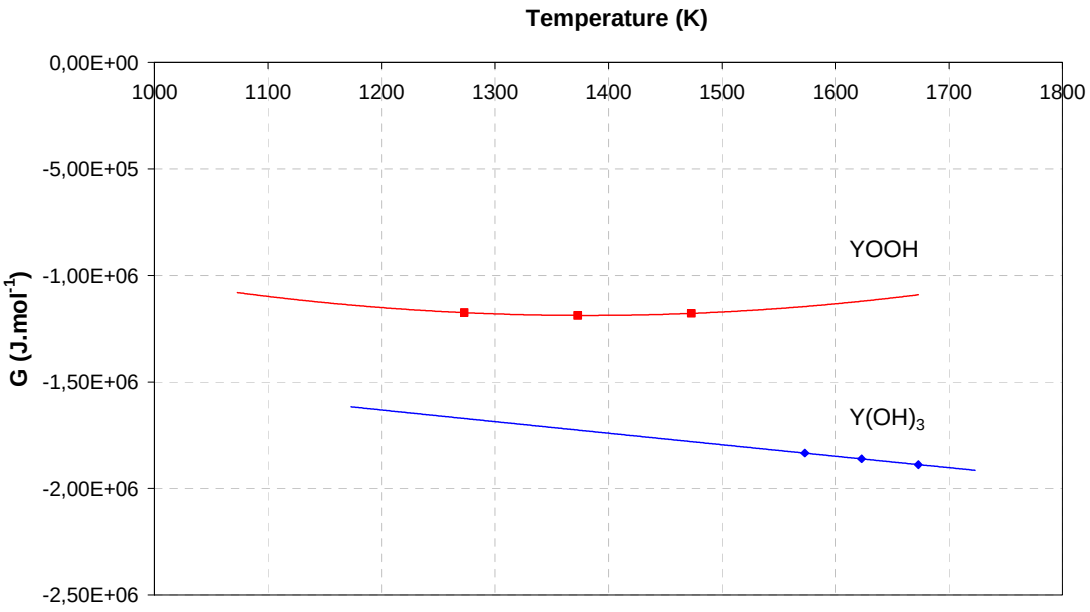


Fig. 7: Variation of the Gibbs free energy of formation of YOOH and $Y(OH)_3$ as a function of temperature.

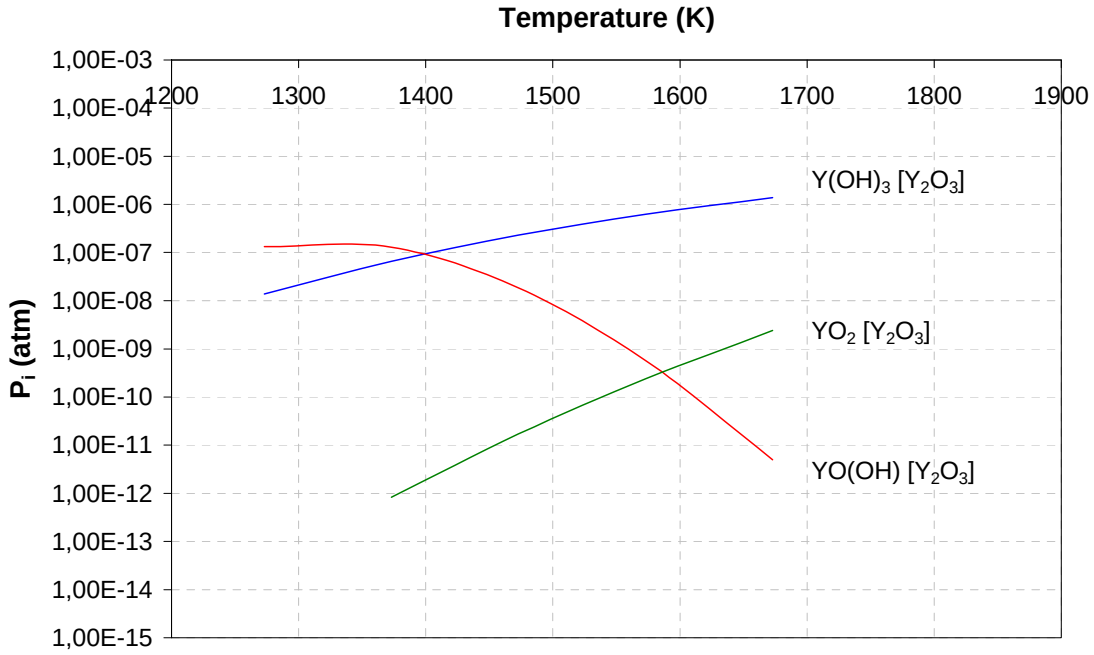


Fig. 8: Partial pressures of $Y(OH)_3$, YOOH and YO_2 over Y_2O_3 at equilibrium in a moist environment (calculated with the assessed thermodynamic data of $Y(OH)_3$ and YOOH) (P_{Ar} = 40 kPa, P_{O2} = 10 kPa, P_{H2O} = 50 kPa).

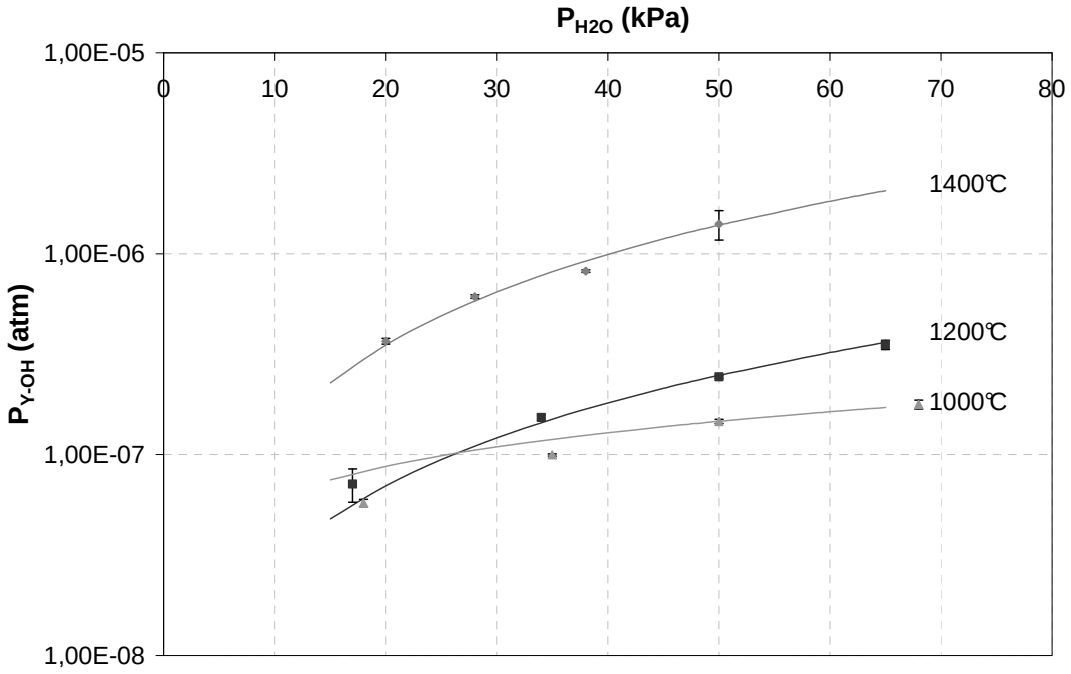


Fig. 9: Comparison of P(Y-OH) between calculations (line) (from assessed thermodynamic data) and experience (dots) from volatilization tests at 1000, 1200 and 1400°C under a moist environment (P_{tot} = 100 kPa, v_{gas} = 5cm.s^{-1}).

Tables

Temperature	1000°C 1273 K	1100°C 1373 K	1200°C 1473 K	1300°C 1573 K	1400°C 1673 K
k_l ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	0,0122 ± 0,0003	0,0162 ± 0,0001	0,0208 ± 0,0003	0,051 ± 0,001	0,12 ± 0,02

Table 1: Volatilization rates of Y_2O_3 (determined for the following conditions: 50 kPa H_2O, P_{atm}, v_{gas} = 5 $cm.s^{-1}$)

Annexe 4 : Projet de publication n°2

Soumis à Journal of the European Ceramic Society

Stability of Rare Earth Oxides in a Moist Environment at High Temperatures–

Experimental and Thermodynamic Studies

Part II: Comparison of the rare earth oxides

Stability of Rare Earth Oxides in a Moist Environment at Elevated Temperatures– Experimental and Thermodynamic Studies

Part II: Comparison of the rare earth oxides

Emilie COURCOT[a], Francis REBILLAT[a], Francis Teyssandier[a],

Caroline LOUCHET-POUILLERIE[b]

[a] *Université de Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux,*

3 Allée de la Boétie, 33600 PESSAC, France

[b] *Snecma Propulsion Solide, Groupe SAFRAN, ZI Les Cinq Chemins, 33185 LE HAILLAN, France*

Corresponding authors:

Email addresses: courcot@lcts.u-bordeaux1.fr (E. Courcot) ; rebillat@lcts.u-bordeaux1.fr (F. Rebillat)

Tel: (+33) 556.84.47.31

Fax: (+33) 556.84.12.25

Abstract

Volatilization tests enabled to quantify the stability of different rare earth sesquioxides, RE_2O_3 (where RE = Sc, Dy, Er, Yb) and to understand the corrosion process. These tests were carried out at temperatures ranging from 1000 to 1400°C in moist air with 50 kPa of water at atmospheric pressure, under a flowing gas velocity of 5 $cm.s^{-1}$. Besides the volatilization rate, the nature of the volatile gaseous species was determined. The proposed experimental method allowed too to assess the Gibbs free energy of formation of these gaseous volatile species. Finally, the stability of each rare earth oxide under a moist environment at high temperature was compared.

Keywords: Corrosion, Rare earth oxide, thermodynamics.

1 - Introduction

Rare earth sesquioxides (RE_2O_3) may be assumed as the most common oxides of rare earth elements since these compounds are known for all of them. They present a great scientific and technologic interest because of their high chemical stability and their attractive chemical and physical properties. These materials are, for example, often used as dopants in thermal barrier coatings **[1]**. In table 1, some properties of these oxides are reported **[2, 3]**. All the rare earth oxides melt in the range from 2573 K and 2773 K. Depending on the melting temperature and atomic number of the lanthanide element, two groups have to be distinguished **[4]**: the first one, Ceric group, includes the oxides from La_2O_3 to Gd_2O_3, and the second, the Yttric one, the oxides from Dy_2O_3 to Lu_2O_3. Y_2O_3 and Sc_2O_3 belong to this last group. The melting point decreases when the rare earth ionic radius increases. The values of density follow the similar trend (Tab. 1).

Concerning their structural properties, these oxides may present a polymorphism ; five distinct crystalline types have been identified **[4]**. These polymorphic modifications are usually labeled with some letters: A, H for hexagonal, B for monoclinic, C and X for cubic. The domain of existence of each phase depends on temperature and on the rare earth ionic radius (Fig. 1). The A, B and C structures are commonly found at temperatures below 2000°C, whereas X and H at temperatures above 2000°C. Only rare earth elements with ionic radii values owning to the middle range are able to form all the five allotropic phases. For the lighter lanthanides, the C form may be metastable, whereas for the heavier than Gd_2O_3 and for Y_2O_3, the C form is stable from room temperature to high temperature. Lu_2O_3 and Sc_2O_3 have no polymorphs and present a transition directly from C-type solid to the molten state.

With regard to the physical properties, it is interesting to note that oxides with a similar structure and density have, for example, similar values of specific heat, or refraction index **[5]**. Moreover, rare earth oxides have a low electric conductivity. Here, heavier is the rare earth, lower is the conductivity **[6]**.

Concerning the thermodynamic properties, the rare earth sesquioxides have been commonly assumed to vaporize congruently with a composition in agreement with almost the stoechiometry ratio **[4]**. The gaseous rare earth oxide species of the general formulas RO, R_2O, RO_2 and R_2O_2 have been observed **[7]**. It has been shown that the gaseous monoxides of the lighter lanthanides were considerably more stable than those of heavy lanthanides. This feature can be explained by the fact that the gaseous atoms ($f^n s^2$) in the lighter lanthanide atoms are considerably more accessible than those in the heavier lanthanide atoms to bond effectively to oxygen **[4]**.

In this work, some rare earth sesquioxides belonging to the yttric group are considered: Sc_2O_3, Dy_2O_3, Er_2O_3 and Yb_2O_3. Their volatilization rates under a moist environment are measured in order to quantify their stability, to identify the nature of the gaseous volatile hydroxides and to deduce their Gibbs free energy of formation.

2 - Experimental approach

The considered oxides were pellets, made from sintered powders of Sc_2O_3 (Neyco, 99,99 %) and of Dy_2O_3, Er_2O_3 and Yb_2O_3 (Chempur, 99,9 %).

Actually, moisture provokes an enhanced degradation of materials by reaction with the oxides leading to the volatilization of hydroxides $RE(OH)_3$ or oxy-hydroxides REO(OH) (Eqs. 1-2) :

$$RE_2O_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ RE(OH)_3 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$RE_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\ REOOH \qquad \text{(Eq. 2)}$$

In order to quantify the volatility of oxides and identify the nature of the main gaseous species formed, a methodology based on weight loss measurements was developed by Courcot et al **[8]**. The main steps are schematized in figure 2. The volatilization tests are carried out at temperatures between 1000 and 1400°C, in a moist environment (water vapor partial pressure up to 68 kPa, 100 kPa total pressure), with a gas velocity of 5 $cm.s^{-1}$(in the cold zone of the

furnace) during times between 1,5 hours and 20 hours on oxide pellets, desorbed at 1300°C during 5 hours in ambient air. Each weight measurement is conducted on a separated pellet in order to avoid any problems with REAG ($RE_3Al_5O_{12}$) or REAM ($RE_4Al_2O_9$) formation by reaction with $Al(OH)_3$ impurities coming from the furnace tube, as discussed in a previous paper **[8]**.

3 - Results and discussion

In the literature, there are no information concerning the stability of rare earth sesquioxides in a corrosive atmosphere and the nature of the gaseous volatile species. Consequently, to get these data, experiments have to be carried out by varying either the temperature, or the water partial pressure.

3.1 – Determination of the activation energy of the volatilization process

First, during the volatilization tests, the water partial pressure was fixed to 50 kPa and the temperature varies from 1000°C to 1400°C. The variations of the ratio between the weight change and the surface of the pellet as a function of time are shown for Sc_2O_3 in the range of temperatures between 1000 and 1400°C on figure 3 and for all considered rare earth oxides at 1200°C on figure 4. These results are compared to Y_2O_3 **[8]**. The weight loss is linear with time and increases with temperature. The volatilization rates k_l deduced from the slope of the linear curves are gathered in table 2. The interfacial reaction process is thermally activated and the Arrhenius graph $\ln k_l$ in function of 1/T is plotted (Fig. 5). Rare earth oxides appear to have two volatilization mechanisms, with a transition temperature between 1100°C and 1300°C. This transition is in fact characterized by a rupture in the linear evolution of the Arrhenius Law. The first mechanism is valuable at low temperatures, and the second one at high temperatures. Thus, it can be supposed that: two gaseous species exist and the main gaseous species formed may differ respectively between the two temperature domains.

The values of the activation energy and the pre-exponential term are reported in table 3. At high temperatures, the activation energy is higher than that of volatilization of silica under the $Si(OH)_4$ form (61 ± 8 kJ.mol^{-1}) **[9, 10]**. At low temperatures, the activation energy is close to that of silica. Even if all considered oxides belong to the yttric group, it is possible to distinguish two oxide types: the d^1 family and the f^n one. In fact, Sc_2O_3 and Y_2O_3 have similar values of activation energy and preexponential term. Concerning Dy_2O_3, Er_2O_3 and Yb_2O_3, their activation energy and their preexponential term increase with the ionic radius of the rare earth element. Consequently, the values of the activation energy and of the preexponential term can be related to the chemical bond in the oxide structure and respectively to the number of the electrons for each rare earth.

Besides the fact that a relation between the activation energy, the preexponential term and the ionic radius was found, this study enabled to conclude that rare earth oxides belonging to the yttric group have two mechanisms of volatilization. This feature has now to be related to the nature of different gaseous volatile hydroxides formed.

3.2 - Identification of the nature of the gaseous hydroxide species

The nature of the different gaseous species can be identified by modifying the water partial pressure between different corrosion tests at fixed temperatures. In fact the (oxy-) hydroxide partial pressures depend on the water partial pressures (Eq. 3). According to the stoechiometric ratio in Eqs. 1 and 2, the plot of ln P(RE-OH) vs ln $P(H_2O)$ would yield a linear graph with a slope of 1.5 (Eq. 1) if the main species are $RE(OH)_3$ and 0.5 if REOOH (Eq. 2).

$$K = \frac{P_{RE-OH}}{P_{H_2O}^{y}} \qquad \Rightarrow \qquad \ln P_{RE-OH} = \ln K + y \ln P_{H_2O} \qquad \text{(Eq.3)}$$

The (oxy-)hydroxides partial pressures are calculated from the values of volatilization rates (Eq. 4). This extraction of the partial pressures of the formed gaseous species allows taking accurately into account the low experimental variations of gas velocity (induced with a

change of gas mixture). It can be mentioned that this equation is valuable whatever the nature of the hydroxide formed since the stoechiometric ratio before the formed gaseous species for one molecule of solid oxide volatilized in Eq. 1 and 2 remains constant (= 2).

$$k_l = v_{gas} \times 3{,}6 \times M_{RE_2O_3} \times \frac{1}{2} \times \frac{P_{RE-OH}}{R \times T_{amb}} \qquad \text{where} \qquad P_{RE-OH} = P_{RE(OH)_3} + P_{REOOH} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Where k_l is the volatilization rate (mg.cm^{-2}.h^{-1});

v_{gas} is the gas flow velocity at room temperature (cm.s^{-1});

$M_{RE_2O_3}$ is the molar weight of RE_2O_3 (g.mol^{-1});

2 is the stoechiometry ratio before the formed gaseous species in Eq. 1 or 2;

$P_{RE\text{-}OH}$ is the sum of the volatile gaseous species partial pressures (Pa);

R is the ideal gas constant (= 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1});

T_{amb} is the ambient temperature (296 K).

Therefore, volatilization tests were carried out at 1000, 1200 and 1400°C in air with different water partial pressures (ranging from 17 kPa to 68 kPa) under atmospheric pressure, with a gas flow velocity of 5 cm.s^{-1} in the cold zone of the furnace.

At each temperature, a different value of slope is extracted (Table 4). At 1400°C, an average value around 1.4 has to be correlated to the favored formation of $RE(OH)_3$. At 1000°C, according to the slopes, the predominant gaseous species was REOOH. At 1200°C, the nature of the gaseous species depends on the rare earth oxides. Actually these results on different volatilization mechanisms are in agreement with the Arrhenius plot (Figure 5). Formation of REOOH is expected to take place at low temperatures, whereas $RE(OH)_3$ should be the high temperature hydroxide species. The increasing of the slopes with the temperature is indicative of an increasing proportion of $RE(OH)_3$ formed at the expense of REOOH.

3.3 – Assessment of thermodynamic data

In order to assess the thermodynamic parameters of REOOH and $RE(OH)_3$, an overview of all gaseous and solid species containing rare earth and oxygen has to be done and their associated thermodynamic data are compiled. As far as our knowledge, no data on oxide gaseous species are available for temperatures between 1000 and 1400°C. In fact, available data are valuable from 2000 K **[4]**. The thermodynamic parameters of RE_2O_3 are well documented **[11]** and those used in this study are compiled in table 5.

The assessment of the thermodynamic data of each gaseous species is based on the calculations of their partial pressures. These partial pressures are estimated from the volatilization Arrhenius law obtainedat atmospheric pressure (Fig. 5) with a water partial pressure of 50 kPa using the expression of the average volatilization rate (Eq. 4).

In our study, two cases can be distinguished: the first one at high temperature (> 1100°C - 1300°C), where $RE(OH)_3$ is the predominant species and the second one at low temperatures, where a mixture of REOOH and $RE(OH)_3$ is obtained.

In a first step, the Gibbs free energy of formation of $RE(OH)_3$ is determined in the high temperature domain. The variations of Gibbs free energy of $Sc(OH)_3$ and $Yb(OH)_3$ formation between 1300 and 1400°C was determined according to the above-described procedure from measurements carried out at 1300°C, 1350°C and 1400°C. This methodology can not be applied for $Dy(OH)_3$ and $Er(OH)_3$, since the transition between the two volatilization mechanisms occurs at 1300°C. Consequently, partial pressures at 1450°C have been only evaluated from the Arrhenius law and Eq. 4. The values of Gibbs free energy of $Dy(OH)_3$ and $Er(OH)_3$ formation between 1350°C and 1450°C have been determined as described previously. In all cases, to describe the variations of the Gibbs free energy of formation, a temperature dependant equation was then deduced. Extrapolation of this equation in the low temperature domain allowed to calculate the partial pressures of $RE(OH)_3$ below 1300°C, when this gaseous speciesis the minor one. Thus, the partial pressures of REOOH were

deduced (Eq. 5). The same procedure was applied at 1000, 1100 and 1200°C (and 1300°C for Dy_2O_3 and Er_2O_3) and a temperature dependant equation describing the variations of the Gibbs free energy of formation of REOOH was obtained in the low temperature domain.

$$P_{\exp} = P_{RE(OH)_3} + P_{REO(OH)} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

The variations of Gibbs free energy of formation of $RE(OH)_3$ and REOOH are listed in table 5.

In order to check that the thermodynamic parameters are correct for different water partial pressures, the sum of partial pressures of hydroxide species (Eq. 5) obtained for P_{H2O} comprised between 17 kPa and 68 kPa were compared with thermodynamic calculations (Fig. 6). The calculated curve was compared to the the experimental points. The good agreement between these latter points and the curve going through validates the assessed thermodynamic data.

To reinforce their validation, partial pressures of $RE(OH)_3$ and REOOH at the equilibrium over RE_2O_3 were calculated for a water partial pressure of 50 kPa (Fig. 7) . Their variations are in agreement with the hypothesis done on the predominant existence domains of each hydroxide species. When the stabilities of rare earth oxides under corrosive atmosphere are compared between themselves, lanthanide oxides appear to be more stable under a moist atmosphere at high temperatures than Y_2O_3 or Sc_2O_3. This is in agreement with the values of activation energy, which is higher for lanthanides. The most stable oxide seems to be Yb_2O_3, since the partial pressures of $Yb(OH)_3$ and YbOOH are the lowest.

4 - Conclusions

Rare earth sesquioxide volatilization under a moist environment is characterized by two mechanisms. The first one is valuable at low temperatures, where REOOH is the predominant species formed by reaction of moisture with RE_2O_3. This reaction is characterized by a low activation energy, value close to that of silica. At high temperatures, a second mechanism

leads to the predominant formation of $RE(OH)_3$. In this case, the activation energy is twice or three times higher than that at low temperatures. A relation is highlighted between the ionic radius and the activation energy or the preexponential term (in the Arrhenius law). For lanthanides, higher is the ionic radius, higher are the activation energy and the preexponential term. For Sc_2O_3 and Y_2O_3, similar values of activation energy and preexponential term are obtained. Further, Gibbs free energy of REOOH and $RE(OH)_3$ formation are assessed, and their partial pressures are calculated. The relative stabilities of rare earth sesquioxides are compared and Yb_2O_3 seems to be the most stable rare earth oxide under a moist environment. Future works consist in quantify the stability of diverse rare earth silicates by using these data.

Acknowledgements

This work has been supported by the French Ministry of Education and Research through a grant given to E. Courcot.

References

[1] W. Ma, D. Mack, J. Malzbender, R. Vaβen, D. Stöver, Yb_2O_3 and Gd_2O_3 doped strontium zirconate for thermal barrier coatings. Journal of the European Ceramic Society, 2008, vol. 28, p. 3071-3081.

[2] Handbook

[3] PDF Maint

[4] G.-Y. Adachi, M. Imanaka, The binary rare earth oxides. Chemical Reviews, 1998, vol. 98, n° 4, p. 1479-1514.

[5] L. Fornarini, J. C. Conde, C. Alvani, D. Olevano, S. Chiussi, Experimental determination of La_2O_3 thermal conductivity and its application to the thermal analysis of a-Ge/La_2O_3/c-Si laser annealing. Thin Solid Films, 2008, vol. 516, p. 7400-7405.

[6] G.V.S. Rao, S. Ramdas, P.N. Mehtora, C.N.R. Rao, . Journal of Solid State Chemistry, 1970, vol. 2, p. 377.

[7] K.A. Gingerich, Molecular species in high temperature vaporization. Current Topics in Materials Science, North Holland: Amsterdam, 1980, vol. 6, Chp. 5, p. 345.

[8] E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, C. Louchet-Pouillerie, Stability of rare earth oxides in a moist environment at elevated temperatures – experimental and thermodynamic studies Part I : How to assess thermodynamic data from volatilization studies ?

[9] A. Hashimoto, The effect of H_2O gas on volatilities of planet-forming major elements: I. Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al-, and Si-hydroxide gas molecules and its application to the solar nebula, Geochim. Cosmochim. Acta 56 (1992) 511-532.

[10] E. J. Opila, R. E. Hann, Paralinear Oxidation of CVD SiC in Water Vapor. J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 197-205.

[11] M. Zinkevich, Thermodynamics of rare earth sesquioxides. Progress in Materials Science, 2007, vol. 52, p. 597-647.

Figure Captions

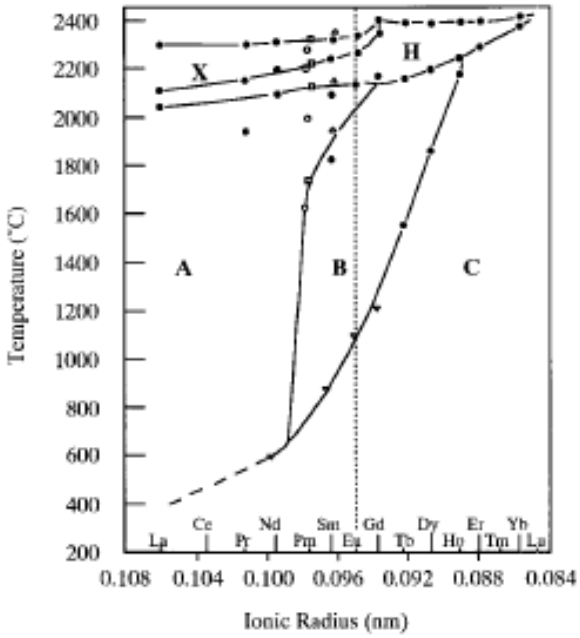


Figure 1: Existence domains of the RE_2O_3 polymorphs in function of temperature and of rare earth ionic radius **[4]**.

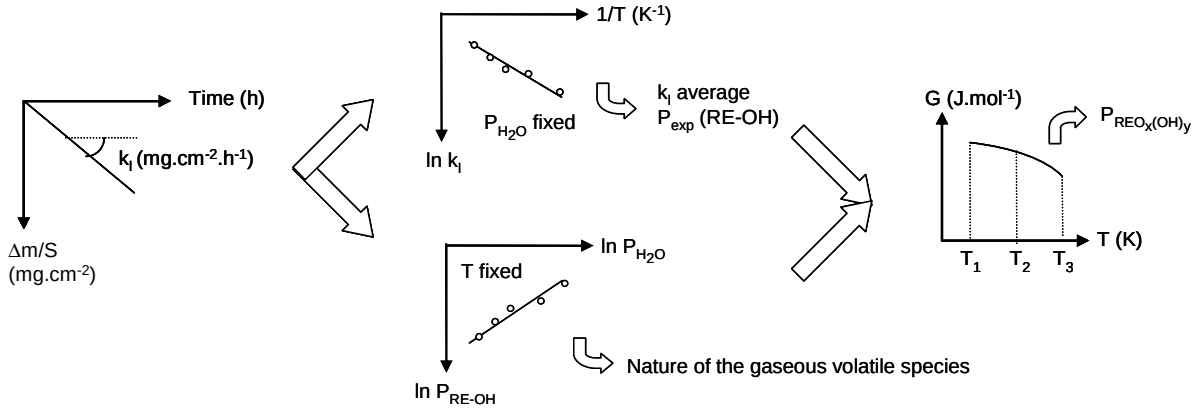


Figure 2: Experimental approach used for the assessment of the hydroxide thermodynamic data.

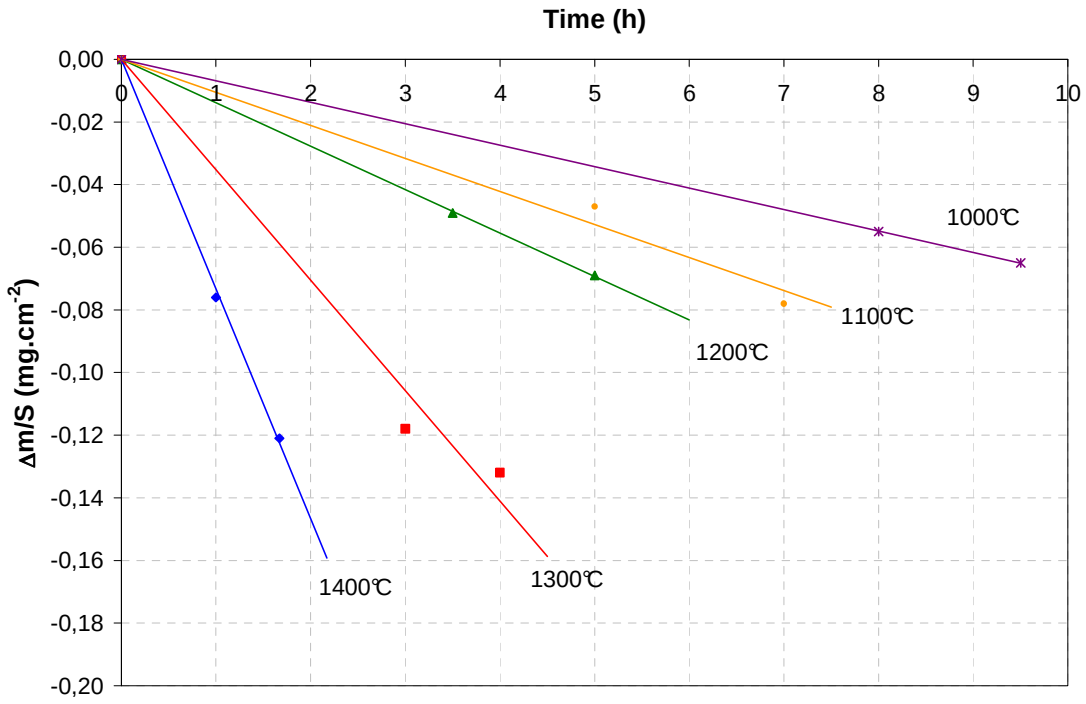


Figure 3: Weight changes during volatilization of Sc_2O_3 at different temperatures, under corrosion with 50 kPa H_2O, at P_{atm} with v_{gas} = 5 cm.s^{-1}

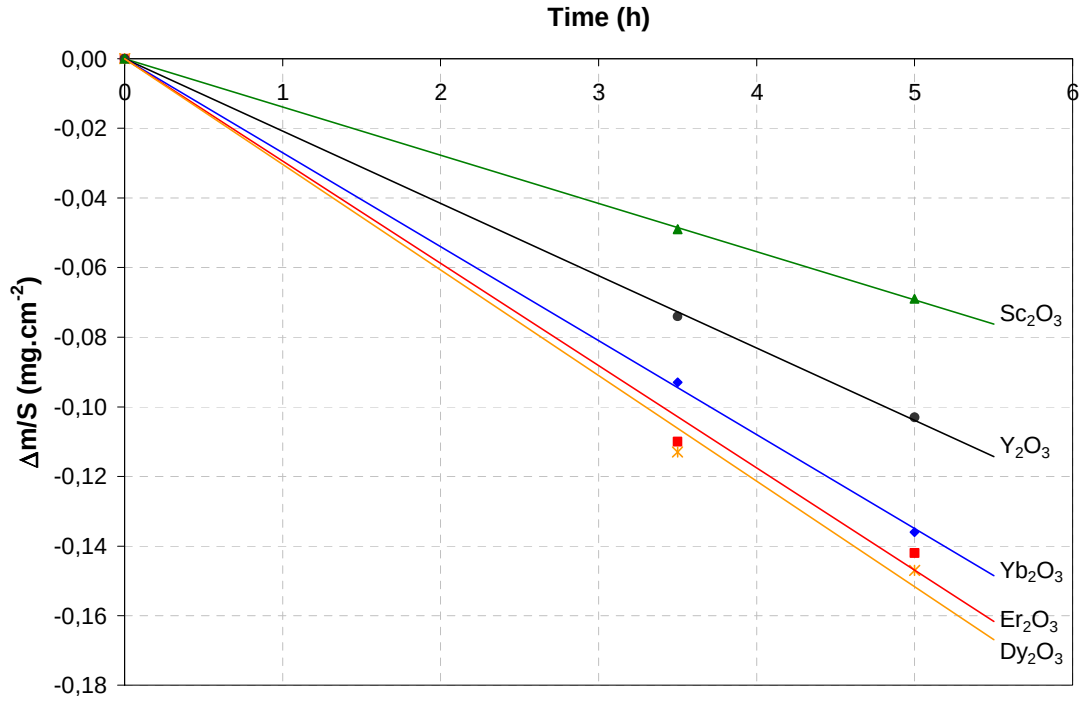


Figure 4: Weight changes during volatilization of RE_2O_3 at 1200°C, under corrosion with 50 kPa H_2O, at P_{atm} with v_{gas} = 5 cm.s^{-1}

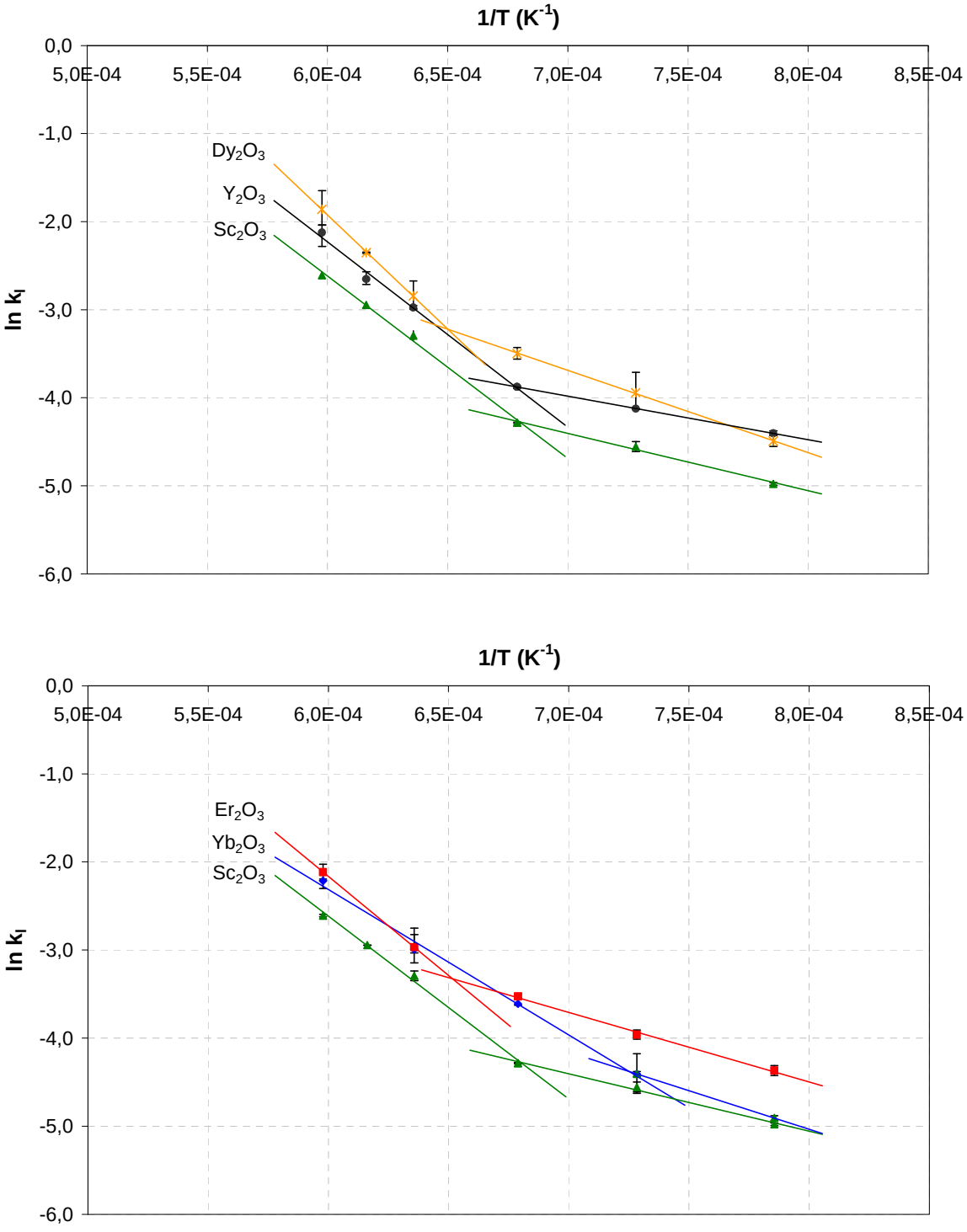
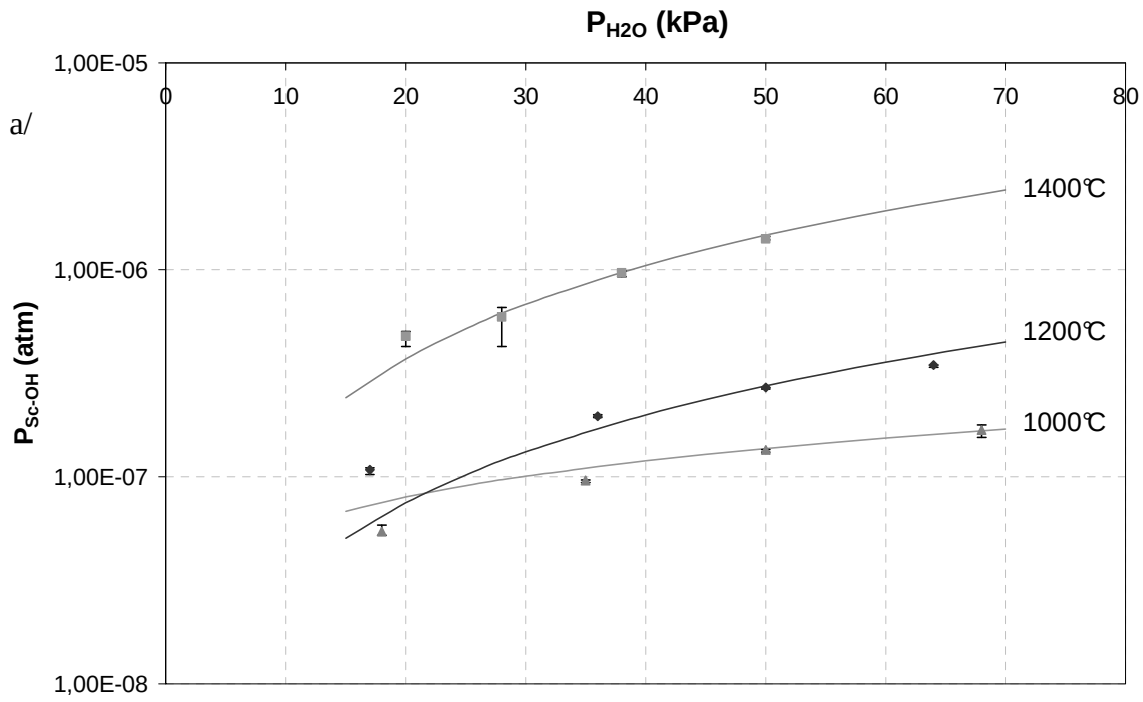
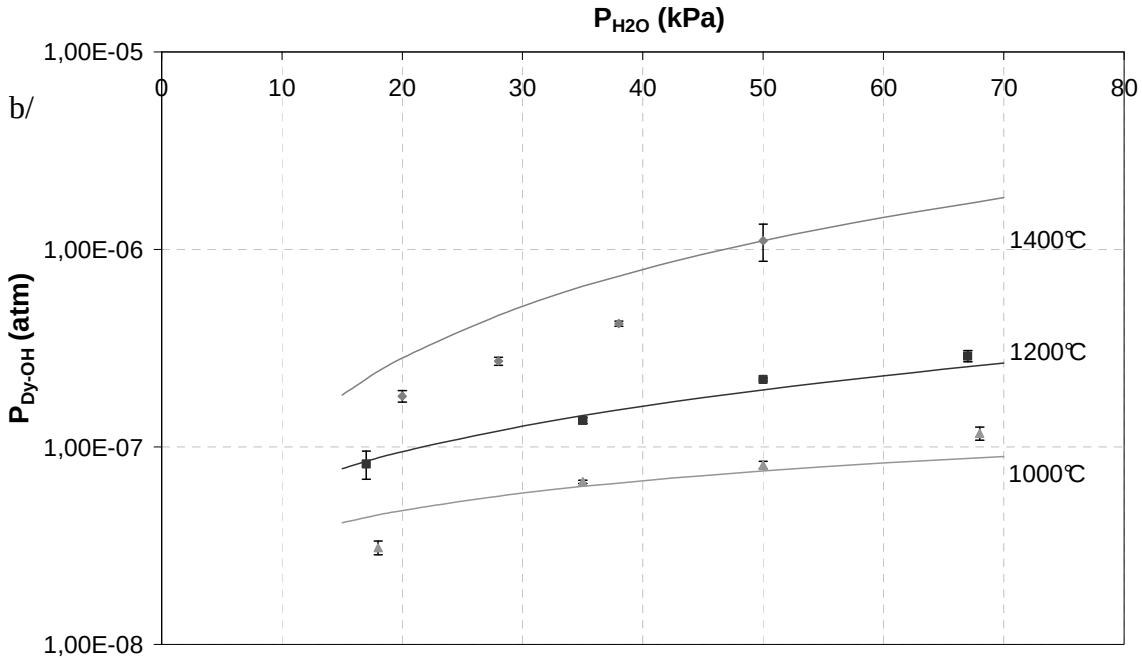


Figure 5: Arrhenius graph concerning the volatilization of the rare earth oxide under a moist environment at high temperature (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} = 5 cm.s^{-1}; k_l in mg.cm^{-2}.h^{-1}).

a/


P_{H2O} (kPa)
$P_{Sc\text{-}OH}$ (atm)
1,00E-05
1,00E-06
1,00E-07
1,00E-08
0
10
20
30
40
50
60
70
80
1400℃
1200℃
1000℃

b/


P_{H2O} (kPa)
$P_{Dy\text{-}OH}$ (atm)
1,00E-05
1,00E-06
1,00E-07
1,00E-08
0
10
20
30
40
50
60
70
80
1400℃
1200℃
1000℃

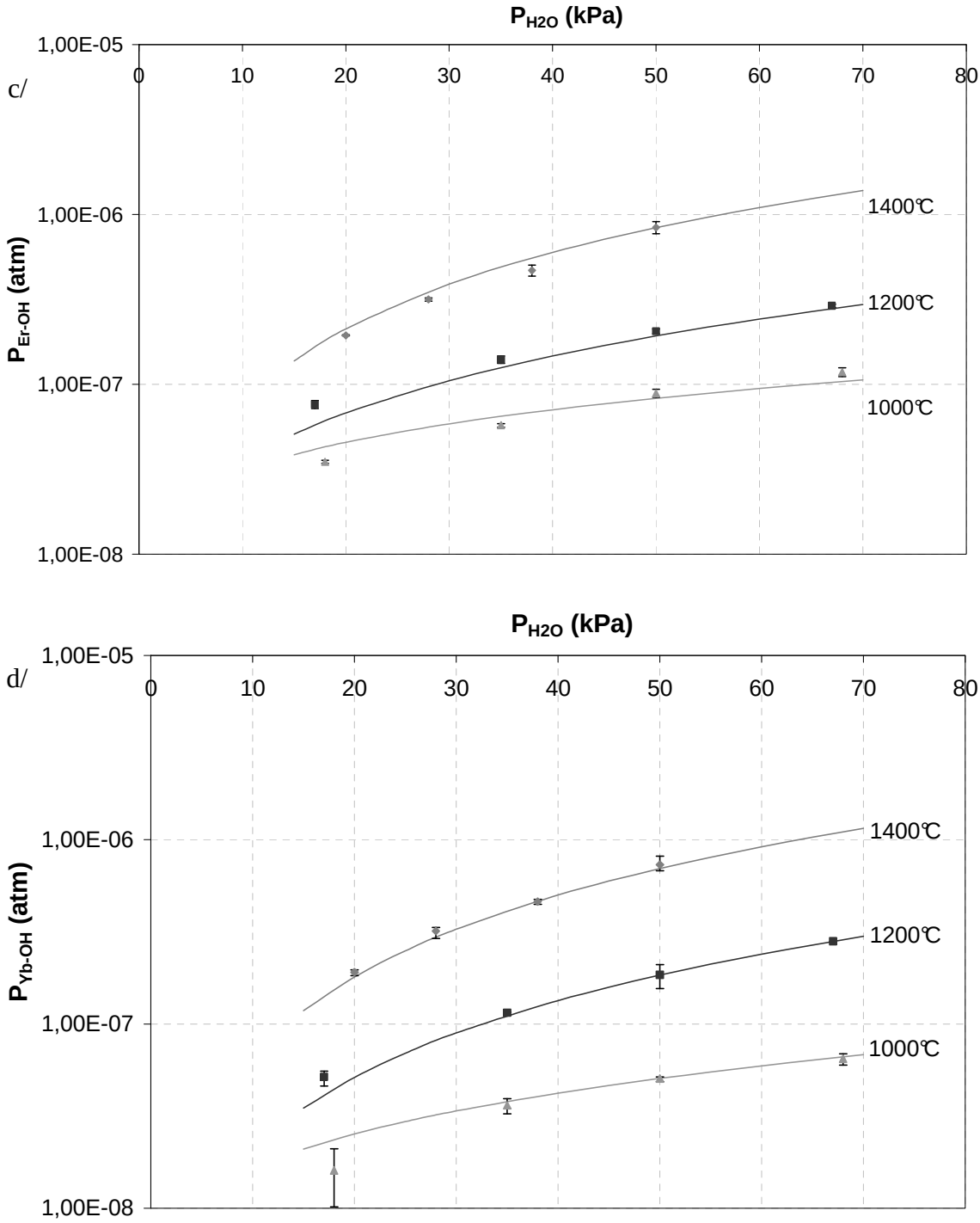


Figure 6: Comparison of experimental (symbols) and calculated (curves) hydroxides pressures using the Gibbs free energies of a/ $Sc(OH)_3$ and ScOOH formation ; b/ $Dy(OH)_3$ and DyOOH formation ; c/ $Er(OH)_3$ and ErOOH formation and d/ $Yb(OH)_3$ and YbOOH formation ($P_{tot} = P_{atm}$, $v_{gaz} = 5$ cm.s^{-1}).

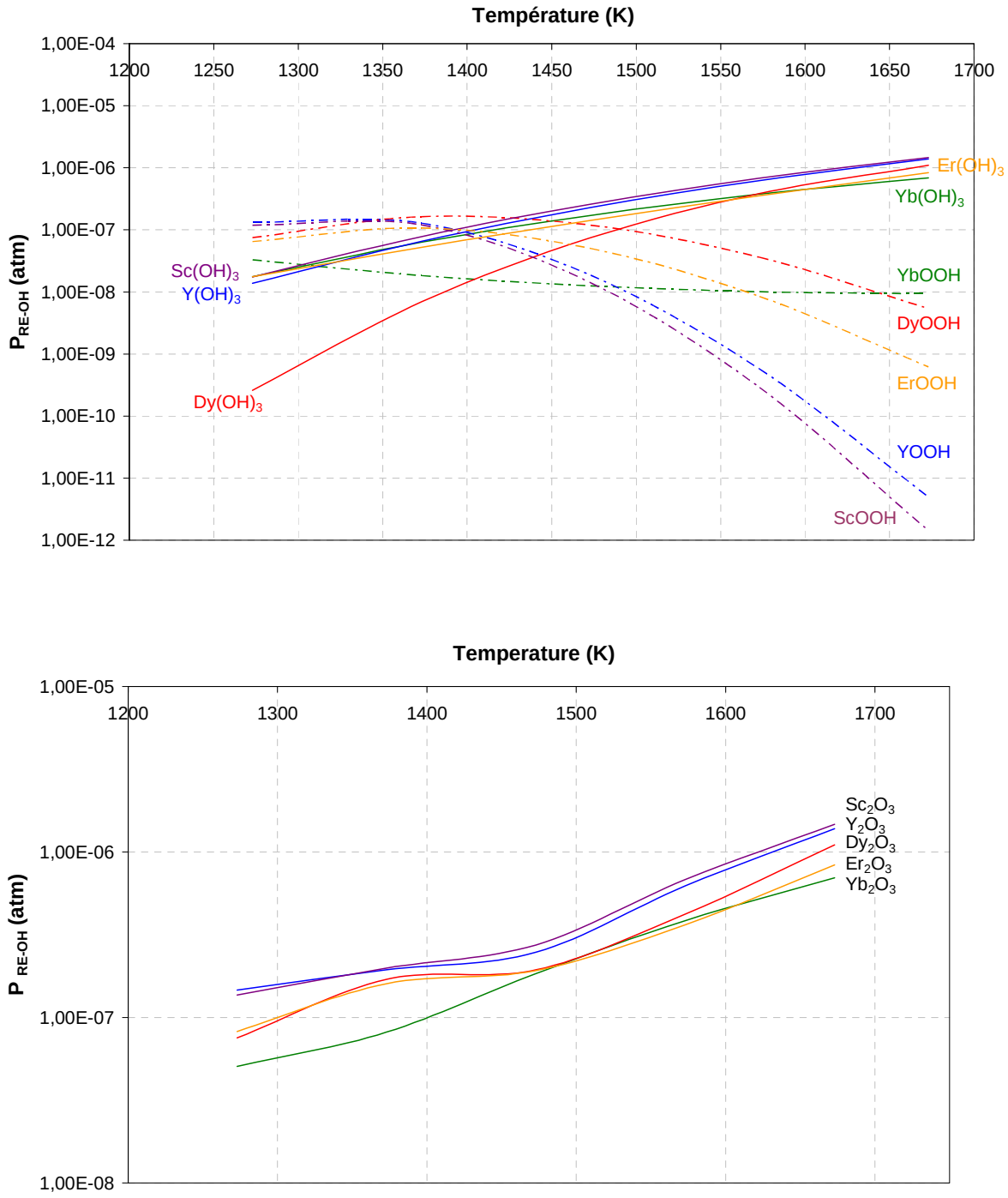


Figure 7 : Comparison of hydroxide partial pressures ($P_{RE\text{-}OH} = P_{RE(OH)3} + P_{REOOH}$) in equilibrium with each solid oxide RE_2O_3 (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$).

Tables

	La_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Sc_2O_3	Y_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
Family	Ceric						Yttric						
$r_{ionique}$ (Å)	1,06	1,01	0,99	0,96	0,95	0,94	0,73	0,89	0,91	0,89	0,88	0,86	0,84
Melting point (K)	2578	2573	2593	2608	2623	2693	2758	2723	2681	2688	2691	2708	2763
Density	6,57	7,06	7,33	7,75	7,95	8,30	3,84	5,03	8,17	8,42	8,66	9,22	9,43
Structure 1000 < T < 1400℃	Hexagonal : P_{-3m1}			Monoclinic : $C_{2/m}$			Cubic : I_{a-3}						

Table 1 : Stuctural properties of RE_2O_3

k_l ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	1000℃	1100℃	1200℃	1300℃	1400℃
Y_2O_3	0,0122 ± 0,0003	0,0162 ± 0,0001	0,0208 ± 0,0003	0,051 ± 0,001	0,12 ± 0,01
Sc_2O_3	0,0069 ± 0,0001	0,0105 ± 0,0006	0,0138 ± 0,0001	0,037 ± 0,002	0,074 ± 0,001
Dy_2O_3	0,0112 ± 0,0007	0,019 ± 0,004	0,030 ± 0,002	0,058 ± 0,009	0,15 ± 0,03
Er_2O_3	0,0127 ± 0,0007	0,019 ± 0,001	0,0294 ± 0,0009	0,05 ± 0,02	0,12 ± 0,01
Yb_2O_3	0,0074 ± 0,0002	0,012 ± 0,002	0,0270 ± 0,0004	0,050 ± 0,002	0,11 ± 0,01

Table 2: Volatilization rates of RE_2O_3 in a moist environment at different temperatures (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} = 5 $cm.s^{-1}$).

	Y_2O_3	Sc_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3
$r_{ionique}$ (Å)	0,89	0,73	0,91	0,88	0,86
E_a^{LT} ($kJ.mol^{-1}$)	41,1	54,3	77,6	65,5	*(72,7)*
k_0^{LT} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	0,596	1,180	17,220	6,106	*(7,086)*
$T_{transition}$ (℃)	≈ 1200	≈ 1200	1265	1240	< 1100
E_a^{HT} ($kJ.mol^{-1}$)	175,0	172,3	214,9	186,8	137,1
k_0^{HT} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	3,27E+04	1,84E+04	7,96E+05	8,20E+04	1,95E+03

Table 3: Kinetic parameters (Arrhenius Law) of the rare earth oxide volatilization in a moist atmosphere (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gaz} = 5 $cm.s^{-1}$).

Slope of $P_{RE\text{-}OH}$ vs P_{H2O}	Y_2O_3	Sc_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3
1000℃	0,87 YOOH + $Y(OH)_3$	0,86 ScOOH + $Sc(OH)_3$	0,95 DyOOH + $Dy(OH)_3$	0,94 ErOOH + $Er(OH)_3$	1,06 $Yb(OH)_3$ + YbOOH
1200℃	1,19 $Y(OH)_3$ + YOOH	0,86 ScOOH + $Sc(OH)_3$	0,94 DyOOH + $Dy(OH)_3$	0,97 ErOOH + $Er(OH)_3$	1,24 $Yb(OH)_3$ + YbOOH
1400℃	1,46 $Y(OH)_3$	1,20 $Sc(OH)_3$ + ScOOH	1,53 $Dy(OH)_3$	1,32 $Er(OH)_3$ + ErOOH	1,44 $Yb(OH)_3$

Table 4: Identification of the nature of the gaseous volatile species in relation with the reaction order associated to water.

ΔG ($J.mol^{-1}$)	a	b	c	d	e	f
Sc_2O_3	-1,9554720000E+06	7,5148930000E+02	-1,2843000000E+01	-4,2270000000E-03	1,8260000000E+06	-5,2000000000E+07
$Sc(OH)_3$	-9,5941361840E+05	-5,5103840000E+02	-	1,0399999999E-02	-	-
ScOOH	1,2545564653E+06	-3,5206022000E+03	-	1,2857000000E+00	-	-
Dy_2O_3	-1,9023160000E+06	6,7913130000E+02	-1,2259300000E+02	-6,9710000000E-03	5,9000000000E+01	4,0000000000E+07
$Dy(OH)_3$	-2,8540086498E+05	-1,3510733334E+03	-	2,3166666667E-01	-	-
DyOOH	1,4002661958E+05	-1,7510220500E+03	-	5,6767500000E-01	-	-
Er_2O_3	-1,9397140000E+06	6,5265620000E+02	-1,1921600000E+02	-5,8890000000E-03	4,2800000000E+02	2,0000000000E+07
$Er(OH)_3$	-1,1690949084E+06	-3,1073840000E+02	-	-7,9600000000E-02	-	-
ErOOH	3,1089014325E+05	-2,0678435000E+03	-	7,0025000000E-01	-	-
Yb_2O_3	-1,8535110000E+06	7,0275020000E+02	-1,2382100000E+02	-4,5670000000E-03	0,0000000000E+00	5,0000000000E+07
$Yb(OH)_3$	-9,3768945200E+05	-5,6595200000E+02	-	1,1999999999E-02	-	-
YbOOH	-1,2178038039E+06	2,1209860000E+02	-	-1,0910000000E-01	-	-
Y_2O_3	-1,8535110000E+06	7,0275020000E+02	-1,2382100000E+02	-4,5670000000E-03	0,0000000000E+00	5,0000000000E+07
$Y(OH)_3$	-9,3768945200E+05	-5,6595200000E+02	-	1,1999999999E-02	-	-
YOOH	-1,2178038039E+06	2,1209860000E+02	-	-1,0910000000E-01	-	-

Table 5: Thermodynamic data of formation of RE_2O_3 **[11]**, $RE(OH)_3$ and REOOH ($\Delta G = a + b\,T + c\,T\,\ln T + d\,T^2 + e\,T^{-1} + f\,T^{-2}$).

Annexe 5 : Projet de publication n°3

Soumis à Journal of the European Ceramic Society

Thermochemical stability of the Y_2O_3-SiO_2 system

Thermochemical stability of the Y_2O_3-SiO_2 system

Emilie COURCOT[a], Francis REBILLAT[a], Francis TEYSSANDIER[a],

Caroline LOUCHET-POUILLERIE[b]

[a] *Université de Bordeaux 1, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux,*

3 Allée de la Boétie, 33600 PESSAC, France

[b] *Snecma Propulsion Solide, Groupe SAFRAN, ZI les Cinq Chemins, 33185 LE HAILLAN, France*

Corresponding authors:

Email addresses: courcot@lcts.u-bordeaux1.fr (E. Courcot) ; rebillat@lcts.u-bordeaux1.fr (F. Rebillat)

Tel: (+33) 556.47.84.31

Fax: (+33) 556.47.12.25

Abstract

A thermodynamic study was carried out in order to quantify the stability of yttrium silicates under different atmospheres (argon, air, moisture), and to predict their behavior as an EBC. For this purpose, the partial pressures of gaseous species formed during the reactive vaporization in equilibrium with yttrium silicates were evaluated and compared to those over each oxide taken separately. The partial pressures of silicon and rare earth hydroxides at the equilibrium over rare earth silicates are lower than those over each single oxide. Thus yttrium silicates appear to be sufficiently stable to be promising materials to be used as environmental barrier coatings.

Keywords: Yttrium silicates, thermodynamics.

1 – Introduction

Because of their mechanical strength at high temperatures and their thermal shock resistance in combination with their low specific weight, thermostructural composites are promising materials for high temperature structural applications. However, in corrosive environments,

protective coatings are required because of the degradation of the composite at high temperatures. The coating has to be resistant against corrosion and has to prevent oxygen and water diffusion inwards. Moreover, it must possess low volatility rate to prevent excessive surface recession. To provide adequate adhesion between the coating and the substrate and mechanical stability of the system, the coefficient of thermal expansion of both has to be as similar as possible **[1]**. Nowadays, yttrium silicates appear to have the potential to be used as a protective layer **[2, 3]**. Several qualitative studies on their stability were made under a moist environment **[4, 5]**. However, in a lot of studies, interaction with the tube furnace ($Al(OH)_3$ or $Si(OH)_4$) often occurs, that leads to aluminates or silicates formation. In this work, thermodynamic calculations are realized at high temperatures (between 1000 and 1400°C) in order to quantify the stability of yttrium silicates under different atmospheres (argon, air and moisture).

2 – Available thermodynamic data

Before any thermodynamic calculations, all phases with Y, Si, O or H, have to be identified and their Gibbs free energy of formation has to be known.

21 – The Y_2O_3-SiO_2 system

In the Y_2O_3-SiO_2 system (Fig. 1), two compounds, Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ are found, with two (A and B) and four (α, β, γ and δ) polymorphs respectively. The first has a congruent melting, whereas the second has an incongruent one. The thermodynamic parameters of this system have already been assessed, by taking into account experimental results **[6, 7]**. In this work, the more recent evaluation of the system Y_2O_3-SiO_2 established by Mao is considered **[8]**. Particularly, this assessment takes into account the update of the thermodynamic description of yttrium (recommended by SGTE). The considered phases are the following: liquid, Y_2O_3(R), Y_2O_3(H), B-Y_2SiO_5, α-$Y_2Si_2O_7$, β-$Y_2Si_2O_7$, γ-$Y_2Si_2O_7$, δ-$Y_2Si_2O_7$, SiO_2 (cristobalite), SiO_2 (quartz), SiO_2 (tridymite). It can be noticed that the A-Y_2SiO_5 is not

considered in the calculations because of the lack of data. We keep in mind that the apatite phase ($Y_4Si_3O_{12}$ or $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$), which is formed by impurities is not introduced in the thermodynamic database. In fact, since this compound is stable from 1650°C, its presence at lower temperatures (between 1000°C and 1400°C) **[9]**.

22- Other condensed phases

The other condensed phases considered in the calculations are Si (s), Si_2H_6 (s), Y (s), YH_2 (s), YH_3 (s), H_2O (liq) and H_2O_2 (liq). Their thermodynamic data are given by the database COACH **[10]**.

23 – Gaseous species

The thermodynamic data of oxide and non oxide gaseous species are also available in the database COACH **[10]**. With regard to the vaporization of materials under a moist environment, hydroxide species are formed. For silicon hydroxides, their free energies of formation come from the database of Sandia National Laboratory **[11]** and the Gibbs free energy of yttrium hydroxides has recently been assessed **[12]**.

To sum up, the gaseous species taken into account in the calculations are the following: Ar, YO, YO_2, Y_2O, Y_2O_2, SiO, SiO_2, Si_2O_2, H_2, H, O_3, O_2, O, OH, HO_2, H_2O, H_2O_2, Si, Si_2, Si_3, SiH, SiH_2, SiH_3, SiH_4, Si_2H_6, YOOH, $Y(OH)_3$, $Si(OH)_4$ and $SiO(OH)_2$.

3 – Thermodynamic calculations

GEMINI2 software is used to calculate the equilibrium state between a gaseous phase and a solid material. The method consists in minimizing the total Gibbs energy of the system under constant pressure conditions. The minimization method is based on a general optimization technique which has been applied to the chemical equilibrium problems **[13]**.

The equilibrium state is calculated in the case of a mixture of one mole of condensed phase with one mole of gaseous phase, at atmospheric pressure, in a closed system. The compositions of the initial gaseous phase are : (i) for argon : $n_{Ar} = 1$ mol; (ii) for air : $n_{Ar} = 0.8$

mol, n_{O2} = 0.2 mol ; (iii) for a moist environment : n_{Ar} = 0.4 mol, n_{O2} = 0.1 mol, n_{H2O} = 0.5 mol.

4 - Results and discussion

4.1 – Comparison of the stability of SiO_2 and Y_2O_3

The stabilities of Y_2O_3 and SiO_2 under argon, air and a moist environment have been quantified through the quantities of gaseous species at equilibrium predicted by a thermodynamic study. Fig. 2 shows the partial pressures of the gaseous species formed at the equilibrium over each oxide.

Under argon (n_{Ar} = 1 mol), the vaporization of Y_2O_3 and SiO_2 leads to the formation of gaseous YO, O and, SiO, O, O_2 and SiO_2 respectively. Their partial pressures at the equilibrium over each oxide increase with the temperature. The partial pressures of gaseous species in equilibrium over Y_2O_3 are lower than those over SiO_2 (Fig. 2a). Thus, Y_2O_3 should be more stable than SiO_2 under argon.

Under air (n_{Ar} = 0.8 mol, n_{O2} = 0.2 mol), the volatility of Y_2O_3 and SiO_2 leads to the formation of gaseous YO_2 and, SiO_2 and SiO respectively. Their partial pressures in equilibrium with each oxide increase with the temperature. However in this case, the partial pressures of YO_2 at the equilibrium over Y_2O_3 are higher than those of SiO_2 or SiO over SiO_2 (Fig. 2b). This means that Y_2O_3 is less stable than SiO_2 under air.

Under a moist environment (n_{Ar} = 0.4 mol, n_{O2} = 0.1 mol, n_{H2O} = 0.5 mol), a reactive vaporization of Y_2O_3 and SiO_2 with water vapor occurs and leads to the formation of gaseous YOOH, $Y(OH)_3$, YO_2 and, $Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$, SiO_2 and SiO respectively (Fig. 2c). When the temperature increases, the partial pressures of YOOH at the equilibrium over Y_2O_3 decrease whereas those of $Y(OH)_3$ increase. In fact, this is in agreement with experiments, since the vaporization of Y_2O_3 under a moist environment occurs as two mechanisms. At low temperatures (< 1200°C), YOOH is the predominant gaseous species formed, whereas at

higher temperatures, $Y(OH)_3$ becomes the major one **[12]**. The partial pressures of the other gaseous species increase with the temperature. By comparing the stabilities of Y_2O_3 and SiO_2, it can be noticed that the partial pressures (dash line) at the equilibrium over Y_2O_3 are lower than those over SiO_2 (dotted line), for temperatures below 1320°C. Consequently, for these temperatures, Y_2O_3 is more stable than SiO_2. At higher temperatures, on the contrary, SiO_2 is the most stable under a moist environment.

4.2 – Stability of the different phases in the Y_2O_3-SiO_2 system

In order to verify the interest of a such material as an EBC, its thermal stability has to be compared to SiO_2, which is formed by oxidation of silicon based ceramics. For this purpose, partial pressures of gaseous species in equilibrium over a material have been evaluated by running thermodynamic calculations using parameters corresponding to experimental conditions (temperature, total pressure, quantity of matter). The thermal stability of a material increases when partial pressures are lower than those in equilibrium over SiO_2. This is the result of the strong solid state bonding between yttrium and silicon oxides.

The materials considered correspond to the different phases of the system Y_2O_3-SiO_2.

4.2.1 – Under argon

Under argon (n_{Ar} = 1 mol), the volatilization of phases in the Y_2O_3-SiO_2 system leads to the formation of gaseous YO_2, SiO, O, O_2 and SiO_2. It can be mentioned that the Y-based gaseous species are different from those at the equilibrium above Y_2O_3. Actually, YO_2 is the predominant species under dry air. The small partial pressure of O or O_2 in the system at the equilibrium can explain its presence under argon. Moreover, the presence of gaseous O or O_2 can increase the partial pressures of gaseous Y-bearing species, since Y_2O_3 is less stable under air than under argon. Besides, if phases of Y_2O_3-SiO_2 system are introduced as an EBC, the interface coating/Si-based ceramics may be oxidized by O or O_2 coming from the decomposition of Y_2O_3 and SiO_2.

Figure 3 shows the values of partial pressures in equilibrium with $Y_2O_3 + Y_2SiO_5$, Y_2SiO_5, $Y_2SiO_5 + Y_2Si_2O_7$, $Y_2Si_2O_7$ and $Y_2Si_2O_7 + SiO_2$ under argon.

For the systems $Y_2O_3 + Y_2SiO_5$ (Fig. 3a) and Y_2SiO_5 (Fig. 3b), partial pressures of SiO, O, O_2 and SiO_2 at the equilibrium over $Y_2O_3 + Y_2SiO_5$ or Y_2SiO_5, are lowered by at least two magnitude orders with regard to those over SiO_2. Consequently, these phases show a real interest since an increased thermal stability is highlighted compared to silica. However, it can be noticed the respective rise of the quantity of residual Y_2O_3 in function of temperature, because of the higher stability of Y_2O_3 compared to SiO_2. Now, if Y_2SiO_5 coated a silicon based ceramics, Y_2O_3 would be formed due to the favored volatilization of SiO_2 under $Si(OH)_4$ form. So an increase of the coefficient of thermal expansion would be occurred, and the coating and the Si-based ceramics should not be compatible. Therefore, cracks and/or decohesion of the coating can be created.

For the systems $Y_2SiO_5 + Y_2Si_2O_7$ (Fig. 3c) and $Y_2Si_2O_7$ (Fig. 3d), partial pressures of SiO, O, O_2 and SiO_2 at the equilibrium over $Y_2SiO_5 + Y_2Si_2O_7$ or $Y_2Si_2O_7$, are lowered by at least one magnitude order with regard to those over SiO_2. Consequently, as previously, these phases are interesting since an increased thermal stability is observed compared to silica. Moreover, it can be noticed the rise of the quantity of residual Y_2SiO_5 in function of temperature, because of again the higher stability of Y_2O_3. Contrary to the previous case, the formation of Y_2SiO_5 is not catastrophic for the coating, since a significative modification of CTE is not induced. Thus its CTE remains similar to those of $Y_2Si_2O_7$ and Si-based ceramics.

For the system $Y_2Si_2O_7 + SiO_2$ (Fig. 3e), partial pressures of SiO, O, O_2 and SiO_2 at the equilibrium over $Y_2Si_2O_7 + SiO_2$, are similar to those above SiO_2. So the stability of this system follows the silica's one. In this case, the interest of use this material as an EBC is extremely limited.

4.2.2 – Under air

Under air (n_{Ar} = 0.8 mol , n_{O2} = 0.2 mol), the vaporization of phases in the system Y_2O_3-SiO_2 leads to the formation of gaseous YO_2, SiO and SiO_2.

Figure 4 shows the values of the partial pressures in equilibrium with Y_2O_3 + Y_2SiO_5, Y_2SiO_5, Y_2SiO_5 + $Y_2Si_2O_7$, $Y_2Si_2O_7$ and $Y_2Si_2O_7$ + SiO_2 under air.

For the domains $Y_2Si_2O_7$ (Fig. 4a), Y_2SiO_5+$Y_2Si_2O_7$ (Fig. 4b) and Y_2SiO_5 (Fig. 4c), the partial pressures of YO_2, SiO_2 and SiO at the equilibrium over these systems are lowered by at least one magnitude order with regard to those over Y_2O_3 and SiO_2. Consequently, these phases are interesting since an increased thermal stability is observed compared to that of single oxides. For $Y_2Si_2O_7$ (Fig. 4a), it can be mentioned that the ratios of the partial pressures between YO_2 and SiO_2 are similar to the stoichiometric ratio between Y and Si. This feature presents an interest since no new solid phases would be formed. For the domains Y_2SiO_5 + $Y_2Si_2O_7$ (Fig. 4b) and Y_2SiO_5 (Fig. 4c), the partial pressures of YO_2, SiO_2 and SiO are the same over these two systems. In fact, as YO_2 has a partial pressure higher than the other gaseous species, a preferential vaporization of Y-based compound occurs and leads to the formation of $Y_2Si_2O_7$. The formation of this compound is not catastrophic for the coating, since Y_2SiO_5, $Y_2Si_2O_7$ and Si-based ceramics have similar coefficient of thermal expansion.

For the system Y_2O_3 + Y_2SiO_5 (Fig. 4d), Y_2O_3 is less stable than SiO_2 and yttrium silicates under air. Consequently, partial pressures of YO_2 at the equilibrium above Y_2O_3 + Y_2SiO_5 are fixed by Y_2O_3, and are higher than those over SiO_2. For the domain $Y_2Si_2O_7$ + SiO_2 (Fig. 4e), SiO_2 is less stable than $Y_2Si_2O_7$. Therefore partial pressures of SiO_2 and SiO are fixed by SiO_2. These two domains are not interesting for an application as an EBC, since their stability is worse or similar to SiO_2.

4.2.3 – Under a moist environment (P_{H2O} = 50 kPa, P_{atm})

Under a moist environment (n_{Ar} = 0.4 mol , n_{O2} = 0.1 mol, n_{H2O} = 0.5 mol), the vaporization of phases in the system Y_2O_3-SiO_2 leads to the formation of gaseous YOOH, $Y(OH)_3$, YO_2, $Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$, SiO_2 and SiO.

Under a moist environment, the tendencies are similar to those under air. As previously, partial pressures of YOOH, $Y(OH)_3$ and YO_2 at the equilibrium over Y_2O_3 + Y_2SiO_5 are fixed by those expected over Y_2O_3, and higher than those above SiO_2 at high temperatures (> 1300°C). Moreover, for the domain $Y_2Si_2O_7$ + SiO_2, partial pressures of $Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$, SiO_2 and SiO are fixed by those expected over SiO_2. These two domains are not interesting for an application as an EBC, since their stability is not enhanced with respect to that of SiO_2.

Figure 5 shows the values of partial pressures at the equilibrium above Y_2SiO_5, Y_2SiO_5 + $Y_2Si_2O_7$ and $Y_2Si_2O_7$ under a moist environment.

For the domains Y_2SiO_5 (Fig. 5a), Y_2SiO_5+$Y_2Si_2O_7$ (Fig. 5b) and $Y_2Si_2O_7$ (Fig. 5c), the partial pressures of YOOH, $Y(OH)_3$, YO_2, $Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$, SiO_2 and SiO at the equilibrium over these systems are lowered by at least one magnitude order with regard to those over Y_2O_3 and SiO_2. Consequently, the increase of the observed thermal stability shows the interest of these phases compared to silica. For the domains Y_2SiO_5 (Fig. 5a) and $Y_2Si_2O_7$ (Fig. 5c), it can be mentioned that the ratios of the partial pressures between yttrium bearing species and silicon bearing species are similar to the stoechiometric ratio between Y and Si. Consequently, between 1000°C and 1400°C, yttrium silicates are stable compounds in moist environments (at atmospheric pressure with a water vapour pressure of 50 kPa).

5 – Conclusions

Thermodynamic calculations have been realized in order to quantify the stability of the Y_2O_3-SiO_2 system in different atmospheres (argon, air, moisture). It appears that yttrium silicates (Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$) are candidate materials for use as an EBC. Actually, they vaporize less than each single oxide (SiO_2 or Y_2O_3). Their stability is related to the strong solid state

bonding between yttrium and silicon oxides. Future works consist in realize corrosion tests on these materials as EBC in order to confirm these calculations.

Acknowledgements

This work has been supported by the French Ministry of Education and Research through a grant given to E. Courcot.

References

[1] K.N. Lee, Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics. Surf. Coat. Technol.133-134 (2000) 1-7.

[2] M. Aparicio, A. Duran, Yttrium silicate for oxidation protection of carbon silicon carbide composites, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1351-1355.

[3] K. N. Lee, D. S. Fox, N.P. Bansal, Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics, J. Europ. Ceram. Soc. 25 (2005) 1705-1715.

[4] M. Fritsch, H. Klemm, M. Herrmann, B. Schenk, Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment. J. Europ. Ceram. Soc. 26 (2006) 3557–3565.

[5] H. Klemm, M. Fritsch, B. Schenk, Corrosion of ceramic materials in hot gas environment. Proceedings of the 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Ceram. Eng. Sci. Proc. 25 (2004) 463–468.

[6] O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, R. Weiland, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, Phase Equilibria and Thermodynamics in the Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 system. Zeit. Metallk. 92 (2001) 1083-1097.

[7] H. Mao, M. Selleby, O. Fabrichnaya, Thermodynamic reassessment of the Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 and its subsystems. Comp. Coupl. Phase Diag. Thermochem. 32 (2008) 399-412.

[8] D. Djurovic, M. Zinkevich, F. Aldinger, Thermodynamic modeling of the yttrium-oxygen system, Comp. Coupling Phase Diag. and Thermochem. 31 (2007) 560-566.

[9] N.A. Toropov, I.A. Bondar, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk., 1961, p. 547-550.

[10] Association Thermodata GEMINI 2 Code. B.P.66, 38402 St. Martin d'Heres Cedex, France.

[11] Sandia National Laboratory

[12] E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, C. Louchet-Pouillerie, Stability of rare earth oxides in a moist environment at elevated temperatures – experimental and thermodynamic studies Part I : How to assess thermodynamic data from volatilization studies ?

[13] B. Cheynet, P.-Y. Chevalier, E. Fischer, Thermosuite, Calphad 26 (2002) 167-174.

Figure Captions

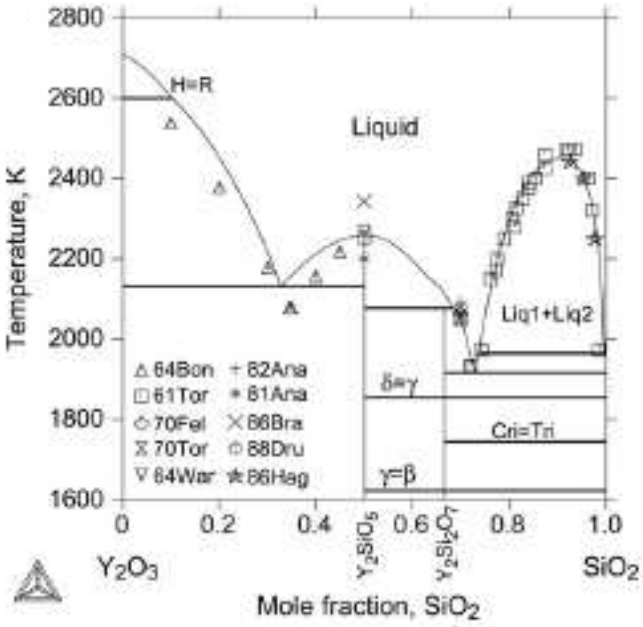
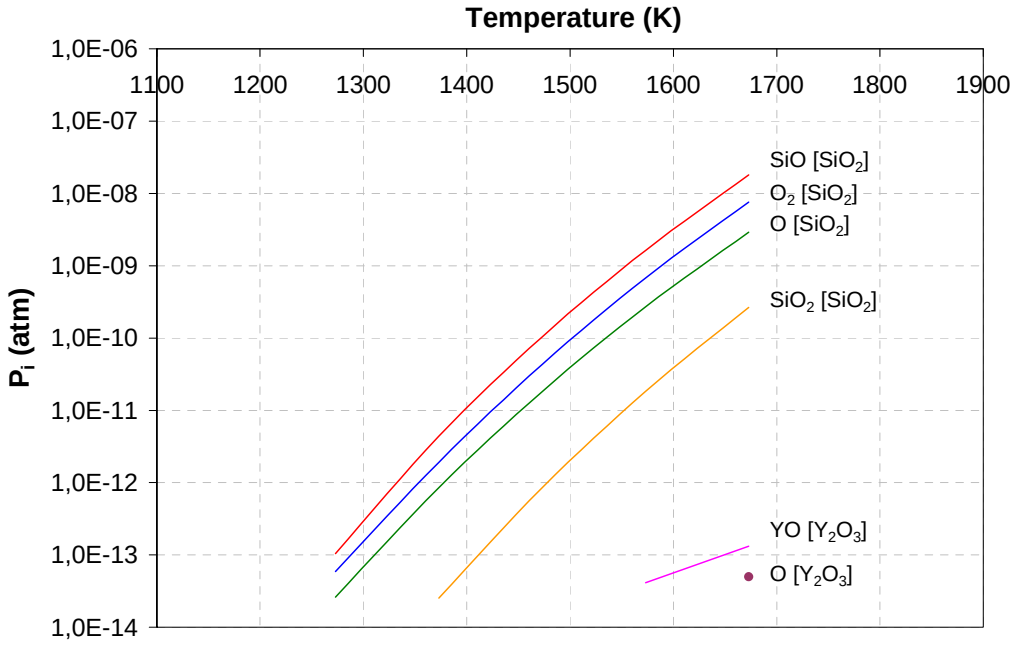
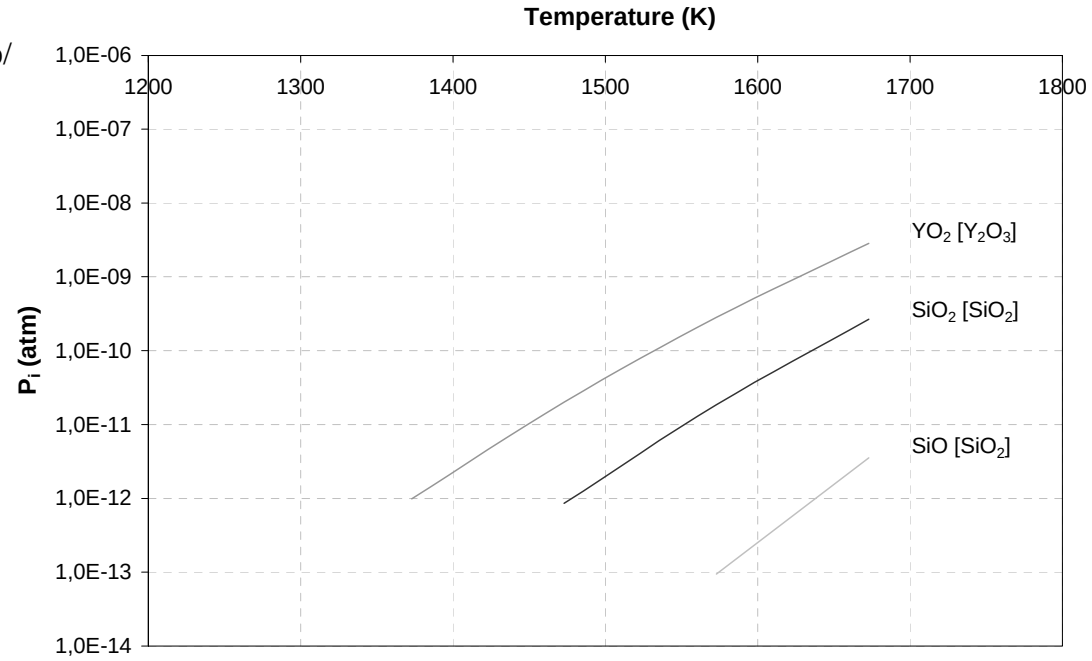


Figure 1: Y_2O_3-SiO_2 phase diagram **[7]**.

a/



b/



c/

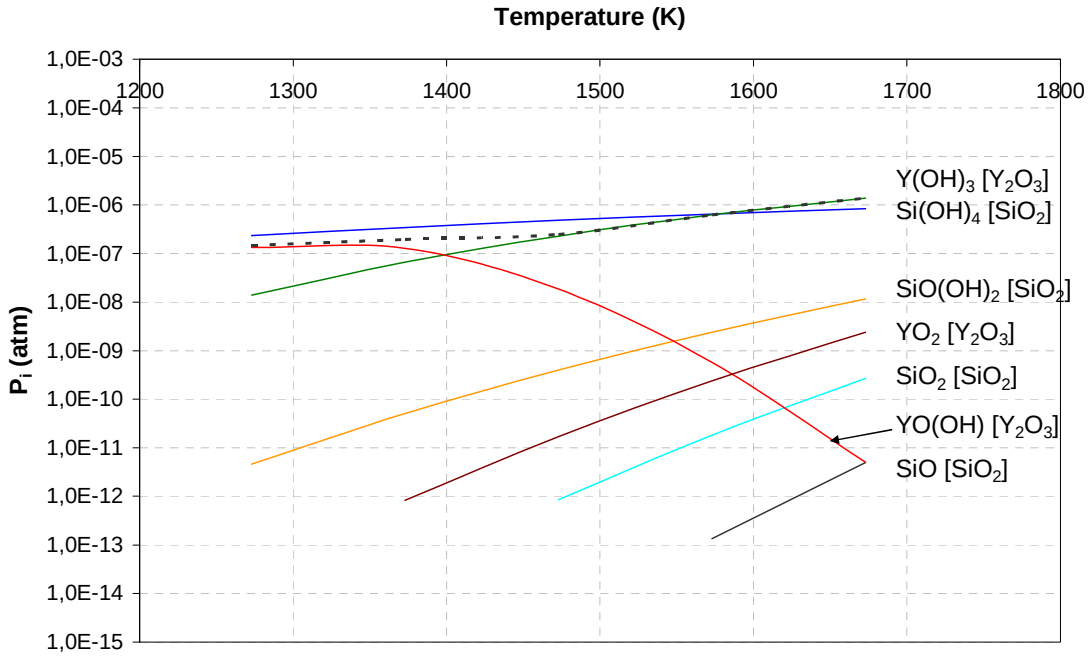
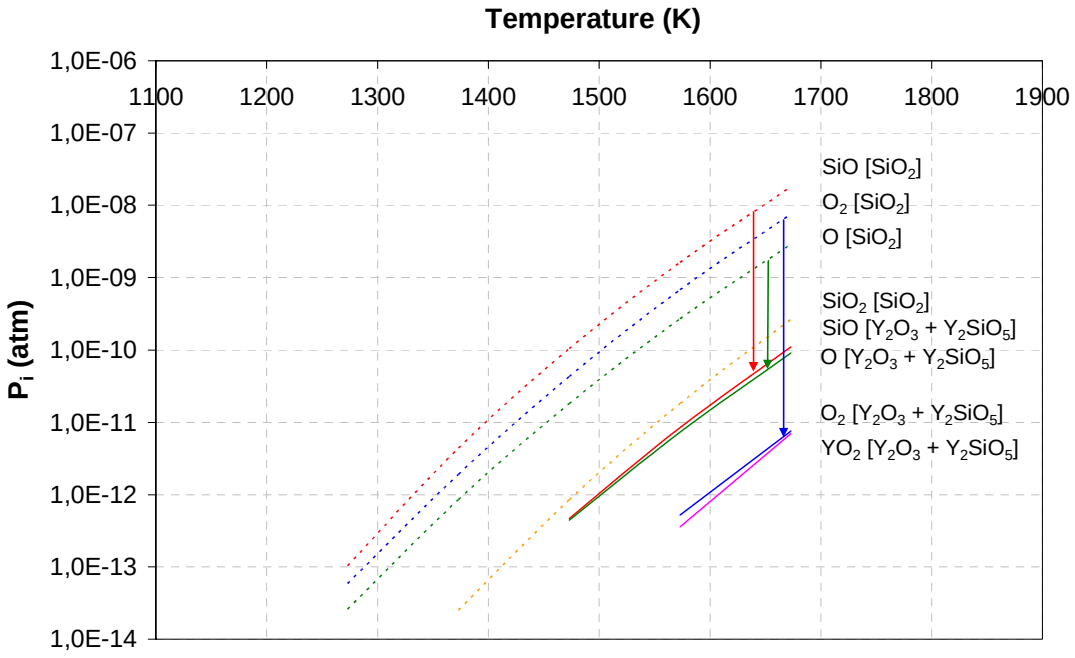
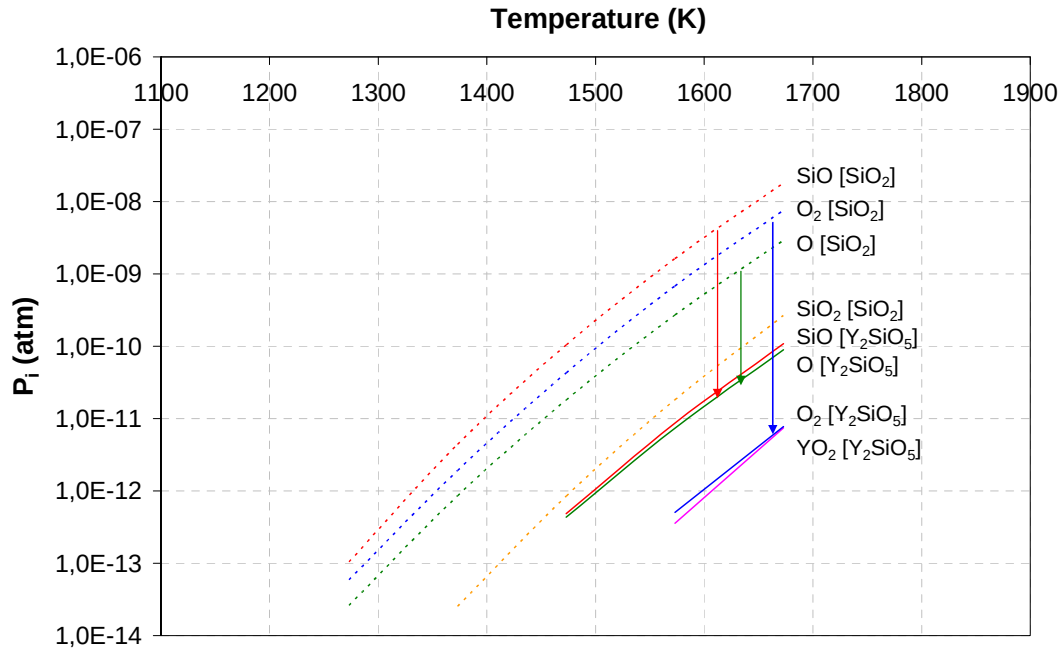


Figure 2 : Stability of Y_2O_3 and SiO_2 revealed through the variation of partial pressures of different gaseous species formed under a/ argon, b/ air (n_{Ar} = 0,8 mol, n_{O2} = 0,2 mol) ; c/ a moist environment (n_{Ar} = 0,4 mol, n_{O2} = 0,1 mol and n_{H2O} = 0,5 mol).

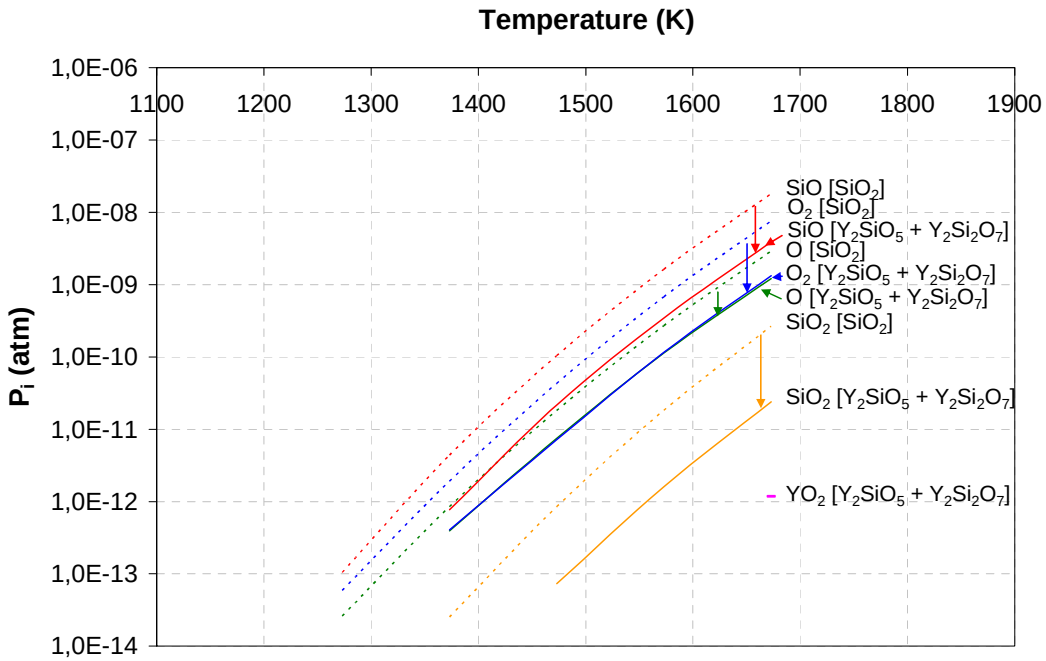
a/


Temperature (K)
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
1,0E-13
1,0E-14
P_i (atm)
SiO [SiO2]
O2 [SiO2]
O [SiO2]
SiO2 [SiO2]
SiO [Y2O3 + Y2SiO5]
O [Y2O3 + Y2SiO5]
O2 [Y2O3 + Y2SiO5]
YO2 [Y2O3 + Y2SiO5]

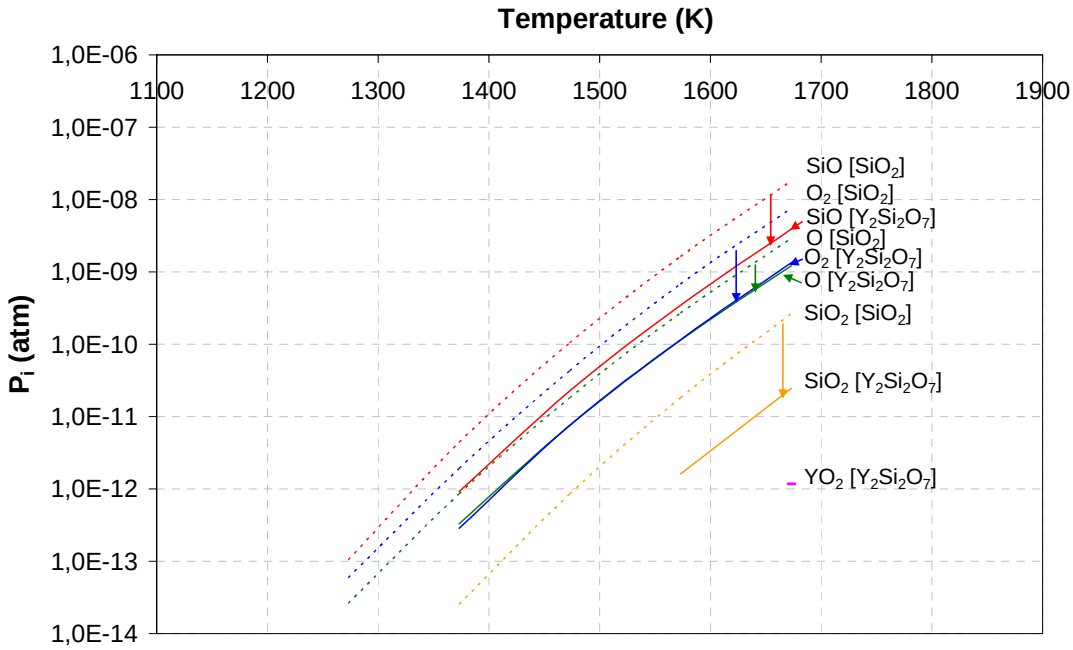
b/


Temperature (K)
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
1,0E-13
1,0E-14
P_i (atm)
SiO [SiO2]
O2 [SiO2]
O [SiO2]
SiO2 [SiO2]
SiO [Y2SiO5]
O [Y2SiO5]
O2 [Y2SiO5]
YO2 [Y2SiO5]

c/


Temperature (K)
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
1,0E-13
1,0E-14
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
Pi (atm)
SiO [SiO2]
O2 [SiO2]
SiO [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
O [SiO2]
O2 [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
O [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
SiO2 [SiO2]
SiO2 [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
YO2 [Y2SiO5 + Y2Si2O7]

d/


Temperature (K)
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
1,0E-13
1,0E-14
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
Pi (atm)
SiO [SiO2]
O2 [SiO2]
SiO [Y2Si2O7]
O [SiO2]
O2 [Y2Si2O7]
O [Y2Si2O7]
SiO2 [SiO2]
SiO2 [Y2Si2O7]
YO2 [Y2Si2O7]

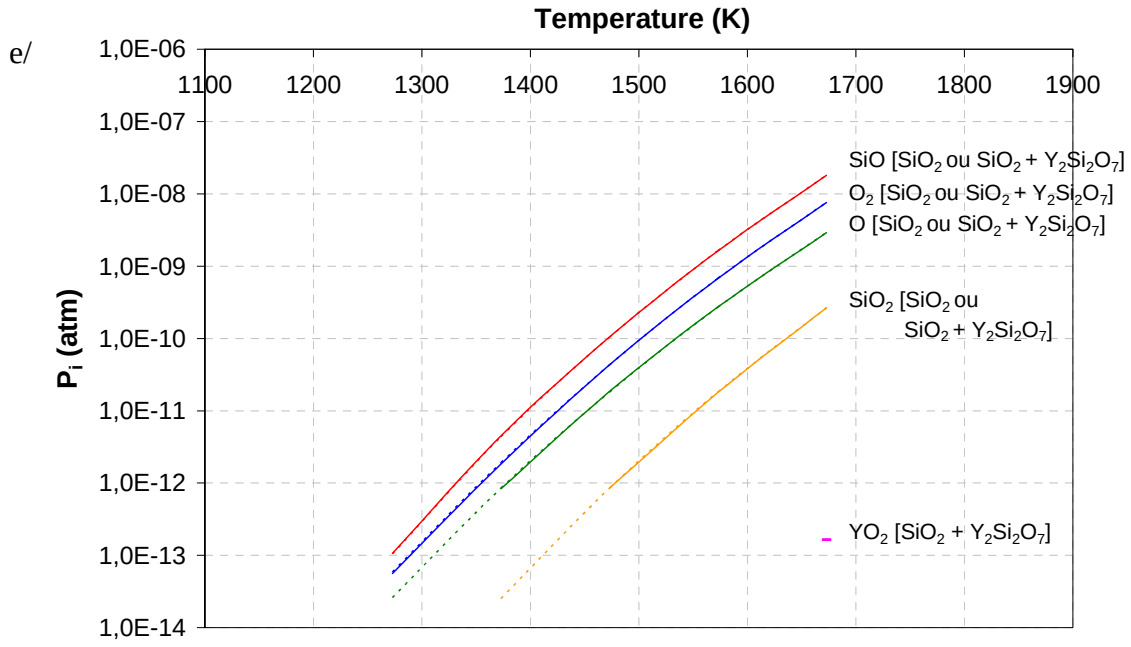
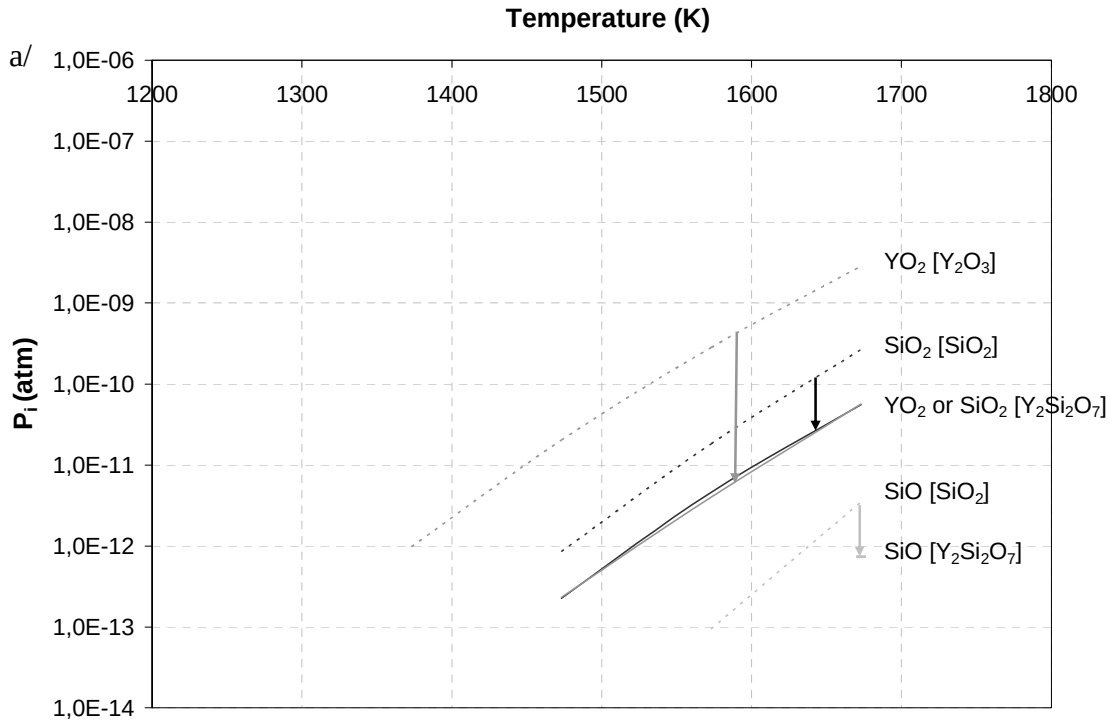
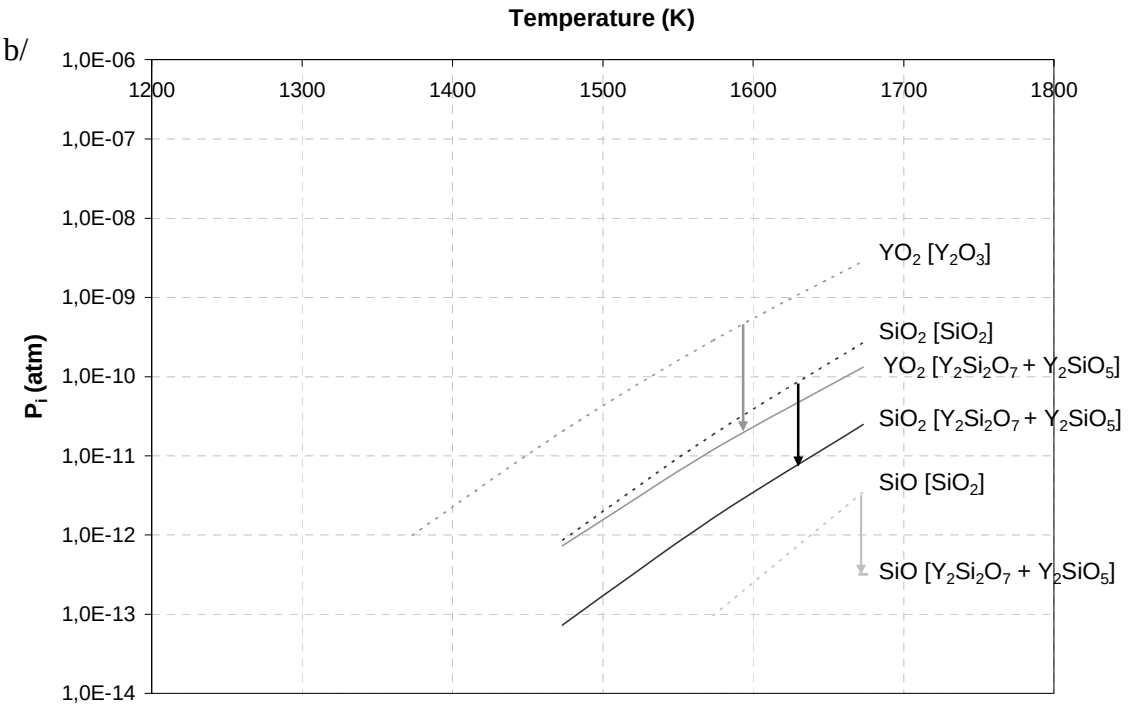


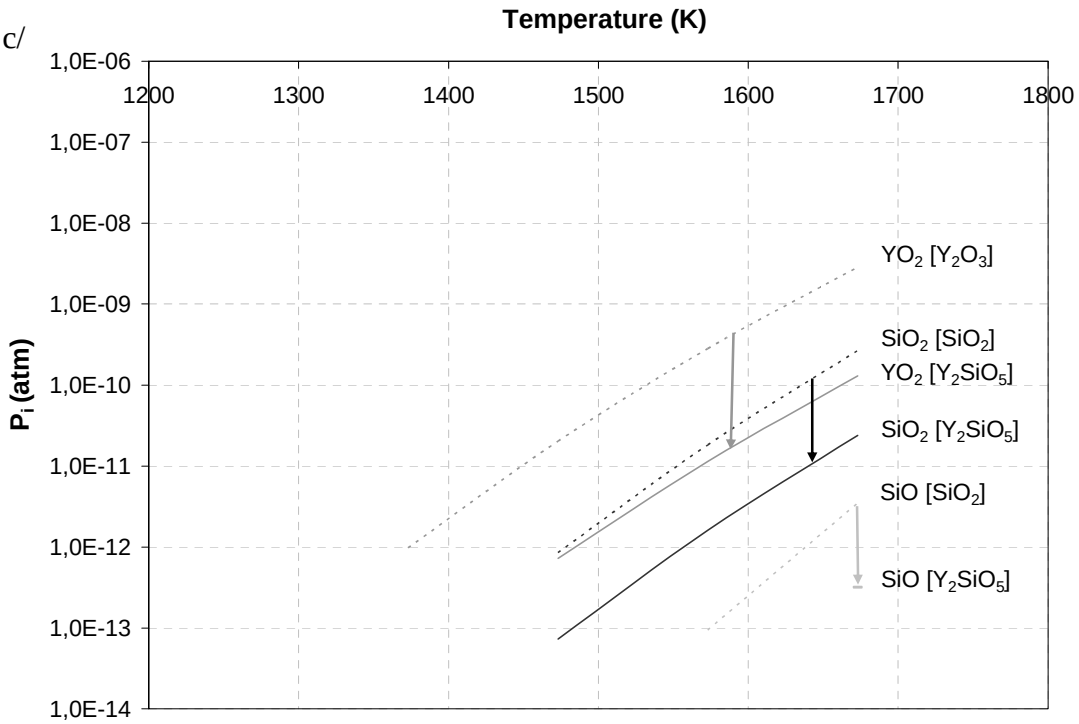
Figure 3 : Stability of a/ Y_2O_3 + Y_2SiO_5 ; b/ Y_2SiO_5 ; c/ Y_2SiO_5 + $Y_2Si_2O_7$; d/ $Y_2Si_2O_7$; e/ $Y_2Si_2O_7$ + SiO_2 revealed through the variation of partial pressures of different gaseous species formed under argon.



b/


Temperature (K)
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
1,0E-13
1,0E-14
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
P_i (atm)
YO2 [Y2O3]
SiO2 [SiO2]
YO2 [Y2Si2O7 + Y2SiO5]
SiO2 [Y2Si2O7 + Y2SiO5]
SiO [SiO2]
SiO [Y2Si2O7 + Y2SiO5]

c/


Temperature (K)
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
1,0E-13
1,0E-14
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
P_i (atm)
YO2 [Y2O3]
SiO2 [SiO2]
YO2 [Y2SiO5]
SiO2 [Y2SiO5]
SiO [SiO2]
SiO [Y2SiO5]

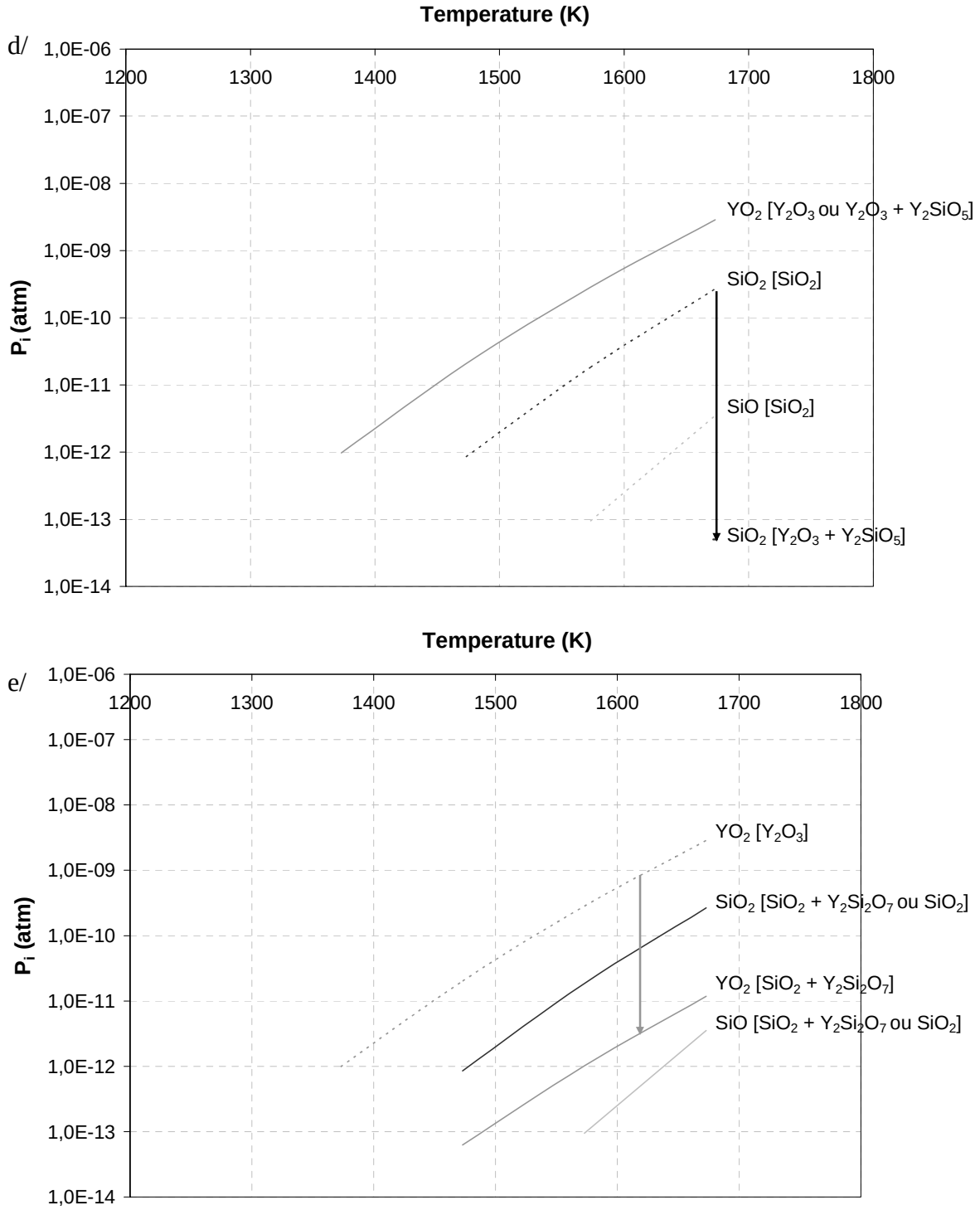
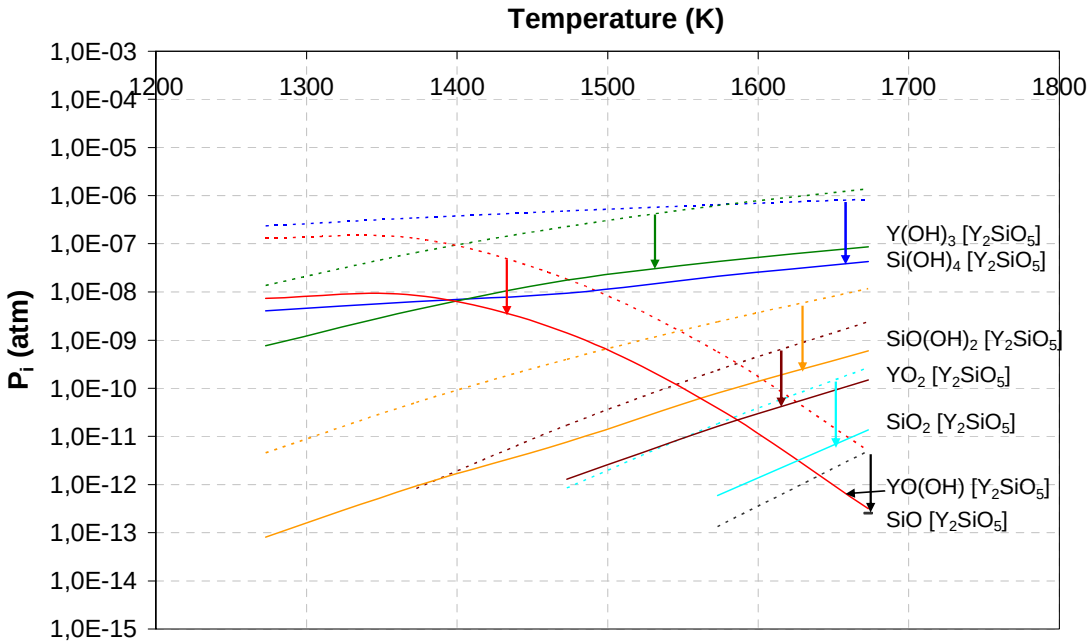
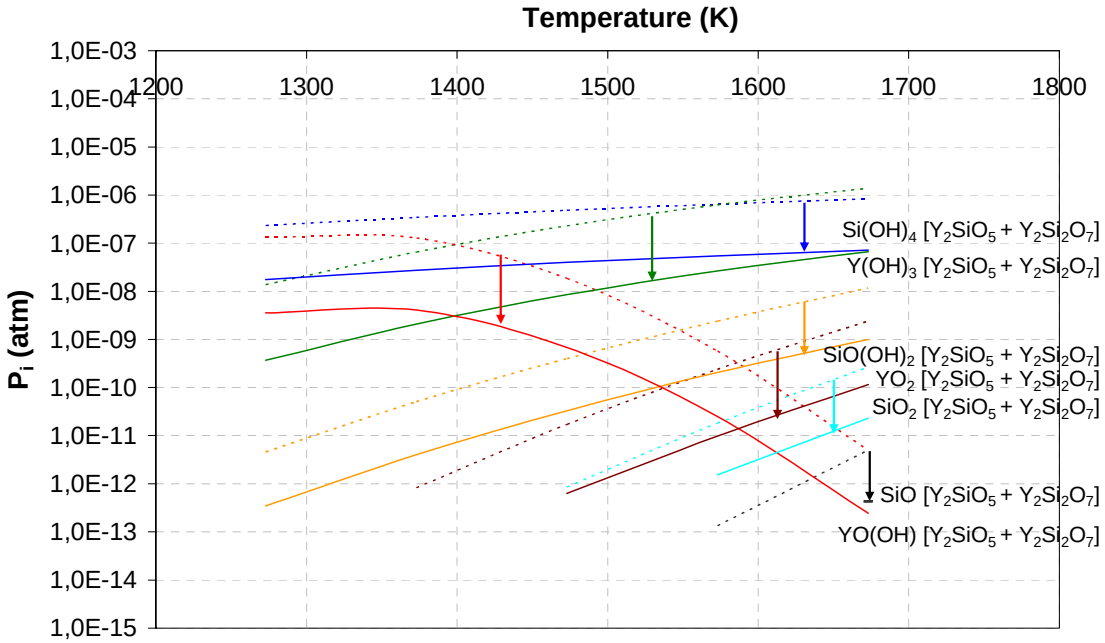


Figure 4 : Stability of a/ $Y_2Si_2O_7$; b/ Y_2SiO_5+ $Y_2Si_2O_7$; c/ Y_2SiO_5 d/ Y_2O_3 + Y_2SiO_5 and e/ $Y_2Si_2O_7$ + SiO_2 revealed through the variation of partial pressures of different gaseous species formed under air.

a/


Temperature (K)
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1,0E-03
1,0E-04
1,0E-05
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
1,0E-13
1,0E-14
1,0E-15
P_i (atm)
Y(OH)3 [Y2SiO5]
Si(OH)4 [Y2SiO5]
SiO(OH)2 [Y2SiO5]
YO2 [Y2SiO5]
SiO2 [Y2SiO5]
YO(OH) [Y2SiO5]
SiO [Y2SiO5]

b/


Temperature (K)
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1,0E-03
1,0E-04
1,0E-05
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
1,0E-13
1,0E-14
1,0E-15
P_i (atm)
Si(OH)4 [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
Y(OH)3 [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
SiO(OH)2 [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
YO2 [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
SiO2 [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
SiO [Y2SiO5 + Y2Si2O7]
YO(OH) [Y2SiO5 + Y2Si2O7]

c/

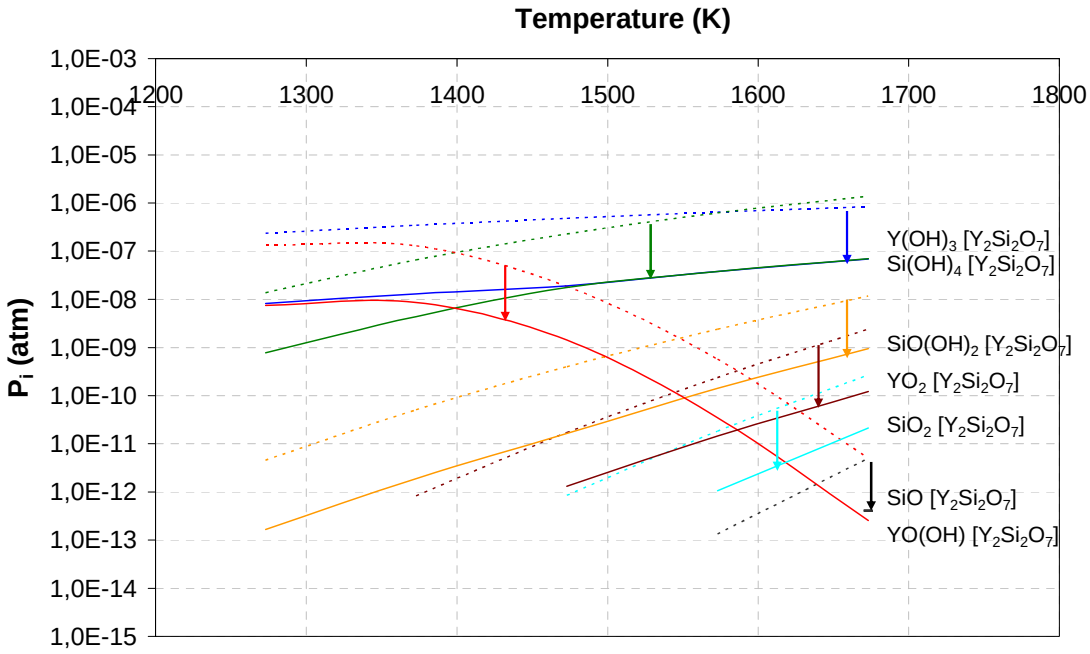


Figure 5: Stability of a/ Y_2SiO_5 ; b/ Y_2SiO_5 + $Y_2Si_2O_7$; c/ $Y_2Si_2O_7$ revealed through the variation of partial pressures of different gaseous species formed under a moist environment (n_{Ar} = 0,4 mol, n_{O2} = 0,1 mol and n_{H2O} = 0,5 mol).

Annexe 6 : Projet de publication n°4

Soumis à Ceramic Transactions

From the volatility of simple oxides to that of mixed oxides:

Thermodynamic and experimental approaches

FROM THE VOLATILITY OF SIMPLE OXIDES TO THAT OF MIXED OXIDES: THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL APPROACHES

E. Courcot[1], F. Rebillat[1], F. Teyssandier[1]

[1] Université de Bordeaux, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) UMR 5801
3 Allée de la Boétie 33600 Pessac, France

ABSTRACT

From the partial pressures of rare earth hydroxides measured through corrosion tests on simple oxides, like RE_2O_3, the thermochemical stability of rare earth silicates was quantified. Indeed, these stabilities were first estimated by thermodynamic calculations and further confirmed with corrosion tests. Depending on the silicate rare earth composition, similar quantities of silicon and rare earth hydroxides can be formed as the result of the corrosion process. Further, the influence of the crystallization degree and of the nature of the rare earth on the corrosion resistance was discussed.

INTRODUCTION

Refractory materials which can withstand high mechanical stresses at high temperature under corrosive environment are needed in aeronautic applications, especially in combustion liners. Therefore silicon-based ceramics are among the main candidates for this kind of application. One key drawback of silicon-based ceramics is the volatilization of the protective silica scale, in steam from 1200°C and the resulting ceramic recession[1-2]. That is why the use of these ceramics components depends on the development of external protection, named Environmental Barrier Coatings (EBC), against water vapor attack. This coating requires many criteria in order to be used as an EBC[3]. First of all, it has to be resistant to aggressive environments, so it must possess a low oxygen permeability to limit the transport of oxygen. Moreover its coefficient of thermal expansion (CTE) has to be close to that of the substrate material to prevent delaminating or cracking due to CTE mismatch stress. In addition, the coating must have a stable phase in the considered temperature range. Thus, it must not have any phase transformation, which typically accompanies a volume change. Finally, the coating must be chemically compatible with the substrate to avoid detrimental chemical interaction, unless it is controlled.

Currently BSAS (Barium Strontium Alumino-Silicate) is the reference top coat[4]. However, it has been shown that at 1300°C there is an important reactivity with SiO_2, formed by oxidation of the substrate, due to an eutectic equilibrium existence[5]. Thus, a new low thermal expansion coefficient EBC generation has been developed. Some of the most promising materials seem to be rare earth silicates[6-8]. In corrosive conditions, the lifetime of these materials is strongly limited by a degradation process due to the formation of gaseous hydroxides species, mainly $Si(OH)_4$, as mentioned in the literature[9]. This work consists in quantifying the stability of these materials through thermodynamic and experimental approaches. Moreover, it demonstrates that according to their composition, the stability of rare earth silicates depends on the formation and the volatilization of gaseous rare earth hydroxides too.

THERMODYNAMIC APPROACH

Thermodynamic calculations

GEMINI2 software is used to calculate the equilibrium state between a gaseous phase and a solid material. The method consists in minimizing the total Gibbs energy of the system under constant pressure conditions. The minimization method is based on a general optimization technique which has been applied to the chemical equilibrium problems[10].

In this work, the equilibrium state is calculated in the case of a mixture of one mole of condensed phase with one mole of gaseous phase, at atmospheric pressure, in a closed system. The composition of the initial gaseous phase is: n_{Ar} = 0,4 mol, n_{O2} = 0,1 mol and n_{H2O} = 0,5 mol.

The chemical stability of rare earth silicates can be simulated under thermodynamic equilibrium assumption, starting from thermodynamic data of rare earth silicates. The stability of the material should be improved as soon as the partial pressures of the gaseous species in equilibrium with the material are lower than those in equilibrium with Y_2O_3 and SiO_2, formed by oxidation of the substrate.

Species taken into account in calculations

As mentioned above, the Gibbs free energy of formation of each RE-, Si-, O- and/or H- bearing species are needed to determine the stability of rare earth silicates. However, RE_2O_3-SiO_2 systems were poorly studied in thermochemistry. Only few data can be found:

- the enthalpy of formation of Yb_2SiO_5 at 298 K[11]: this is insufficient for the assessment of the Yb_2O_3-SiO_2 phase diagram ;
- all the thermodynamic data[12-13] required to plot the Y_2O_3-SiO_2 phase diagram.

So it was decided to carry out thermodynamic calculations on the Y_2O_3-SiO_2 system and to draw hypotheses on RE_2O_3-SiO_2, by analogy with Y_2O_3-SiO_2.

In the Y_2O_3-SiO_2 system, two compounds Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ are found, with two (A and B) and four (α, β, γ and δ) polymorphs respectively. The first has a congruent melting, whereas the second has an incongruent melting. The thermodynamic parameters of this system have already been assessed, by taking into account experimental results[12-13]. In this work, the data from Mao[7] have been considered, since they take into account the update of the thermodynamic description of yttrium (recommended by SGTE)[14]. The considered phases are the following: liquid, Y_2O_3(R), Y_2O_3(H), B-Y_2SiO_5, α-$Y_2Si_2O_7$, β-$Y_2Si_2O_7$, γ-$Y_2Si_2O_7$, δ-$Y_2Si_2O_7$, SiO_2 (cristobalite), SiO_2 (quartz), SiO_2 (tridymite). The other condensed phases taken into account in the calculation are Si, Si_2H_6, Y, YH_2, YH_3, H_2O (Liq) and H_2O_2 (Liq). Their Gibbs free energies of formation are available in the database COACH[15].

With respect to the gaseous phases, the thermodynamic data of oxide and non oxide gaseous species are from the database COACH[15]. The volatilization of materials under a moist environment is mainly due to the formation of hydroxide species. For silicon hydroxides, their free energies of formation come from the database of Sandia National Laboratory[16] and the Gibbs free energy of yttrium hydroxides has recently been assessed[17]. To sum up, the gaseous species taken into account in the calculations are the following: Ar, YO, YO_2, Y_2O, Y_2O_2, SiO, SiO_2, Si_2O_2, H_2, H, O_3, O_2, O, OH, HO_2, H_2O, H_2O_2, Si, Si_2, Si_3, SiH, SiH_2, SiH_3, SiH_4, Si_2H_6, YOOH, $Y(OH)_3$, $Si(OH)_4$ and $SiO(OH)_2$.

Stability of yttrium silicates in a moist environment

The aim of this part is to determine if the yttrium silicates are promising materials as environmental barrier coatings and to quantify their stability.

First, the stabilities of Y_2O_3 and SiO_2 in a moist environment are compared between themselves. The partial pressures of $Y(OH)_3$, YOOH and YO_2 at the equilibrium over Y_2O_3 are lower than those of $Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$, SiO_2 and SiO over SiO_2, for temperatures below 1320°C. Consequently, for these temperatures, Y_2O_3 is more stable than SiO_2. At higher

temperatures, it is the contrary: SiO_2 is the most stable under a moist environment. So it was expected an increasing stability of yttrium silicates due to the effect of chemical bonds.

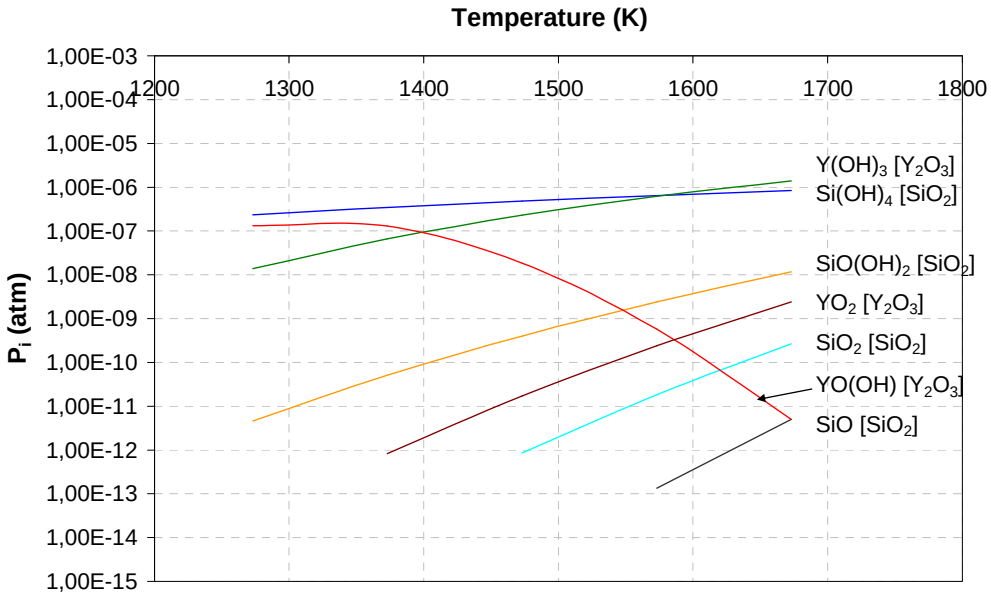


Figure 1. Evolution of partial pressures in equilibrium above a/ Y_2SiO_5, and b/ $Y_2Si_2O_7$ under 50 kPa of water at P_{atm}.

Using Gibbs free energy minimization technique, the partial pressures of gaseous species in equilibrium with Y_2SiO_5 or $Y_2Si_2O_7$ are calculated and displayed in figure 2. The partial pressures of YOOH, $Y(OH)_3$, YO_2, $Si(OH)_4$, $SiO(OH)_2$, SiO_2 and SiO at the equilibrium over these systems are lowered by at least one magnitude order with regard to those over Y_2O_3 and SiO_2. This is the result of the strong solid state bonding between yttrium and silicon oxides. Consequently, these phases are interesting since an increased thermal stability is observed compared to silica, whatever the temperature. Moreover, the ratios of the partial pressures between yttrium bearing species and silicon bearing species are similar to the stoechiometric ratio between Y and Si. Consequently, between 1000°C and 1400°C, yttrium silicates are stable compounds in moist environments (at atmospheric pressure with a water vapor pressure of 50 kPa).

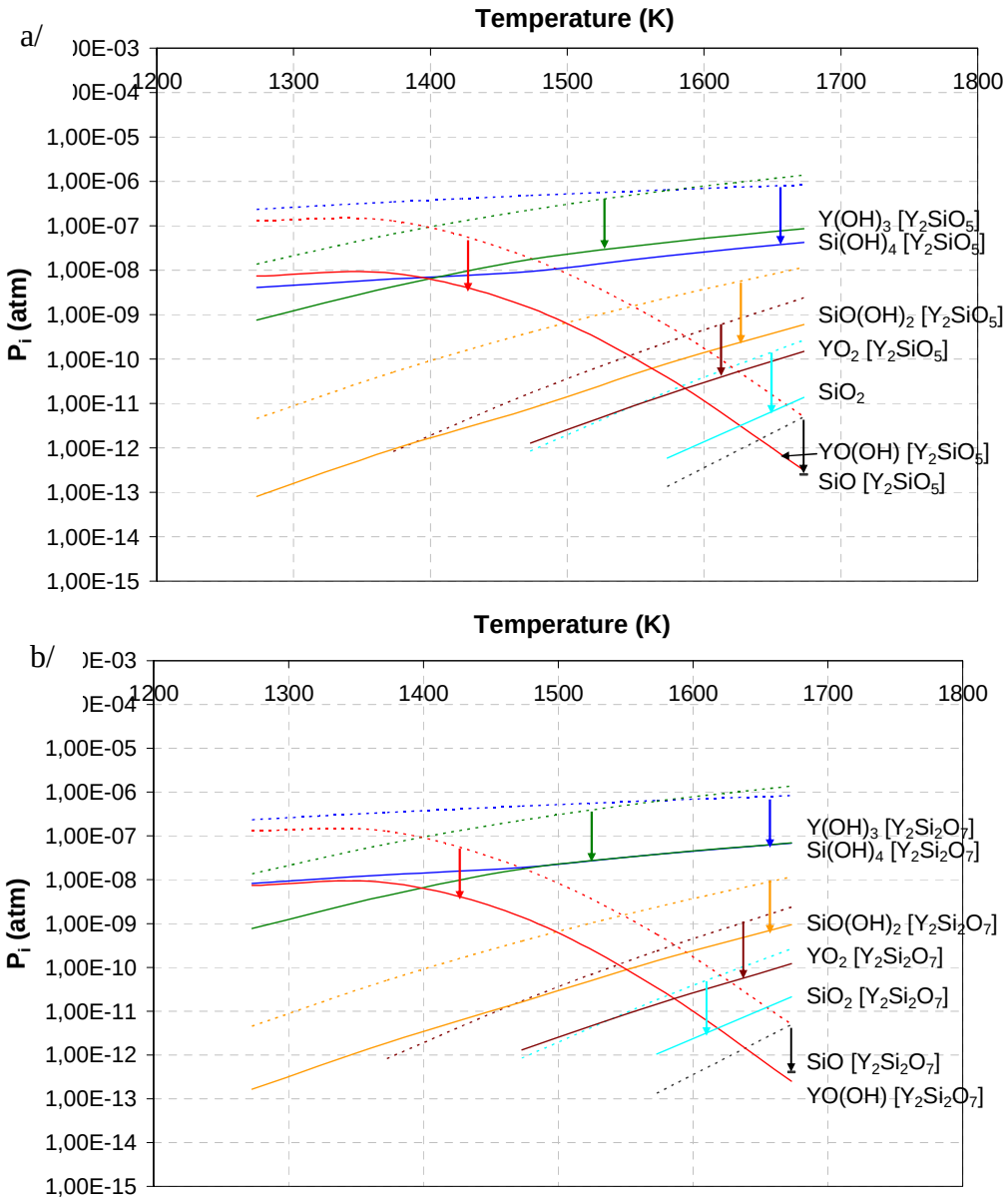


Figure 2. Partial pressures of gaseous species in equilibrium with a/ Y_2SiO_5 and b/ $Y_2Si_2O_7$ in a moist environment calculated with Gemini2 (n_{Ar} = 0.4 mol; n_{O2} = 0.1 mol and n_{H2O} = 0.5 mol)

Now, the stability of yttrium silicates can be quantified by calculating the recession rate k_r. This parameter takes into account the density of the material and allows to compare different materials between themselves in a given moist environment, even if they have different molar weights. These values are deduced from the calculated partial pressures in equilibrium over these materials, in agreement with experiments realized on rare earth oxides in the same conditions[17] (1-4). The results obtained for Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ are gathered in table I and compared with SiO_2 and Y_2O_3.

For $Y_2SiO_5 + 5\ H_2O \rightarrow 2\ Y(OH)_3 + Si(OH)_4$ (1)

$$k_r = 10^4 \times \frac{k_l}{\rho} = 3.6 \cdot 10^4 \times \frac{v_{gas} \times M_{Y_2SiO_5}}{\rho \times R \times T_{amb}} \times P_{Si(OH)_4} \quad (2)$$

For $Y_2Si_2O_7 + 7\ H_2O \rightarrow 2\ Y(OH)_3 + 2\ Si(OH)_4$ (3)

$$k_r = 10^4 \times \frac{k_l}{\rho} = 3.6 \cdot 10^4 \times \frac{v_{gas} \times M_{Y_2Si_2O_7}}{\rho \times R \times T_{amb}} \times \frac{P_{Si(OH)_4}}{2} \quad (4)$$

Where k_r is the recession rate ($nm.h^{-1}$)
k_l is the volatilization rate ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$);
ρ is the density of the material ($g.cm^{-3}$)
v_{gas} is the gas flow velocity at room temperature ($cm.s^{-1}$);
M is the molar weight of the material ($g.mol^{-1}$);
$P_{Si(OH)4}$ is the partial pressure of $Si(OH)_4$ (Pa);
R is the ideal gas constant (= 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$);
T_{amb} is the ambient temperature (296 K).

Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ have comparable recession rates in a moist environment at high temperatures. So their stability is similar and is higher than that of SiO_2. These results confirm the interest of yttrium silicates as environmental barrier coatings.

Table I. Recession rates (k_r in $nm.h^{-1}$) of Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ at different temperatures (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$)

k_r ($nm.h^{-1}$)	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
Y_2SiO_5	2.0	3.0	4.5	10.1	20.5
$Y_2Si_2O_7$	2.6	4.1	6.0	12.0	21.9
SiO_2	42.5	62.5	87.4	117.2	151.9
Y_2O_3	24.3	32.3	41.2	103.8	230.5

Since RE_2O_3-SiO_2 systems have similar phase diagrams, it can be supposed that rare earth silicates are stable in a moist environment at high temperatures. This assumption should be confirmed by corrosion tests, carried out for different rare earth oxides. It was expected that the classification of stability of rare earth oxides and of rare earth silicates should be similar. Consequently, as ytterbium oxide is the most stable rare earth oxides in a moist environment at high temperatures[18], ytterbium silicates should be the best candidates as environmental barrier coatings.

EXPERIMENTAL APPROACHES

First, in order to validate thermodynamic calculations done on yttrium silicates, corrosion tests were carried out between 1200 and 1400°C in air under a total pressure of 100 kPa with a water vapor partial pressure of 50 kPa under a flowing gas of 5 $cm.s^{-1}$, during testing times up to 25 hours. This study allows too to demonstrate the influence of the purity or of the crystallization degree of materials on corrosion resistance.

Elaboration

Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ were elaborated by a reactive sintering from Y_2O_3 (Chempur, 99.9 %) and SiO_2 (Chempur, 99.8 %) powders. Powders were milled, compacted in order to

elaborate pellets. These last were sintered at 1300°C, 1400°C during 5 hours or 1500°C during 5 hours and 50 hours. They were characterized by X-Ray diffraction (Fig. 3). The crystallization degree and the purity increases with the sintering temperature or the duration of the heat treatment. A sintering at 1500°C for 50 h seems to be necessary to obtain quasi-pure yttrium silicates. Moreover the polymorphic transition of $Y_2Si_2O_7$ was highlighted: once the γ-$Y_2Si_2O_7$ is formed at high temperature, it is still present at room temperature. Since γ-$Y_2Si_2O_7$ is stable from ambient temperature to high temperature (1500°C at least), γ-$Y_2Si_2O_7$ appears as the most promising material for EBC.

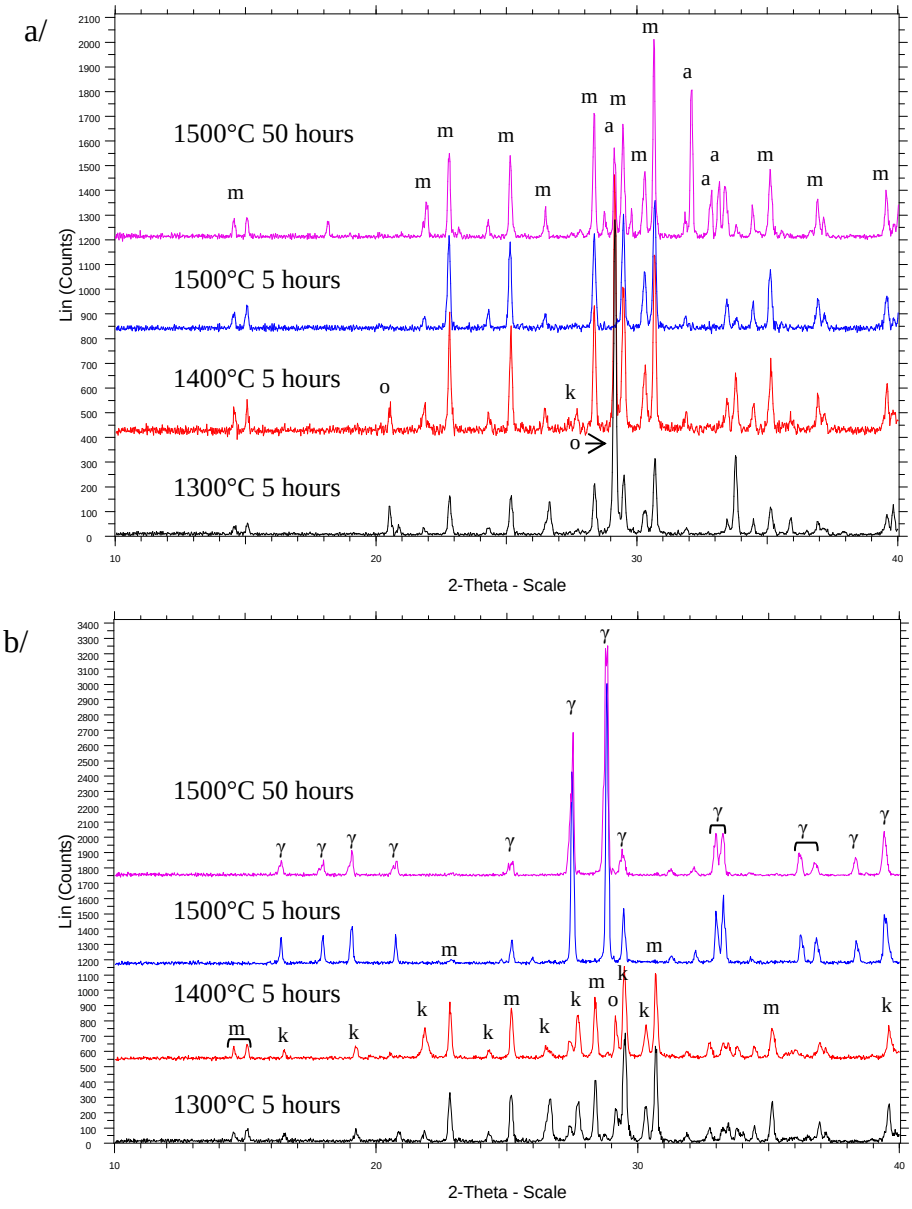


Figure 3. Influence of the sintering conditions on the crystallization degree of a/ Y_2SiO_5; b/ $Y_2Si_2O_7$ (m = Y_2SiO_5, o = Y_2O_3, a = apatite $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$, k = Keiviite – $Y_2Si_2O_7$, γ = γ-$Y_2Si_2O_7$).

Corrosion tests on yttrium silicates

Corrosion tests were performed between 1200°C and 1400°C in a moist environment (P_{H2O} = 50 kPa, P_{tot} = P_{atm}, v_{gas} = 5 cm.s^{-1}) on pellets previously sintered. Alumina furnace tube was used for the experiments due to its corrosion resistance at high temperatures. However, in moist environment, alumina can form $Al(OH)_3$ gaseous species that may react

with the surface of the pellet and lead to formation of YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) or YAM ($Y_4Al_2O_9$) from 1200°C. To prevent as far as possible this pollution to occur, it was decided (i) to limit the experiment duration and (ii) to use a new pellet for each new experiment, and (iii) to dispose the pellet on a zirconia plate. The limited aluminum pollution was checked at the sample surface by use of various characterizations: X-Ray Diffraction, Raman spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy.

During corrosion tests, the weight loss corresponding to the volatilization of materials is measured. Knowing the sample surface area in contact with the moist environment, the oxide volatilization rate k_l is calculated directly from the slope of the straight line representing the weight loss – surface ratio as a function of corrosion time.

Figure 4 shows the linear weight loss recorded for $Y_2Si_2O_7$ at 1200°C and tables 3 and 4 gathered the recession rates deduced from these experimental data (2). These values are compared with the theoretical one and with those of Y_2O_3 and SiO_2.

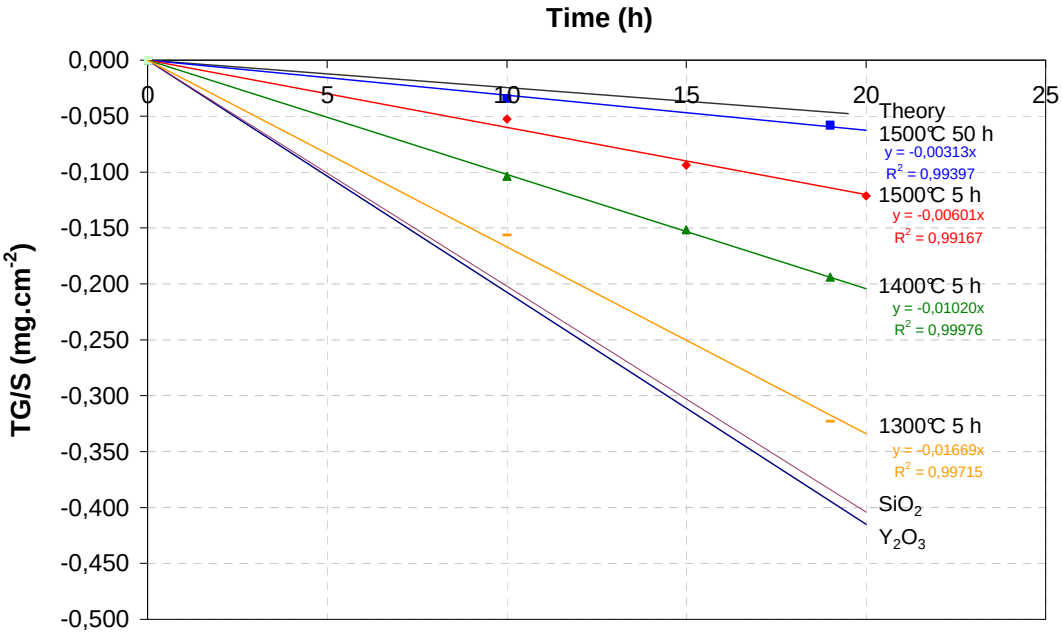


Figure 4. Weight losses of $Y_2Si_2O_7$ during corrosion at 1200°C (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gas} = 5 cm.s^{-1}).

Table 3. Recession rates (k_r in nm.h^{-1}) of Y_2SiO_5 recorded during corrosion at 1200°C, 1300°C and 1400°C (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gas} = 5 cm.s^{-1}).

Sample \ Corrosion		1200°C	1300°C	1400°C
Y_2SiO_5 Reactive sintering	1300°C 5 h	16,1 ± 0,4	58,3 ± 0,5	121 ± 5
	1400°C 5 h	16 ± 2	45,6 ± 0,2	99 ± 5
	1500°C 5 h	16 ± 3	42,2 ± 0,2	90 ± 5
	1500°C 50 h	9,9 ± 0,7	25 ± 1	50 ± 7
Y_2SiO_5 (Gemini2)		4,5	10,1	20,5
Y_2O_3 (Gemini2)		41.2	103.8	230.5
SiO_2 (Gemini2)		87.4	117.2	151.9

Recession rates of Y_2SiO_5 (Table 3) reveal that the crystallization degree or the purity influences the corrosion resistance. Indeed, when the crystallization degree increases or when the purity is improved, recession rates decrease and a higher stability is observed in a moist environment at high temperatures. A reactive sintering at 1500°C during 50 hours allows to have the highest thermochemical stability. This can be explained by the fact that few impurities (not expected phases) are present in these samples. Moreover, whatever the crystallization degree or the purity, the stability is higher in a moist environment than Y_2O_3 or SiO_2. That is why these materials present an interest to be used as environmental barrier coatings.

Table 4. Recession rates (k_r in $nm.h^{-1}$)of $Y_2Si_2O_7$ recorded during corrosion at 1200°C, 1300°C and 1400°C (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gas} = 5 $cm.s^{-1}$).

Sample \ Corrosion		1200°C	1300°C	1400°C
$Y_2Si_2O_7$ Reactive sintering	1300°C 5 h	41 ± 3	113 ± 5	267 ± 15
	1400°C 5 h	25,0 ± 0,5	81 ± 3	199 ± 8
	1500°C 5 h	15 ± 2	55 ± 3	137 ± 10
	1500°C 50 h	7,7 ± 0,3	22,8 ± 0,8	42,6 ± 0,3
$Y_2Si_2O_7$ (Gemini2)		6,0	12,0	21,9
Y_2O_3 (Gemini2)		41.2	103.8	230.5
SiO_2 (Gemini2)		87.4	117.2	151.9

With respect to $Y_2Si_2O_7$ (Table 4), the same features are observed: the recession rates decrease when the temperature of thermal treatment increases. The crystallization or the purity influences the corrosion resistance. Contrary to Y_2SiO_5, $Y_2Si_2O_7$ presents an interest to be used as environmental barrier coatings only when it is well crystallized or when few impurities are present in samples. Actually, a reactive sintering at 1500°C during 5 hours is necessary to get a corrosion resistance at least similar to silica at 1400°C.

Whatever the yttrium silicate, the experimental recession rate of the purest compound (sintered at 1500°C during 50 hours) corresponds to the double of that determined by thermodynamic calculations (by running Gibbs free energy minimization with Gemini2 software). This deviation can be explained by the purity of the samples. They possess impurities like Y_2O_3 or apatite phase ($Y_{4.67}(SiO_4)_3O$), that decreases the corrosion resistance. Moreover, even if the hydroxide partial pressures are doubled with regard to thermodynamic calculations, they remain low (1.10^{-7} atm theoretically versus 2.10^{-7} experimentally). The reliability of the theoretical partial pressures is linked to that of thermodynamic data ($Si(OH)_4$, $Y(OH)_3$ and YOOH). An error of 1 $kJ.mol^{-1}$ on the free enthalpy leads to a deviation of 10 % on partial pressures. Moreover thermodynamics gives information about the equilibrium nature, but does not precise the mechanism of the reaction. An intermediary reaction could be formed because of the partial hydration of the compound. The stability of the compound could be decreased due to a change of the chemical bonds, and a raise of the partial pressures at the equilibrium could be induced.

Thermodynamics allows to give tendencies, which seems to be confirmed by experiments.

Influence of the rare earth on corrosion resistance

Now, corrosion tests were performed on different rare earth silicates (Dy, Er, Yb, Sc) in order to compare their stability with that of yttrium silicates.

For this purpose, pellets were made from powders of SiO_2 and RE_2O_3 (where RE_2O_3 = Dy_2O_3, Er_2O_3 and Yb_2O_3 (Chempur, 99.9 %) and Sc_2O_3 (Neyco, 99.99 %). They were sintered at 1500°C during 50 hours under ambient air, since this condition leads to the best crystallization degree and purity. Pellets were characterized by X-Ray Diffraction. $Sc_2Si_2O_7$, Yb_2SiO_5 and $Yb_2Si_2O_7$ are assumed to be pure. The phase named Sc_2SiO_5 is a mixture of $Sc_2Si_2O_7$, Sc_2O_3 and Sc_2SiO_5. The other compounds have few impurities (in small quantities) like RE_2O_3 or apatite phase.

Corrosion tests were performed on these pellets at 1200°C with a water vapor partial pressure of 50 kPa at atmospheric pressure with a flowing gas velocity of 5 $cm.s^{-1}$. Table 5 gathered recession rates of rare earth silicates at 1200°C, and compared them with those of RE_2O_3 and SiO_2. The recession rates of simple oxides were determined from the partial pressures calculated with Gemini2 software. The Gibbs free energy of rare earth hydroxides is taken from reference[18].

The thermochemical stability of rare earth silicates is considerably enhanced with regard to that of rare earth oxides and silica, with the exception of Sc_2SiO_5, which contains in fact Sc_2O_3, $Sc_2Si_2O_7$ and Sc_2SiO_5. Thus its recession rate is close to that of Sc_2O_3. Moreover, the recession rates of rare earth silicates and oxides seem to vary in the same way. Thus the highest stability of ytterbium silicates is confirmed in a moist environment at high temperatures and these silicates appears to be the best candidates to be used as environmental barrier coatings.

Table 5. Recession rates (k_r in $nm.h^{-1}$) of different rare earth silicates under corrosion at 1200°C (P_{H2O} = 50 kPa, $P_{tot} = P_{atm}$, v_{gas} = 5 $cm.s^{-1}$) (k_r (SiO_2) = 87.4 $nm.h^{-1}$)

k_r à 1200°C ($nm.h^{-1}$)	RE_2O_3	RE_2SiO_5	$RE_2Si_2O_7$
Sc	36.5	24 ± 2	6.8 ± 0.5
Y	41.2	9.9 ± 0.7	7.7 ± 0.3
Dy	32.9	10.2 ± 0.2	5 ± 2
Er	31.5	5.6 ± 0.8	4.0 ± 0.8
Yb	29.2	4.0 ± 0.2	2.9 ± 0.2

CONCLUSIONS

A thermodynamic study allowed to simulate the behaviour of yttrium silicates in a moist environment. The calculations of partial pressures of gaseous species in equilibrium over these materials showed that yttrium silicates are promising candidates for environmental barrier coatings. Moreover, the stability of yttrium silicates was quantified and their recession rates were deduced from the calculated partial pressures. These results were confirmed by experiments carried out between 1200°C and 1400°C on yttrium silicates elaborated by a reactive sintering. It was demonstrated that the crystallization degree or the purity influences the corrosion resistance. A thermal treatment at 1500°C during 50 hours is necessary to have the highest corrosion resistance. The influence of the nature of the rare earth on the corrosion resistance was also studied. The stability of rare earth silicates and rare earth oxides varied in the same way. Ytterbium silicates were the most stable materials in a moist environment at high temperatures.

Future works will be devoted to the corrosion resistance of ytterbium silicates between 1200°C and 1400°C.

ACKOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the French Ministry of Education and Research through a grant given to E. Courcot. The authors are grateful to Caroline Louchet-Pouillerie and Jacques Thébault for fruitful discussions.

REFERENCES

[1] E.J. Opila, Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 625-636 (1999).

[2] E.J. Opila, J. L. Smialek, R.C. Robinson, D.S. Fox, J.S. Jacobson, SiC Recession Caused by SiO_2 Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1826-1834 (1999).

[3] K.N. Lee, Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics, *Surf. Coat. Technol.*, **133-134**, 1-7 (2000).

[4] K.N. Lee, D.S. Fox, J.I. Eldridge, D. Zhu, R.C. Robinson, N. P. Bansal, R. A. Miller, Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1299-1306 (2003).

[5] H.E. Eaton, G.D. Linsey, Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **22**, 2741-2747 (2005).

[6] K.N. Lee, D. S. Fox and N. P. Bansal: J. Europ. Ceram. Soc. Vol. 25 (2005), p.1705.

[7] K.N. Lee, U.S. Patent 6,759,151. (2002).

[8] Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto, Y_2SiO_5 as oxidation resistant coating for C/C composites. Proceedings of ICCM-10, Whistler, Canada. August 1995, p. 767.

[9] Klemm, H., Fritsch, M. and Schenk, B., Corrosion of ceramic materials in hot gas environment, *Ceram. Eng. Sci. Proc*., **25**, 463–468 (2004).

[10] B. Cheynet, P.-Y. Chevalier, E. Fischer, Thermosuite, *Calphad*, **26**, 167-174 (2002).

[11] J.J Liang, A. Navrotsky, T. Ludwig, H.J. Seifert, F. Aldinger, Enthalpy of formation of rare earth silicates Y_2SiO_5 and Yb_2SiO_5 and N-containing silicate $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$. *J. Mat. Res.*, **4**, 1181-1185 (1999).

[12] O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, R. Weiland, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, Phase Equilibria and Thermodynamics in the Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 system. *Zeit. Metallk*. **92**, 1083-1097 (2001).

[13] H. Mao, M. Selleby, O. Fabrichnaya, Thermodynamic reassessment of the $Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2$ and its subsystems. *Comp. Coupl. Phase Diag. Thermochem*., **32,** 399-412 (2008).

[14] D. Djurovic, M. Zinkevich, F. Aldinger, Thermodynamic modeling of the yttrium-oxygen system, *Comp. Coupling Phase Diag. Thermochem*., **31**, 560-566 (2007).

[15] Association Thermodata GEMINI 2 Code. B.P.66, 38402 St. Martin d'Heres Cedex, France.

[16] M.D. Allendorf, T.M Besmann, Thermodynamics Resource (database Sandia National Laboratory), http://public.ca.sandia.gov/HiTempThermo/

[17] E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, How to assess thermodynamic data of gaseous hydroxides from volatilization rates ? *Proceedings of PACRIM8*, Vancouver, Canada, 31 May – 5 June 2009.

[18] E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, Thermochemical stability of rare earth sesquioxides under a moist environment at high temperature. *Proceedings of PACRIM 8*, Vancouver, Canada, 31 May – 5 June 2009.

RESUME :

Les composites à matrice céramique sont utilisés dans les moteurs aéronautiques en raison de leur stabilité à haute température et de leurs propriétés mécaniques. Cependant, quand ils sont soumis à des environnements sévères (haute température, haute pression, environnement oxydant et humide), ils s'oxydent et se dégradent dû à la volatilisation de la silice protectrice formée en surface par oxydation du CMC. Par conséquent, pour augmenter la durée de vie de ces matériaux, il est nécessaire d'appliquer une protection externe contre la corrosion. Ceci constitue l'objectif de ma thèse. La démarche expérimentale a été la suivante : (i) identification des matériaux de revêtement à étudier ; (ii) validation du choix des matériaux par étude de leur stabilité structurale, et de leurs compatibilités chimique et thermomécanique avec le substrat ; (iii) étude de la stabilité des matériaux de revêtement sous atmosphère corrosive et enfin (iv) comportement des revêtements sur composites.

MOTS CLES

Barrière environnementale ; Composite à matrice ceramique ; corrosion ; thermodynamique ; Silicate de terre rare ; Projection plasma

---

PROTECTION OF CERAMIC MATRIX COMPOSITES (CMC) AGAINST CORROSION AT HIGH TEMPERATURES IN AERONAUTIC ENGINES

ABSTRACT

The ceramic matrix composites can be used in aeronautic engines due to their high temperature stability and their mechanical properties. However, under a corrosive environment, an oxidation and then a recession of the CMC occured because of the volatilization of the silica scale formed at the surface of the composite. Consequently, in order to increase the lifetime of such materials, a external protection against corrosion is required. This is the aim of my Ph-D thesis. The experimental approach is the following : (i) identification of the coating materials ; (ii) validation of the selected materials by studying their structural stability and their chemical and thermomechanical compatibilities with the substrate ; (iii) determination of the thermal stability of the materials under a corrosive environment and (iv) behaviour of the coatings onto the CMC.

KEYWORDS

Environmental barrier coatings ; Ceramic matrix composites ; Corrosion ; Thermodynamics ; Rare earth silicate ; Plasma spraying