



HAL
open science

Comportement vis-à-vis de la corrosion à haute température de métaux (Ti, TA6V) revêtus d'aluminiure de titane

Romain Gateau

► **To cite this version:**

Romain Gateau. Comportement vis-à-vis de la corrosion à haute température de métaux (Ti, TA6V) revêtus d'aluminiure de titane. Autre. Université de Bourgogne, 2010. Français. NNT : 2010DI-JOS084 . tel-00689142

HAL Id: tel-00689142

<https://theses.hal.science/tel-00689142>

Submitted on 19 Apr 2012

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.

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

**Interface Réactivité Matériaux
École Doctorale Carnot**

THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

Spécialité : Chimie-Physique

Présentée par

Romain GATEAU

**Comportement vis-à-vis de la corrosion à haute
température de métaux (Ti, TA6V) revêtus d'aluminiure
de titane**

Soutenance prévue le 10 Décembre 2010 devant la commission d'examen

JURY

M. Gilles BERTRAND	Professeur, Université de Bourgogne	Examineur
M. Henri BUSCAIL	Professeur, LVEEM Puy-en-Velay	Rapporteur
M. Christophe RAPIN	Professeur, Université de Nancy I	Rapporteur
M. Jérôme FAVERGEON	Maitre de conférence, UTC	Examineur
M. Sébastien CHEVALIER	Professeur, Université de Bourgogne	Examineur
M. Jean Pierre LARPIN	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur de thèse

***“Le monde entier est un théâtre,
Et tous, hommes et femmes, n'en sont que les acteurs
Et notre vie durant nous jouons plusieurs rôles“***

William SHAKESPEARE

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne LICB (UMR 5209 CNRS) au sein de l'équipe M4OXE (Métallurgie, Microstructure, Mécanique, Modélisation, Oxyde, Electrochimie).

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Gilles BERTRAND pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire ainsi que pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude envers le Professeur Jean Pierre LARPIN, directeur de thèse. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de me guider durant ces 3 années de thèse. Il a su me supporter et m'épauler aussi bien dans le domaine scientifique que lors de nos échanges plus personnels. De plus, j'éprouve une certaine satisfaction à avoir été son dernier thésard dans sa longue carrière de corrosionniste haute température.

Je tiens à remercier également le Professeur Sébastien CHEVALIER pour avoir participé au Jury de cette thèse et qui a eu quelques occasions de me renseigner sur certains aspects de la corrosion haute température.

J'exprime mes sincères remerciements aux Professeurs Henri BUSCAIL et Christophe RAPIN pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie également Jérôme FAVERGEON, Maître de Conférence à l'UTC pour avoir fait partie de ce jury.

La partie expérimentale de ce travail doit beaucoup à l'aide de Madame Nathalie ROUDERGUES, notre technicienne d'équipe, ainsi qu'aux conseils de Madame Elizabeth SCIORA pour la partie sur le soufre.

Au sein du Département Analyse-Instrumentation, je remercie Claudie JOSSE pour les observations au MEB et son enthousiasme, Nicolas GEOFFROY en ce qui concerne la DRX, Olivier HEINTZ pour ses explications et son savoir-faire dans les analyses XPS

Je ne saurais oublier le personnel des ateliers du laboratoire : Emmanuel COUQUEBERG, Stéphane MAITRE, Claude FEBVRE qui, par leurs compétences et leurs conseils, ont contribué à la réalisation matérielle et technique de ce travail, sans oublier notre secrétaire d'équipe Magali CROCHOT qui, grâce à sa gentillesse, sa disponibilité et son agréable présence aux repas du midi (et quelques soirées) a aussi participé à l'aboutissement de cette thèse.

Je souhaiterais finir par remercier grandement tous mes partenaires thésards, mes collègues devenus mes amis qui ont une part importante dans la réussite de cette entreprise. La thèse est avant tout une aventure humaine de 3 ans et ils ont su la mener à son bout grâce à leurs discussions, leurs bonnes humeurs, leurs fous rires...

Un grand merci, tout d'abord, à mes collègues de bureau Harold EVIN et Maria Rosa ARDIGO sans oublier ma petite Céline CHOUX qui m'a encadré en stage de DEA puis lors de ma première année de thèse avant de s'envoler pour de nouvelles aventures. Un grand merci à vous pour vos sourires et votre présence sympathique.

Je garde le meilleur pour la fin en remerciant ceux qui ont fait de ces 3 années, les meilleures de mon cursus universitaire. Un grand merci à mon ami Jonathan SKRZYPSKI, rencontré en DEUG à l'université de Bourgogne avec qui j'ai depuis parcouru un grand chemin et vécu plein de bonnes choses. Merci aussi à mes petits Aurélien "Femto-fouine" PERRON, Julien "Doudou" JOUHANNAUD, Brice "Brisounours" De FONSECA, Caroline "Caro - tu fumes hein s..." MAUPOIX, Christophe "Tof" HARDER, Magali "Mag" QUINET et Virginie "Sacapuce" RICHOUX pour leur soutien et leur amitié ; je vous aime tous. J'en oublie certainement, mais merci aussi à Maud, Bendir, Sophie, Claire, Lionel, Dave, Adrien et Arnaud.

Je souhaite également dire un grand merci à ma famille, qui par son soutien financier mais surtout affectif m'a permis d'en arriver là.

Remerciements

Je souhaite enfin remercier ma douce et tendre compagne Magali qui m'a accompagné sur la fin de cette thèse et qui me supporte au quotidien. Merci à toi, tu es mon plus beau cadeau de thèse.

J'allais m'oublier, mais finalement j'ai été le grand architecte de ce travail donc je me félicite pour l'ensemble de mon parcours.

Introduction.....	1
Chapitre I Revue bibliographique	4
I. Oxydation à haute température : rappels théoriques	4
I.1. Les mécanismes d'oxydation	5
I.2. Les comportements cinétiques à haute température	6
II. Les revêtements intermétalliques.....	9
II.1. Aspects structuraux :	11
II.1.1. Composé Ti_3Al	11
II.1.2. Composé $TiAl$	12
II.1.3. Composé $TiAl_3$	13
II.2. Aspect Thermodynamique : Diagramme de phase du système Ti-Al.....	13
III. Croissance de la couche d'oxyde sur les composés du système Ti-Al.....	16
III.1. Les phases d'alumines.....	16
III.2. Nature de la couche d'oxyde	17
III.2.1. Aspect chimique : oxydation isotherme	18
III.2.2. Aspect mécanique et chimique : oxydation cyclique	22
III.2.3. Aspect mécanique : application d'une barrière thermique	23
III.3. Effets des éléments d'addition sur l'oxydation des aluminures de titane	24
III.3.1. Aspect chimique : oxydation isotherme	24
III.3.2. Aspect mécanique et chimique : cas de l'oxydation cyclique	25
III.4. Evolution des phases au sein du dépôt d'aluminium de titane.....	25
III.5. Formation de cavités interfaciales	26
III.6. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation d'aluminures à haute température.....	27
III.6.1. Influence sur la nature des phases formées	27
III.6.1.1. Stabilisateur des alumines de transition.....	27
III.6.1.2. Formation d'oxydes non protecteurs	27
III.6.2. Influence sur l'interface oxyde/substrat	28
III.6.3. Influence du rapport H_2O/O_2	29
III.7. Influence de la vapeur de soufre sur l'oxydation d'aluminures de titane à haute température.....	31
Chapitre II. Techniques expérimentales	38
I. Matériaux bruts	38
II. La technique de cémentation en caisse	38
III. Test d'oxydation à haute température.....	39
III.1. Oxydation sous air	39
III.2. Oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau	39
III.3. Thermobalance sous flux de soufre vapeur	42
III.4. Vieillessement sous vapeur de soufre.....	47
IV. Caractérisation des produits de corrosion.....	49
IV.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
IV.2. Diffraction des rayons X (DRX)	50
Chapitre III. Réalisation des revêtements $TiAl_x$	53
I. Réalisation des revêtements d'aluminures par cémentation en caisse	53
II. Réalisation des revêtements d'aluminures sur le titane pur	55
II.1. Revêtement $TiAl$	55
II.2. Revêtement $TiAl_2$	56
II.3. Revêtement $TiAl_3$	57
II.4. Conclusion	59
III. Réalisation de revêtements d'aluminures sur l'alliage TA6V	61

III.1. Revêtement TiAl.....	61
III.2. Revêtement TiAl ₃	62
III.3. Conclusion.....	63
Chapitre IV A) Comportement à haute température du titane revêtu sous air	65
I. Oxydations isothermes sous air de laboratoire entre 700°C et 900°C des échantillons de titane revêtus	65
I.1. Revêtement de TiAl.....	65
I.2. Revêtement de TiAl ₂	74
I.3. Revêtement de TiAl ₃	83
I.4. Oxydation isotherme de longue durée sous air de Ti revêtu TiAl ₃	94
Chapitre IV B) Comportement du TA6V revêtu sous air.....	103
I. Oxydations isothermes sous air de laboratoire entre 700°C et 900°C des échantillons de TA6V revêtus par différents aluminures	103
I.1. Revêtement de TiAl.....	103
I.2. Revêtement de TiAl ₃	112
I.3. Revêtement de TiAl ₃ (longue durée).....	119
Chapitre V.....	123
Influence de la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante.....	123
I. Oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau entre 700°C et 900°C des échantillons de titane revêtus d'aluminures.....	123
I.1. Revêtement de TiAl.....	123
I.2. Revêtement de TiAl ₂	128
I.3. Revêtement de TiAl ₃	134
II. Oxydations sous air enrichi en vapeur d'eau entre 700°C et 900°C des alliages TA6V revêtus.....	141
II.1. Revêtement de TiAl	141
II.2. Revêtement de TiAl ₃	146
Chapitre VI.....	153
Sulfuration isotherme du titane revêtu TiAl _x (x=1, 2, 3) par la vapeur de soufre	153
I. Caractérisations des produits de corrosion d'échantillons sous vapeur de soufre en conditions statiques	153
I.1. Titane revêtu TiAl	155
I.2. Titane revêtu TiAl ₃	158
Chapitre VII. Voie d'amélioration des revêtements.....	161
I. Traitement de cémentation de plus longue durée.....	161
II. Co-déposition : Cas de la poudre bimétallique Cr(15Al).....	162
III. Co-déposition : Cas de la poudre bimétallique Si(88Al).....	164
Conclusion générale	167

Introduction

Les aubes de turbines employées dans les moteurs en aéronautique sont exposées à des températures très élevées pouvant atteindre plus de 1000°C dans les parties les plus chaudes, les constructeurs cherchant en permanence à augmenter la température des gaz de combustion afin d'améliorer la performance des moteurs. Ainsi, de nombreux développements sur les matériaux, et plus particulièrement sur les superalliages à base nickel, ont été menés durant ces dernières années. Malgré les progrès réalisés, la température limite d'utilisation des superalliages à base nickel est d'environ 1100°C. Pour protéger ces matériaux, l'application d'un revêtement protecteur est donc nécessaire.

Les revêtements protecteurs employés dans le domaine aéronautique sont des systèmes appelés "barrières thermiques". Ils sont composés d'une couche externe matérialisée par une céramique, souvent à base de zircone stabilisée par de l'yttrine ($Y_2O_3-ZrO_2$) qui constitue la barrière thermique et d'une couche interne, dite de liaison, composée par un aluminure de nickel. La partie céramique, perméable à l'oxygène, permet d'abaisser la température au niveau du superalliage de 100°C à 200°C par rapport à la température d'exposition. La couche de liaison a un double rôle : elle permet de réduire les contraintes dues aux différences de coefficients de dilation thermique entre le superalliage et la partie céramique, et elle assure la protection contre l'oxydation en permettant la formation d'une couche d'alumine. La principale cause de dégradation des systèmes à barrières thermiques provient du décollement de la partie céramique intervenant au niveau de l'interface avec la couche de liaison. Ce phénomène est souvent associé au décollement de la couche d'alumine.

Outre les problèmes directement liés au décollement de cette barrière thermique, c'est la nature du matériau composant les aubes de turbine et celle du revêtement d'aluminure qui préoccupent les industriels. Dans l'optique d'un allègement du système moteur afin de réduire les coûts de transport, les recherches actuelles s'orientent vers le remplacement des superalliages à base nickel par des alliages de titane et d'aluminium. En effet, ces matériaux ont l'avantage d'être moins denses que les alliages de nickel et peuvent être utilisés à haute température. Ils sont souvent composés d'un alliage γ -TiAl sur lequel un revêtement d'aluminure est réalisé pour constituer un réservoir d'aluminium susceptible de former une couche d'alumine protectrice.

L'étude présentée dans ce manuscrit a été consacrée au comportement à haute température (700°C, 800°C et 900°C) de systèmes substrat / revêtement d'aluminium de titane. Deux types de substrat ont été revêtus, du titane pur et un alliage commercial TA6V. Les revêtements d'aluminium de titane ont été réalisés par le processus de cémentation en caisse. Cette étude représente des travaux préliminaires qui ne présentent pas d'application industrielle immédiate, mais qui utilisent des matériaux de base usuels comme le titane. Ce choix s'inscrit notamment dans la continuité de précédents travaux réalisés au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (LICB), menés sur l'étude du comportement des métaux purs vis-à-vis de la corrosion à haute température. Le but est ici de voir le comportement du substrat revêtu et non du substrat seul. La réalisation de revêtements d'aluminium de titane par le procédé de cémentation en caisse fait suite aux travaux menés par Christelle Houngrinou, qui portait sur la réactivité à haute température de matériaux métalliques aluminisés par cémentation en caisse, et de Céline Choux qui portait sur le comportement à haute température de revêtements d'aluminium de nickel.

Le premier objectif de ce travail a été de réaliser des revêtements d'aluminium de titane sur les substrats utilisés, en modifiant la composition du ciment utilisé pour la cémentation en caisse, et de les caractériser.

L'objectif suivant a été d'étudier le comportement de ces revêtements dans différents environnements gazeux dont des atmosphères complexes : l'air enrichi en vapeur d'eau et la vapeur de soufre. En effet, peu d'études ont été référencées dans la littérature sur le comportement des aluminium de titane en présence de vapeur d'eau ou de soufre. Or dans les conditions normales d'utilisation de ce type de matériau, la vapeur d'eau et de soufre jouent un rôle et sont des agents plus agressifs que l'air seul. L'objectif s'est traduit par l'élaboration de montages permettant la réalisation des vieillissements sous vapeur de soufre, S₂, et sous air enrichi en vapeur d'eau, qui ont été utilisés pour essayer d'identifier le rôle des espèces agressives sur les revêtements formés. Les revêtements réalisés dans cette étude ont été oxydés sous air sec, sous air enrichis en vapeur d'eau et en présence de soufre.

Le manuscrit débute par une synthèse bibliographique des études portant sur le comportement à haute température des revêtements d'aluminiures de titane. Le second chapitre présente les différents moyens techniques et expérimentaux permettant la réalisation des revêtements d'aluminiures de titane, des tests de corrosion et leurs caractérisations. Les revêtements réalisés sont caractérisés dans le chapitre III. Les résultats des tests de corrosion sont exposés dans les chapitres IV pour le comportement sous air sec, chapitre V pour le comportement sous air enrichi en vapeur d'eau et dans le chapitre VI pour le comportement en présence de vapeur de soufre. Le dernier chapitre (Chapitre VII) traite des voies d'amélioration dans le processus de réalisation des revêtements d'aluminiures de titane. Enfin, une conclusion générale fait la synthèse des résultats et donne les perspectives de ce travail.

Chapitre I

Revue bibliographique

Une revue bibliographique sur le comportement vis à vis de l'oxydation à haute température des intermétalliques Ti-Al est exposée dans ce chapitre. Après quelques rappels théoriques sur les mécanismes d'oxydation et les cinétiques de croissance des couches d'oxyde, une attention particulière sera portée sur les facteurs et les mécanismes de dégradation des systèmes couche d'oxyde/aluminiure de titane (alliage ou dépôt). Les effets d'éléments d'addition seront également abordés. Une dernière partie traitera de l'influence de la vapeur d'eau et de la présence de soufre dans l'environnement gazeux, sur le comportement de substrats métalliques revêtus d'aluminiures de titane.

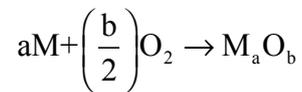
I. Oxydation à haute température : rappels théoriques

Lorsque les matériaux sont soumis à des températures élevées (supérieures à 500°C), ils sont détériorés par l'environnement gazeux extérieur. Ils sont exposés à des atmosphères plus ou moins complexes composées des gaz contenus dans l'air : N₂, O₂, CO₂ et H₂O, mais également des gaz tels que S₂, SO₂, ... résidus de combustion des carburants (moteurs, réacteurs) ou résidus de sels fondus tel que NaCl (incinérateurs) qui entraînent leur dégradation : c'est la "*corrosion sèche*" ou la "*hot corrosion*" dans le cadre des incinérateurs de déchets ménagers.

L'objet des études présentées dans ce mémoire, est focalisé sur les effets de l'oxygène, de la vapeur d'eau et du soufre gazeux sous différentes formes sur des dépôts d'aluminiures de titane réalisés par un traitement de cémentation en caisse sur différents substrats métalliques. L'intérêt sera porté plus particulièrement sur les caractéristiques des produits de corrosion formés et sur les mécanismes d'oxydation et de dégradation à haute température de ces systèmes complexes.

I.1. Les mécanismes d'oxydation

Lors de l'oxydation à hautes températures, la formation de la couche d'oxyde sur un métal (ou un alliage métallique) repose sur la réaction suivante [1]:

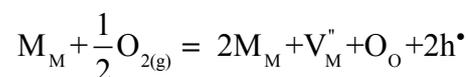


avec : M l'atome métallique

M_aO_b l'oxyde correspondant

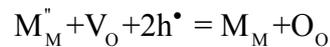
Les molécules de dioxygène se lient au métal par adsorption, en se dissociant. Les atomes d'oxygène réagissent avec le métal pour former des germes d'oxyde qui croissent latéralement jusqu'à la formation d'un film compact et adhérent, qui s'épaissit dans le temps grâce aux processus de diffusion d'espèces ioniques à travers le film d'oxyde protecteur [1]. Les espèces concernées par la croissance de la couche d'oxyde sont des cations métalliques et des anions oxydes, et l'oxyde est considéré comme un composé ionique M^{n+}/O^{2-} . La croissance de la couche d'oxyde peut se produire, selon les vitesses de diffusion des espèces impliquées, soit à l'interface métal/oxyde, soit à l'interface oxyde/gaz ou soit au cœur de la couche d'oxyde elle-même.

Si l'oxyde formé constitue un solide de WAGNER [2] [3] à lacunes cationiques (par exemple : $Fe_{1-x}O$), la réaction s'écrit, selon le symbolisme de KRÖGER et VINK, de la façon suivante :



Les nouvelles briques d'oxyde sont produites à l'interface externe (oxyde/gaz) de la couche d'oxyde. Les défauts cristallins et les défauts électroniques diffusent en sens contraire au sein de la couche. En particulier, les lacunes cationiques migrent vers l'interface interne (métal/oxyde). Elles peuvent coalescer pour donner des pores qui fragilisent l'adhérence couche/substrat métallique.

Si l'oxyde formé constitue un solide de WAGNER à lacunes anioniques (par exemple TiO_{2-x}), la réaction s'écrit selon le symbolisme de KRÖGER et VINK :



Les nouvelles briques d'oxyde sont produites à l'interface interne (oxyde/métal) de la couche d'oxyde. Dans ce cas, la couche d'oxyde est généralement assez adhérente au substrat mais elle est en compression et le métal est en tension. Ce qui génère à l'interface métal/oxyde de fortes contraintes mécaniques qui, quelquefois, se relâchent par l'apparition d'un phénomène d'écaillage, remettant le métal à nu.

Le dernier cas résulte de la combinaison des deux types de mécanismes décrits précédemment, ce qui entraîne la formation de l'oxyde au milieu de la couche d'oxyde. Ceci se traduit souvent par la formation d'une couche circonvoluée à la surface du substrat.

I.2. Les comportements cinétiques à haute température

L'étude de la cinétique d'oxydation est importante car elle renseigne sur le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde. Elle diffère selon que la couche d'oxyde est poreuse ou compacte [4]. Dans le cas des couches d'oxyde poreuses, c'est le dioxygène qui diffuse très rapidement au sein de la couche et la vitesse de la réaction chimique à l'interface métal/couche est déterminante. Dans le cas des couches d'oxyde compactes, les phénomènes lents de diffusion ionique à travers la couche d'oxyde sont les facteurs limitant la vitesse de croissance de la couche. La seule connaissance de la cinétique de la réaction ne permet cependant pas d'établir un mécanisme précis. Elle doit être couplée avec d'autres types d'analyses. Les principaux comportements cinétiques sont répertoriés dans la Figure I.1.

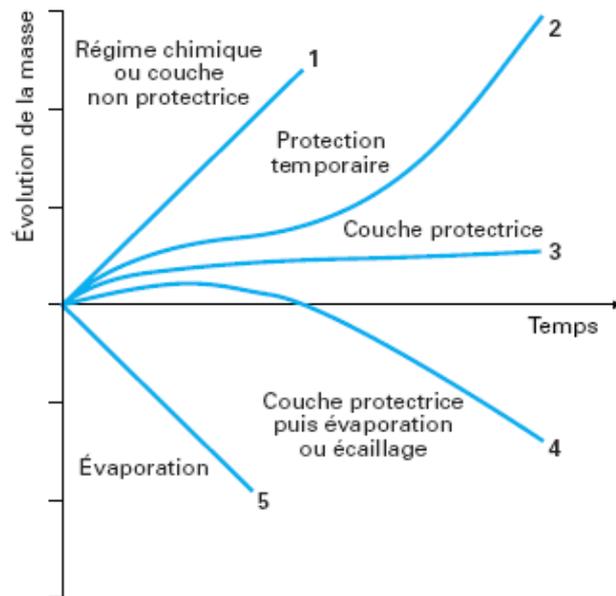


Figure I.1 : Diverses cinétiques de corrosion à hautes températures [5]

Les régimes cinétiques les plus fréquemment rencontrés sont : logarithmique, parabolique et linéaire [6], chacun traduisant différents mécanismes de réaction d'oxydation. A haute température, les comportements parabolique et linéaire sont souvent observés tandis que le comportement logarithmique l'est plutôt lors d'oxydations réalisées à des températures plus faibles, inférieures à 300-400°C [1]. Les deux cas limites des régimes parabolique et linéaire sont décrits dans la suite, pour des échantillons de symétrie plane [7].

Le régime linéaire correspond à la croissance d'une couche d'oxyde poreuse ou non couvrante, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion des espèces réactives (O_2 , H_2O ,...) sous forme gazeuse. Dans ce cas, c'est la réaction chimique d'oxydation qui se produit à l'interface métal/oxyde qui est l'étape limitante du processus global. La relation entre la prise de masse de l'échantillon en fonction du temps d'exposition est :

$$\left(\frac{\Delta m}{S} \right) = k_1 \times t$$

Avec : Δm : prise de masse de l'échantillon en g

S : surface de l'échantillon en cm^2 (supposée constante pendant le temps d'exposition)

t : temps d'exposition en s

k_1 : constante de vitesse linéaire en $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$

Le régime parabolique correspond à la croissance d'une couche d'oxyde dense pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion ionique dans l'état solide. Dans ce cas, la diffusion des espèces dans la couche qui s'épaissit durant le temps d'oxydation est l'étape limitante et la relation entre la prise de masse et la durée d'oxydation devient :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \times t$$

avec k_p : constante de vitesse parabolique en $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans la pratique, les constantes de vitesse définies précédemment sont déterminées à partir de l'analyse des courbes $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(t)$. Dans le cas du régime parabolique, PIERAGGI [8] a montré que la pente de la courbe $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t})$ donnait une meilleure précision que celle de la courbe $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t)$ pour déterminer la constante de vitesse parabolique, k_p , après les stades initiaux de formation de la couche de diffusion.

Les réactions d'oxydation suivent souvent une combinaison de ces lois cinétiques et de nombreuses déviations ont été observées par rapport à ces comportements "idéaux". L'utilisation d'une loi complète est alors plus appropriée [9]:

$$t = \text{cste} + \left(\frac{1}{k_1}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{S}\right) + \left(\frac{1}{k_p}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2$$

Dans ce cas, la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par un phénomène mixte :

- la réaction chimique, importante pendant les premiers stades de croissance, décrite par le terme linéaire en $(1/k_1)$ qui traduit la formation du film protecteur d'oxyde ;

- un phénomène de diffusion (terme parabolique) est représenté par le terme en $(1/k_p)$ qui traduit la croissance de la couche protectrice d'oxyde.

II. Les revêtements intermétalliques

Pour faire face aux conditions sévères d'utilisation, de nombreux matériaux ou procédés de fabrication sont mis en œuvre pour obtenir les propriétés physico-chimiques nécessaires à une application donnée [10]. Dans le domaine aéronautique, les alliages (ou superalliages) à base nickel sont largement employés pour la fabrication des aubes de turbines de réacteur car ils présentent de bonnes propriétés mécaniques à haute température (résistance à la rupture en fluage ou fatigue). Les alliages de titane présentent de nombreux avantages (bonnes propriétés mécaniques et faible densité) pour remplacer éventuellement les superalliages base nickel employés actuellement.

Les composés intermétalliques de la famille des alliages Ti-Al tels γ -TiAl, Ti_3Al , et $TiAl_3$ sont très étudiés pour leurs propriétés de tenue à la corrosion à haute température en vue d'une utilisation dans les domaines de l'aérospatial ou de l'automobile. En effet, l'intérêt majeur de ces composés, outre leur faible densité ($3,76-4,5 \text{ g.cm}^{-3}$), réside en leur tenue à l'oxydation à haute température ($700-800^\circ\text{C}$ en fonctionnement). Le principal inconvénient est la grande solubilité de l'oxygène et l'impossibilité de former un film passivant d'alumine pour des teneurs en aluminium inférieures à 60 at. % aux températures supérieures à 800°C . Il est donc nécessaire de leur appliquer un revêtement qui permettra de former une couche protectrice et stable lorsqu'ils seront exposés aux atmosphères agressives. Des revêtements enrichis en aluminium sont déposés préalablement. Ils sont souvent constitués d'alliage de titane.

Les composés intermétalliques résultent d'une combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques. La composition stœchiométrique correspond toujours à des rapports de concentrations atomiques simples (50/50, 67/33) en raison de l'agencement cristallographique ordonné des atomes. L'organisation des atomes sous forme d'édifice périodique conduit à un réseau cristallin qui peut être différent de celui des éléments d'origine. Toutefois, la structure cristallographique de tels composés n'est pas corrélée à la proportion respective des espèces atomiques constituantes.

Dans le diagramme d'équilibre correspondant, les composés intermétalliques (phases ordonnées) présentent un domaine d'existence plus ou moins large. Ils peuvent être des composés de ligne, c'est-à-dire que leur domaine d'existence est pratiquement limité à leur composition stoechiométrique, mais ils peuvent aussi présenter un domaine relativement large. Dans ce cas, ils se définissent alors comme des alliages de structure cristallographique ordonnée. Ils peuvent également comporter des éléments d'addition en solution solide comme dans le cas des alliages métalliques.

Ils ont en commun certaines spécificités qui en font leur renommée :

- un haut point de fusion généré par les fortes liaisons covalentes et métalliques entre atomes d'espèces différentes ;

- une température de transition fragile-ductile qui offre la possibilité de mettre en forme ces matériaux à une température élevée et qui assure le niveau de déformabilité suffisant pour des applications à haute température ;

- une anomalie de comportement de la limite d'élasticité en fonction de la température, particulièrement saillante pour les échantillons monocristallins et qui diffère notablement selon l'axe cristallographique de la sollicitation ;

- une forte résistance à la recristallisation due à la rétention de la migration des joints de grains par le réseau ordonné.

Sous leur forme monocristalline, les composés intermétalliques se déforment plastiquement à la température ambiante, bien que leur réponse à une sollicitation mécanique diffère selon l'orientation cristallographique. En revanche, les composés intermétalliques polycristallins sont de nature fragile.

La famille des aluminures de titane comprend trois principaux composés intermétalliques que nous présenterons d'abord d'un point de vue structural puis d'un point de vue thermodynamique.

II.1. Aspects structuraux :

II.1.1. *Composé Ti_3Al*

Il est dénommé phase α_2 . Sa structure est hexagonale compacte DO_{19} . Elle dérive d'une structure désordonnée notée α . Elle correspond à une alternance de plans prismatiques de titane pur et d'aluminiure de titane $TiAl$ (Figure I.2).

Son domaine d'existence est compris entre 22 et 39 at.% Al et les paramètres de maille varient de 0,5783 à 0,5640 pour a_{α_2} et de 0,4760 à 0,4619 pour c_{α_2} .

Les paramètres de α désordonné sont : $a = 0,295$ nm, $c = 0,467$ nm. Le rapport c/a pour les paramètres de α désordonné donne le rapport attendu, proche de 1,63 d'une structure hexagonale compacte.

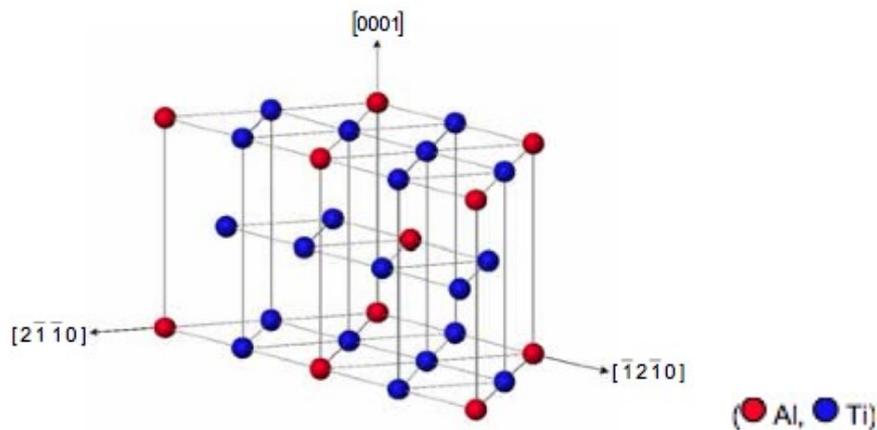


Figure I.2 : Structure cristallographique de Ti_3Al (d'après O. Berteaux [11])

II.1.2. Composé TiAl

Il est dénommé phase γ . Sa structure est quadratique à face centrée $L1_0$. Elle peut être décrite comme un empilement le long de l'axe c de plans carrés de titane et d'aluminium en alternance (Figure I.3).

Son domaine d'existence est situé entre 48 at.% et 69,5 at.% d'aluminium. Ses paramètres de maille varient de 0,4015 à 0,3957 pour a_γ et de 0,4062 à 0,4097 pour c_γ .

Cependant, étant donné son rapport c/a proche de 1 (1,02), la structure de la phase γ est souvent assimilée à une structure cubique à face centrée.

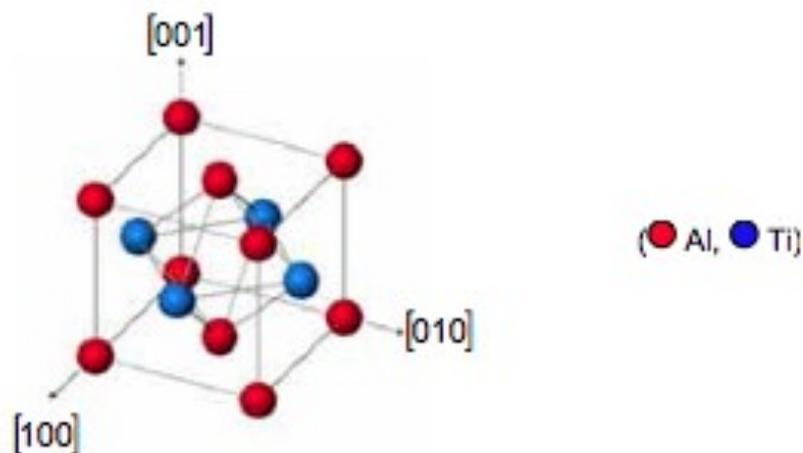


Figure I.3 : Structure cristallographique de TiAl [11]

II.1.3. Composé $TiAl_3$

Sa structure est quadratique centrée DO_{22} . Elle est décrite par la superposition de deux cubes de structure LI_2 avec un plan d'accrolement dont la composition est inversée par rapport aux autres plans (001) (Cf. figure I.4). Son rapport de quadraticité $c/2a$ est égal à 1,12.

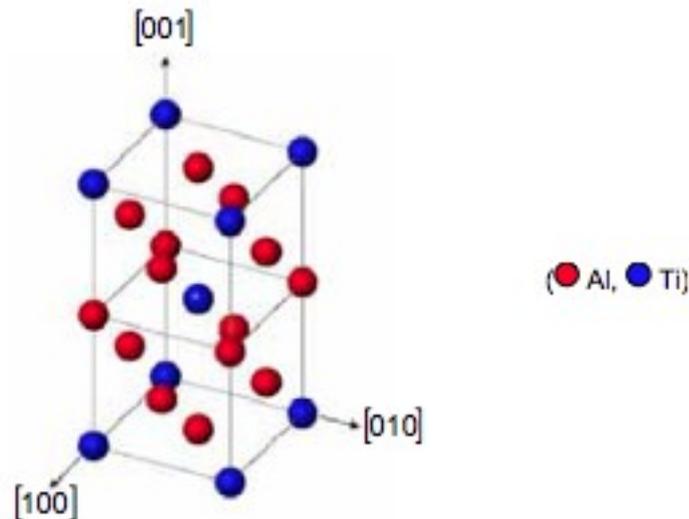


Figure I. 4 : Structure cristallographique de $TiAl_3$ [11]

II.2. Aspect Thermodynamique : Diagramme de phase du système Ti-Al

L'alliage du titane avec l'aluminium en proportions sensiblement équivalentes mène donc à une famille de matériaux basés sur le composé intermétallique γ -TiAl, intéressant pour résister à la corrosion. Les alliages qui semblent actuellement avoir le meilleur avenir sont les alliages biphasés $\alpha_2 + \gamma$ composés de la phase ordonnée γ -TiAl de structure LI_0 et de la phase hexagonale compacte (HCP) α_2 type Ti_3Al de structure ordonnée DO_{19} . La phase α_2 (Ti_3Al) est présente pour des températures inférieures à $1200^\circ C$. La phase γ contenant 50 at. % d'aluminium est présente jusqu'à $1456^\circ C$ [12](Fig.2). La phase majoritaire rencontrée est la phase γ -TiAl, la phase minoritaire étant la phase α_2 . La formation de ces alliages à base γ -TiAl passe généralement par la solidification de la phase β (β -Ti existant dans le domaine de température $882-1670^\circ C$) à travers la phase α (α -Ti existant dans le domaine de température $1120-1491^\circ C$).

Les réactions de transformation ayant lieu ensuite, à savoir $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ et $\gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, conduisent alors à une structure comportant deux phases. La structure cristalline de l'alliage à base de γ -TiAl couramment observée est une structure lamellaire polycristalline contenant les deux phases γ et α_2 et présentant de bonnes propriétés mécaniques à haute température malgré une faible contrainte à la rupture et une ductilité moindre à température ambiante [13]. Il faut noter que la phase TiAl_3 est un composé défini qui rend son élaboration délicate.

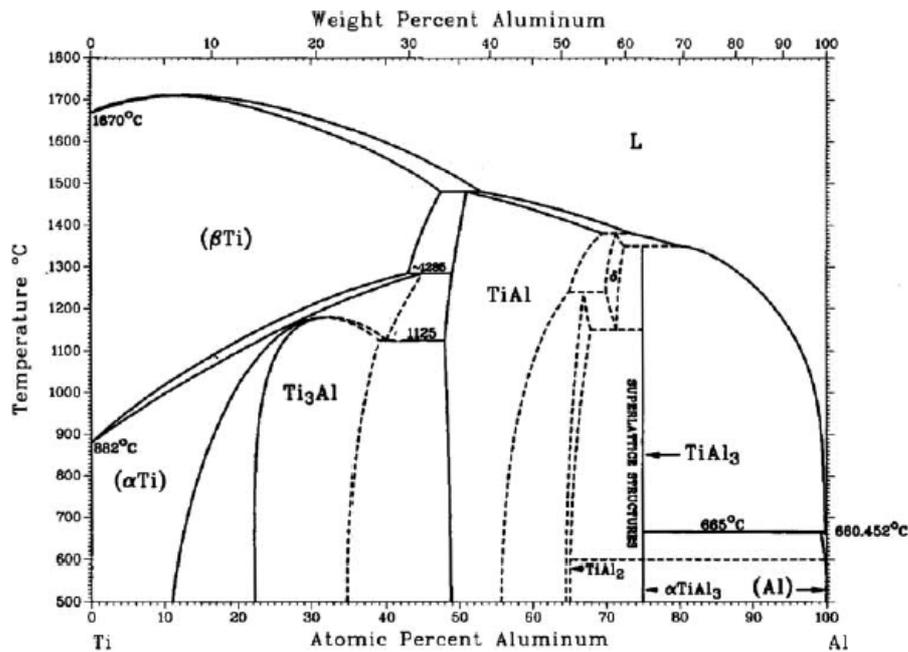


Figure I. 5 : Diagramme de phase du système Ti-Al (d'après J.L. Murray [14])

L'utilisation d'un revêtement métallique capable de former une couche protectrice dès les premiers instants de l'oxydation se révèle être une solution intéressante. De nombreux systèmes comme le système Ni-Al, présentant des similitudes avec le système Ti-Al, forment de l'alumine comme barrière de diffusion à l'oxygène. Dans ce but, on applique une couche à forte teneur en aluminium afin de former la couche protectrice désirée. Celle-ci doit être très adhérente, présenter des coefficients de dilatation proches de l'alliage de base et présenter des coefficients de diffusion faibles pour jouer le rôle de barrière d'oxydation.

De tels systèmes présentent l'avantage d'offrir un "réservoir" de matière permettant la régénération de la couche protectrice en cas d'endommagement. Ces revêtements remplissent

le rôle de barrière de diffusion chimique et offrent un potentiel de résistance à l'oxydation assez significatif.

A haute température, l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est un oxyde thermodynamiquement stable qui est un bon candidat pour faire office de barrière chimique. Les dépôts d'aluminium de titane présentent un intérêt tout particulier puisqu'ils augmentent la résistance à la corrosion du substrat en faisant office de "réservoir" d'aluminium indispensable à la formation d'une couche d'alumine. On distingue deux principaux types de revêtements selon le mode de dépôt [15] : les dépôts obtenus par diffusion, réalisés par dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) et les dépôts dits de recouvrement, réalisés par projection plasma ou par évaporation sous l'effet d'un faisceau d'électrons ou encore à partir de barbotine (slurring, screen printing). Ces techniques permettent de former des aluminures à la surface du substrat.

Dans certains cas pratiques où intervient en service un échauffement suivi d'un refroidissement rapide, il est nécessaire d'associer à cette barrière chimique une barrière de diffusion thermique (TBC pour Thermal Barrier Coating) afin de permettre à la barrière chimique de garder son intégrité physique pendant les cycles d'utilisation. Souvent, le dépôt d'intermétallique sert aussi d'accroche à la barrière thermique (TBC).

Le système, composé d'une barrière thermique et d'une couche de liaison, est un type de revêtement notamment appliqué sur les superalliages dans le domaine aéronautique. Un exemple de ce type de structure est représenté sur la Figure I. 6.

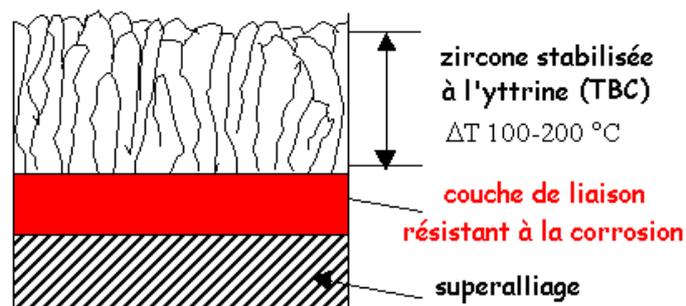


Figure I. 6 : Structure d'un système classique utilisé dans le domaine aéronautique

Dans ce mémoire, nous porterons notre intérêt sur l'étude du comportement à haute température d'un système couche de liaison/métal. Les apports superficiels d'aluminium sont réalisés par cémentation en caisse. Cette technique permet de réaliser des intermétalliques du système Ti-Al selon deux modes : *basse activité et haute activité* dépendant des conditions dans lesquelles la cémentation est réalisée (composition du ciment, température...).

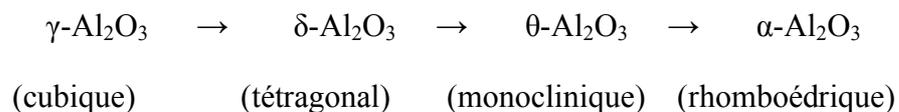
Plus de détails sur le principe de cette technique ainsi que les caractéristiques des dépôts sont disponibles dans la littérature [1] [16] [17] [18] [19] [20]. Une description précise du processus d'aluminisation en caisse que nous avons mis en œuvre sera développée dans le chapitre III.

III. Croissance de la couche d'oxyde sur les composés du système Ti-Al

III.1. Les phases d'alumines

L'alumine est un oxyde qui se présente avec différentes structures: les *alumines de transition* dont les plus courantes sont γ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ et δ -Al₂O₃ et la *phase stable*, α -Al₂O₃ [1]. Celle-ci forme une couche stable, homogène et dense assurant une bonne protection du métal sous-jacent.

La séquence de transformation entre ces différentes alumines est la suivante [14], [15]:



Dans la littérature, de nombreux auteurs utilisent le terme “*métastable*“ pour évoquer les alumines de transition. Cependant, les phases dites métastables peuvent être thermodynamiquement stabilisées sous l’effet de l’énergie libre de surface [21]. Ainsi, dans le cas de α et γ -Fe₂O₃ de structure similaire à celle de Al₂O₃, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ est une réaction thermodynamiquement impossible dans ce sens. Elle a cependant été observée en diminuant la taille des cristallites [22]. Nous parlerons donc d’alumines de transition plutôt que d’alumines métastables.

Les revêtements intermétalliques réalisés dans le domaine aéronautique sont exposés à des températures comprises entre 900°C et 1000°C. Dans cette gamme de température, la transformation $\theta \rightarrow \alpha$ est une étape inévitable lors de la croissance de la couche d’alumine. En effet, l’observation de l’évolution morphologique des couches couplées à des analyses de phases, a prouvé qu’une transformation θ (ou plus généralement alumine de transition) $\rightarrow \alpha$ se produisait toujours dans les conditions de service [23] [24].

III.2. Nature de la couche d’oxyde

La détérioration de la couche d’oxyde et du revêtement intermétallique se manifeste par différents aspects. La couche d’oxyde est endommagée par l’apparition de fissures, par écaillage et par la croissance de cavités à l’interface métal/oxyde. Différents facteurs sont responsables de la dégradation du système couche de liaison/couche d’oxyde. Ils sont exposés dans ce paragraphe.

A cause de ses caractéristiques mécaniques aux hautes températures (800°C et plus) ainsi qu’à sa faible densité, la phase intermétallique γ -TiAl se révèle être un excellent choix de matériau pour un usage dans l’aérospatiale. Beaucoup d’études ont été réalisées sur la résistance à l’oxydation de ce type de matériau. L’étude du comportement vis-à-vis de l’oxydation sous air de γ -TiAl, révèle deux causes majeures de dégradation.

La première est qu’il se forme toujours à la surface de l’alliage une couche mixte TiO₂/Al₂O₃. Ceci est conforme aux données thermodynamiques qui ne montrent pas de différence importante d’énergie libre de formation entre les deux oxydes [25] dans ce domaine de température.

Ainsi, l'étude de l'oxydation de γ -TiAl sous un vide partiel d'oxygène de 5.10^{-3} mbar pour des températures comprises entre 600°C et 1300°C, menée par MENCER et al. [26], a révélé la formation dans tous les cas, d'une couche d'oxyde composée d'alumine et de rutile. En accord avec les prédictions théoriques du diagramme de stabilité du système Al-Ti-O, un précipité d'oxyde mixte Al_2TiO_5 se forme entre 1100°C et 1300°C, car ce composé est thermodynamiquement stable au-delà de 1010°C [27]. Cependant, en dessous de 750°C, l'oxydation préférentielle de l'aluminium conduit à la formation d'une couche d'alumine Al_2O_3 avec très peu, voir pas d'inclusions de TiO_2 . En revanche, au dessus de 800°C, la tendance est inversée et la couche est majoritairement constituée de TiO_2 n'offrant pas une protection suffisante contre l'oxydation ultérieure. Au dessus de 900°C, la compétition entre les différents oxydes comme Al_2O_3 , TiO_2 , TiO et Ti_2O_3 , qui peuvent se former, est gouvernée par l'approvisionnement et la profondeur de pénétration de l'oxygène ainsi que par le gain d'énergie libre de Gibbs des réactions d'oxydation [28].

La seconde cause est la dissolution de l'oxygène dans l'alliage. Bien que la diffusion d'oxygène soit cinq fois inférieure dans γ -TiAl que dans le titane pur, il est nécessaire de créer une couche superficielle agissant comme barrière de diffusion pour l'oxygène. En effet, au-delà de 800°C, la couche de TiO_2 s'écaille en laissant l'alliage sous-jacent nu.

La formation d'une couche d'alumine stable et imperméable à l'oxygène limite l'apport d'oxygène vers la matrice et par suite, la croissance de TiO_2 .

III.2.1. Aspect chimique : oxydation isotherme

La plupart des études réalisées sur le comportement vis-à-vis de l'oxydation à haute température de ces systèmes sont des tests d'oxydation sous air des alliages à base de γ -TiAl. Il en ressort qu'il se forme généralement une couche protectrice de Al_2O_3 en surface contenant parfois des inclusions de TiO_2 , des nitrures du type TiN et même des composés du système Ti-Al-N [29]. Les tests effectués par MCKEE et al. [30] [31] sur le comportement à l'oxydation des alliages γ -TiAl dopés avec du niobium ou du chrome puis aluminisés ont montré qu'en maintenant une concentration constante de 48 at.% d'aluminium dans l'alliage, il se forme une couche d'alumine protectrice en surface, ce qui est en accord avec la thermodynamique.

Des expériences menées par W. ZHOU [32] portant sur le comportement à l'oxydation à 923K (650°C) d'un alliage de titane et d'aluminium (le TA6V : Ti-6Al-4V) aluminisé par "pack cementation" avec de l'alumine en tant qu'agent inerte du ciment, ont permis de montrer la formation en surface d'une couche d'alumine de transition θ -Al₂O₃. Selon cet auteur, la formation de celle-ci serait due au fait que la phase enrichie en aluminium qui se forme en surface du substrat lors de l'aluminisation serait TiAl₃. C'est cette phase qui serait à l'origine de la croissance d'une couche de θ -Al₂O₃. En utilisant l'yttrine Y₂O₃ à la place de l'alumine dans le ciment, la phase enrichie en aluminium se formant durant l'aluminisation serait TiAl. Lors de l'oxydation de ce type d'échantillons, W. ZHOU a mis en évidence la formation d'une couche d'alumine stable α -Al₂O₃. L'effet de Y₂O₃ ainsi que l'apparition de la phase TiAl₂ à l'interface Al₂O₃/TiAl₃ aurait pour conséquence de permettre la nucléation et d'accélérer la formation d'une couche de α -Al₂O₃. Lorsque le ciment du processus de cémentation est constitué d'un mélange 50% Y₂O₃/50% Al₂O₃, la couche d'oxydation de l'alliage revêtu contient des inclusions de TiO₂. Comme dans le modèle de BURTIN et al. [33] concernant l'effet des petits ions, tels que le titane, sur l'augmentation de la vitesse de transformation de l'alumine de transition θ -Al₂O₃ en alumine stable α -Al₂O₃, il semble que la dispersion de rutile TiO₂ joue un rôle similaire, en accélérant la formation de α -Al₂O₃ sur le revêtement d'aluminium. L'oxydation de γ -TiAl sous air entre 500 et 900°C [34] suit un comportement cinétique parabolique au dessus de 600°C. Plusieurs oxydes forment la couche de corrosion. On y trouve les oxydes récurrents TiO₂ et α -Al₂O₃ ainsi que γ -Al₂O₃ et Ti₂O₃. Les auteurs ont montré qu'il se forme d'abord γ -Al₂O₃ et quelques oxydes de titane à la surface des échantillons pour T < 700°C. La réaction est contrôlée par un processus de diffusion pour T < 800°C. A partir de 850°C on observe l'apparition de la phase Ti₂O₃ à l'interface externe ainsi du TiAl₃ sous jacent à l'interface couche-substrat. A cette température le contrôle de la vitesse de la réaction est assuré par la diffusion externe du titane via les sites interstitiels du réseau de TiO₂. Une expérimentation portant sur l'oxydation sous air à faible pression, de γ -TiAl synthétisé par métallurgie des poudres a fait l'objet d'une étude in situ pour caractériser les produits de corrosion formés. Les échantillons ont été oxydés 30 min sous diverses pressions partielles d'oxygène, dans un domaine de température allant de l'ambiante à 1000°C.

Les résultats montrent que l'oxydation débute sous de très faibles pressions d'oxygène (5.10^{-10} mbar de 200°C à 1000°C) et aboutit à la formation d'alumine et de quelques cristaux d'oxyde de titane. Lorsque la pression partielle d'oxygène augmente, la formation de TiO_2 devient prédominante au-dessus de 900°C. Aucune transition de phase de l'alumine n'est détectée par XPS.

En revanche à 1000°C une nouvelle phase appelée tialite $TiAl_2O_5$ apparaît. L'apparition de cette phase modifie fortement la composition et le comportement de la surface.

Concernant la résistance à l'oxydation sous air des intermétalliques γ -TiAl, M.S. CHU et S.K. WU [35] ont testé la résistance à 1000°C d'échantillons de γ -TiAl recouvert d'une couche de 8 μm de $TiAl_3$, obtenue après un dépôt par pulvérisation magnétron de 5 μm d'aluminium suivi d'un recuit de 24 h sous un vide d'air de 3.10^{-7} Torr à 600°C. Des tests d'oxydation isotherme ont montré que ce revêtement résistait pendant environ 10 h. Ensuite il se dégrade avec la formation rapide de nodules d'oxydes, composés d'un mélange d'alumine et de rutile, sous la couche protectrice d' Al_2O_3 et la sous-couche de $TiAl_2$. La taille et le nombre de nodules d'oxyde augmentent avec l'allongement des durées d'oxydation. Après 3 h de réaction un film contenant deux composés appartenant au système Ti-Al-O ($Ti_5Al_3O_2$ et un autre composé non défini plus riche en oxygène) se forme entre les nodules d'oxyde et le substrat. Il disparaît après 20 h pour former une couche complexe d'oxydes (Figure I.7), de composition similaire à ceux formés à 800°C ou 900°C sur du γ -TiAl non revêtu : une couche externe de rutile surmontant une zone riche en alumine suivie d'une couche interne composée d'un mélange d'alumine et de rutile.

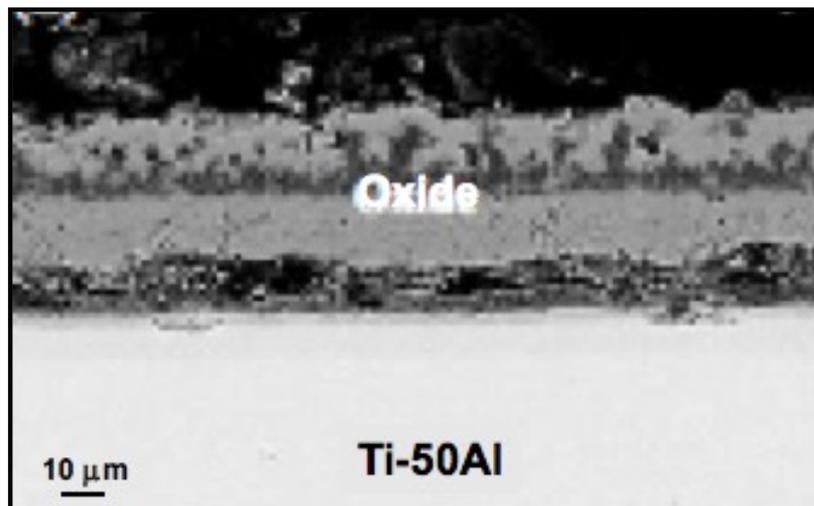


Figure I. 7 : Section transversale observée au FESEM de γ -TiAl revêtu TiAl_3 après 20h d'oxydation sous air à 1000°C (d'après [35])

Les analyses thermogravimétriques associées à différentes techniques d'analyses de surface conduites par LAVRENKO [36] sur l'oxydation du système binaire Ti-Al comprenant les phases γ et α_2 (TiAl et Ti_3Al) ainsi que TiAl_3 au dessus de 1200°C, montrent que l'augmentation de la résistance à l'oxydation tient à la formation d'un film de β -tialite (TiAl_2O_5) par une réaction en phase solide entre TiO_2 rutilite et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 1100-1200°C. L'utilisation de ce traitement d'oxydation préalable suivi d'un refroidissement par étapes permettait d'augmenter la résistance à l'oxydation de TiAl_3 au-dessus de 1400°C. C'est pourquoi l'auteur préconise l'emploi de γ -TiAl et de TiAl_3 comme matériau de construction pour une utilisation au dessus de 1100°C.

En général, l'intermétallique TiAl n'offre pas une résistance à l'oxydation suffisante sous air, car il ne se forme pas de couche protectrice d'alumine. Cependant, le fait de déposer une couche de TiAl_3 en surface du substrat de TiAl s'avère être un choix à recommander pour offrir une protection suffisante vis-à-vis de l'oxydation sous air pour les hautes températures. En effet, cette phase plus riche en aluminium constitue un réservoir suffisant pour former et faire croître une couche d'alumine protectrice à la surface des échantillons. L'utilisation de certains dopants apporte également un effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation. Cet effet sera décrit plus précisément par la suite.

III.2.2. Aspect mécanique et chimique : oxydation cyclique

IZUMI [37] a étudié le comportement à l'oxydation cyclique à 1173K (900°C) de ces intermétalliques, dopés et/ou préalablement sulfurés dans un mélange H₂/H₂S correspondant à une pression de vapeur de soufre de 1,3 Pa pendant 24 h, à 900°C. Après le prétraitement, l'échantillon était poli puis oxydé sous air à 900°C pendant environ 100 h. Une couche protectrice d'Al₂O₃ se forme sur les échantillons prétraités. En effet, pendant le prétraitement il se forme la phase TiAl₃ qui permet la formation de cette couche protectrice. Néanmoins, une oxydation prolongée entraîne une dégradation de la couche de TiAl₃ qui se transforme en TiAl₂ puis en TiAl. Le bénéfice apporté par le prétraitement disparaît alors.

Sous air ou sous un mélange gazeux d'hélium avec 20% O₂ à 800-900°C, GROß [38] a montré que l'oxydation d'échantillons de γ -TiAl aboutissait à la formation d'alumine α et de TiO₂ sous forme de rutile aussi bien à 800°C qu'à 900°C. Un peu de TiN est détecté après oxydation sous air seul. Deux composés différents X et Z, déjà observés respectivement par CHENG et al. [39] et ZHENG et al. [40], n'apparaissant dans aucune base de données de rayons X, sont observés : le composé Z (Ti₅Al₃O₂) dans le cas du mélange He/O₂ et le composé X observé seulement sous air. Le composé X n'a pas de composition précise, mais semble être de structure cristallographique cubique. Le composé Z est encore observé à température ambiante après oxydation sous air à 900°C. L'oxydation de l'intermétallique γ -TiAl à 900°C dans un mélange air-argon forme une couche duplexe à l'interface couche/intermétallique. Les oxydes identifiés sont la phase Z déjà signalée et une solution solide Ti-Al-O. Une zone sous-jacente à la couche d'oxyde est également affectée par l'oxydation. Cette zone se révèle plus épaisse et semble se former à cause d'un appauvrissement en aluminium, caractérisé par l'apparition de la phase α_2 -Ti₃Al, associé à une diffusion de l'oxygène aux joints de grains du matériau. L'épaisseur de cette zone dépend de la microstructure et de la composition de l'alliage [41].

III.2.3. Aspect mécanique : application d'une barrière thermique

Des expériences sur le comportement à l'oxydation de γ -TiAl revêtu d'une couche de zircone faisant office de barrière thermique (TBC : « Thermal Barrier Coating »), ont été réalisées sous air à 900°C pendant 100 h, par GAUTHIER [42]. Les échantillons de γ -TiAl avaient été aluminisés par “*pack cementation*” avec un mélange de poudre composé de 5 % Al, 0.5 % NH₄Cl et 94.5 % Al₂O₃ (% massique). Des traitements de pré-oxydation de 10h à 900°C étaient ensuite réalisés sur certains échantillons.

L'oxydation cyclique de 100 h à 900°C sous air d'un échantillon de γ -TiAl non aluminisé revêtu d'une barrière thermique de ZrO₂ conduit à la formation d'une couche épaisse non protectrice d'oxyde formée d'alumine et de rutile entraînant le décollement de la barrière thermique. De même, l'oxydation d'un échantillon de γ -TiAl aluminisé revêtu de cette barrière thermique de zircone conduit également, dans les mêmes conditions expérimentales à la formation d'une couche non protectrice d'alumine et de rutile à l'interface γ -TiAl/TBC, entraînant la décohésion de la couche de zircone. La meilleure résistance à l'oxydation cyclique à 900°C pendant 100 h sous air, est constatée pour les échantillons de γ -TiAl non aluminisés, ayant subi une pré-oxydation de 10h à 900°C préalablement au dépôt de la zircone. Ce prétraitement thermique permet la formation d'une fine couche protectrice d'alumine à l'interface γ -TiAl/TBC. Les échantillons de γ -TiAl aluminisés puis pré-oxydés 10h à 900°C, avant dépôt de la zircone, se révèlent aussi mieux protégés malgré la présence d'inclusions de rutile dans la couche protectrice d'alumine. L'application de la barrière thermique affecte le comportement à l'oxydation des alliages γ -TiAl en modifiant la composition de la couche d'oxyde. Les raisons de ces changements de comportement vis-à-vis de l'oxydation n'ont pas été clairement établies.

III.3. Effets des éléments d'addition sur l'oxydation des aluminures de titane

III.3.1. *Aspect chimique : oxydation isotherme*

De nombreux éléments sont susceptibles d'apporter des améliorations dans le comportement de ces matériaux à hautes températures. Que ce soit des éléments présents dans la composition du matériau substrat ou introduits par différentes techniques, ils participent à la croissance de la couche d'oxyde. L'influence d'éléments tels que le chrome, le platine ou celle des éléments réactifs sur la croissance de la couche d'oxyde a déjà été largement étudiée. D'autres éléments plus exotiques tels que l'iridium, le rhénium ou le ruthénium ont également été testés.

Il est assez connu que l'addition de niobium aux alliages intermétalliques à base γ -TiAl augmente en général la résistance à l'oxydation. Cependant l'explication de cette observation n'est pas encore bien claire. L'objectif d'une étude menée par NOUMET [37] était de déterminer l'effet du niobium sur les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation des aluminures de titane ternaires. Cette étude a été conduite dès les tous premiers instants d'oxydation (20 s) sous pression réduite de différentes atmosphères oxydantes jusqu'à des stades assez avancés (2000 h) sous air à la pression atmosphérique, à 650°C.

L'étude des tous premiers instants d'oxydation sous air de l'alliage biphasé (α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl) dopé au niobium (entre 2 et 30 at%) a montré que la présence de cet élément accélère l'étape d'absorption de l'oxygène, favorise la formation d'une couche protectrice d'alumine et retarde l'apparition de l'oxyde de titane. A plus longue échéance, le niobium freine l'absorption de l'azote retardant ainsi l'apparition de nitrure de titane. Pour des durées encore plus longues, il favorise la formation d'une couche d'alumine continue à la surface.

Dans le cas des alliages à base de γ -TiAl, le niobium favorise la formation d'une couche homogène de rutilite avec de l'alumine très fine en surface, il diffuse dans la couche d'oxyde sous forme d'ions Nb⁵⁺, dans la couche de TiO₂, enfin il stabilise la couche de nitrure de titane qui agit comme une barrière de diffusion.

Le niobium a, de plus, un effet sur la taille des cristaux d'oxyde de rutilite formés comme l'a montré V.A.C. HAANAPPEL [43] en comparant l'oxydation à 800°C sous air

pendant 150 h d'alliages Ti-48Al-2Cr et de Ti-48Al-2Mn-2Nb. Selon cet auteur, la taille des cristaux d'oxyde de rutile formés sur Ti-48Al-2Mn-2Nb est plus petite que ceux qui sont apparus sur Ti-48Al-2Cr, qui est similaire à ceux formés sur Ti-48Al-2Cr-2Nb.

III.3.2. Aspect mécanique et chimique : cas de l'oxydation cyclique

Des essais en conditions d'oxydation cyclique sur ces mêmes matériaux ont montré qu'après 1500 cycles à 900°C, la couche d'oxyde en surface de Ti-48Al-2Mn-2Nb se fragmente en large particules alors que pour Ti-48Al-2Cr-2Nb on a seulement observé un décollement localisé de petites particules.

Cet alliage présenterait donc une meilleure résistance à l'oxydation cyclique. Mais la différence de comportement vis-à-vis du cyclage thermique n'est pas attribuée par l'auteur à la nature des éléments d'addition (Mn ou Cr) dont l'addition était effectuée pour améliorer la ductilité du matériau. L'effet de ces éléments reste encore controversé du point de vue de la résistance à l'oxydation.

Ainsi, SHIDA et al. [45] a montré un effet néfaste de l'addition du manganèse dans Ti-48,6Al lors d'une oxydation de 100 h à 900°C sous air. Tandis que STROOSNIJDER et al. [46] a mis en évidence un léger effet bénéfique de l'implantation ionique de manganèse à la surface d'un échantillon de Ti-48Al-2Cr sur son oxydation à 800°C sous air pendant 150 h.

III.4. Evolution des phases au sein du dépôt d'aluminium de titane

Pendant l'oxydation d'un métal revêtu d'aluminium de titane, deux facteurs sont à l'origine de l'appauvrissement en aluminium. D'une part, il est consommé pour former la couche d'oxyde à la surface et d'autre part, l'aluminium rétrodiffuse dans le métal sous-jacent. Quand la teneur en aluminium devient trop faible, la formation d'alumine n'est plus assurée et la couche protectrice perd ses propriétés. La rétro diffusion de l'aluminium se manifeste par l'observation d'une phase appauvrie en aluminium, Ti_3Al , à l'interface dépôt/substrat, qui n'existe qu'après une durée suffisante de l'exposition de l'échantillon à température élevée.

III.5. Formation de cavités interfaciales

Le détachement de la couche est souvent une conséquence de la présence de porosités ou de cavités à l'interface film/substrat. Ces cavités résultent de la condensation de lacunes qui sont injectées à l'interface dépôt/oxyde. Il y a deux sources possibles de lacunes :

- L'effet Kirkendall

La formation des pores résulte de la différence des coefficients de diffusion du titane et de l'aluminium dans les intermétalliques Ti-Al. L'oxydation de l'aluminium cause un appauvrissement de cet élément proche de l'interface et mène à un gradient de concentration d'aluminium qui crée un flux externe d'aluminium. Cela augmente l'activité des autres éléments et entraîne un flux de titane dans le substrat.

Si le coefficient de diffusion du titane est plus important que celui de l'aluminium, des lacunes résultantes de l'effet Kirkendall, sont injectées jusqu'à l'interface métal/dépôt.

- Lacunes induites par la croissance cationique

Cette source de lacunes est associée aux mécanismes de croissance de la couche d'oxyde et à la valeur du rapport de PILLING et BEDWORTH [47]. Le rapport de Pilling et Bedworth (PBR) correspond au rapport des volumes entre l'oxyde et le métal lui ayant donné naissance. Il est de 1,95 pour l'alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de 1,65 pour l'alumine stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'hypothèse est que, pour chaque atome d'aluminium consommé, une lacune d'aluminium est créée à l'interface métal/oxyde et que le volume de l'alumine ainsi formé est égal à 1,95 fois celui du métal consommé. Ces lacunes pourront coalescer pour former des cavités. Le taux de lacunes injectées à l'interface métal/oxyde est principalement contrôlé par la vitesse de croissance de la couche d'oxyde ; les dépôts qui présentent les cinétiques d'oxydation les plus rapides devraient donc être davantage sujets à la formation de pores à l'interface interne par ce mécanisme.

III.6. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation d'aluminiums à haute température

Si la vapeur d'eau a une influence reconnue sur le comportement à haute température de nombreux matériaux, peu de travaux ont porté sur son effet sur l'oxydation des intermétalliques Ti-Al. Ils montrent néanmoins une influence plus ou moins marquée de la vapeur d'eau sur le comportement d'aluminiums de nickel, de fer ou de titane, mais les mécanismes impliqués sont encore mal définis.

III.6.1. Influence sur la nature des phases formées

III.6.1.1. Stabilisateur des alumines de transition

La vapeur d'eau affecte parfois de manière significative la cinétique d'oxydation particulièrement lors des premiers stades de l'oxydation. Par exemple, la présence de vapeur d'eau augmente la vitesse d'oxydation des FeCrAl, même si l'effet inverse a été observé avec Fe₃Al. L'explication proposée est que la présence de vapeur d'eau inhibe la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'alumine formée. La vapeur d'eau stabilise les alumines de transition à cause de la présence d'ions hydroxydes en surface. La formation du groupe hydroxyle résulte de la dissociation de la molécule H₂O en surface selon la réaction suivante :

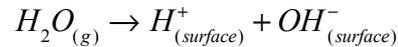


Des pores apparaissent à l'interface oxyde/métal aux premiers stades de l'oxydation et leur présence est persistante en présence de vapeur d'eau, alors qu'ils tendent à disparaître en absence de vapeur d'eau. Cela serait également dû à la stabilisation de l'alumine γ par la présence d'hydroxydes. Cependant, la présence de vapeur d'eau réduit la quantité d'aiguilles d'alumine.

III.6.1.2. Formation d'oxydes non protecteurs

La vapeur d'eau favorise la formation d'oxydes moins protecteurs que l'alumine. La couche d'oxyde formée en présence de vapeur d'eau est composée principalement d'oxydes non protecteurs alors qu'en absence de vapeur d'eau, la formation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est prédominante sur des composés tels que NiAl ou FeAl. La présence de vapeur d'eau est néfaste à l'oxydation sélective de l'aluminium pour les composés à faible teneur en

aluminium. La formation de ces couches non protectrices serait liée à la dissociation de l'eau en ions hydronium H^+ et hydroxyde OH^- , selon la réaction :



La présence d'hydrogène (H^+), résultant de la dissociation de l'eau, affecterait la nature des défauts atomiques de l'alumine alpha. Elle semblerait favoriser la diffusion des espèces minoritaires des alliages FeCrAl comme le titane, le nickel ou le chrome, en conduisant à la formation d'oxydes de transition ou d'oxydes de type spinelle tels que $NiAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ et d'oxydes non protecteurs tels que Fe_2O_3 , TiO_2 . La formation de ces composés peut expliquer l'augmentation de la vitesse d'oxydation des alliages FeCrAl en présence de vapeur d'eau, par rapport à celle observée sous air sec.

III.6.2. Influence sur l'interface oxyde/substrat

La vapeur d'eau accélère l'apparition du phénomène d'écaillage de la couche de $\alpha-Al_2O_3$ formée sur les aluminures de titane. L'apparition prématurée de l'écaillage de $\alpha-Al_2O_3$ entraîne une remise à nu du substrat sous-jacent. Il faut un apport en aluminium pour reformer cette couche protectrice qui a pour effet d'appauvrir le réservoir en aluminium du substrat et diminue la durée de vie du revêtement. Ce phénomène n'est cependant pas toujours observé. Il semble dépendre de facteurs tels que la présence d'éléments réactifs (Hf et Y) ou de la teneur en soufre. Une explication proposée de l'effet de la vapeur d'eau sur le phénomène d'écaillage est qu'elle peut affecter l'adhérence de $\alpha-Al_2O_3$ sur le métal en altérant la nature des liaisons à cette interface. L'écaillage et la fissuration de la couche d' $\alpha-Al_2O_3$ dépendent des phénomènes de ségrégation, de la formation de défauts et de la morphologie de l'interface. Ainsi, quand le soufre n'est pas présent, l'interface est moins sujette à un décollement évitant ainsi l'écaillage même en présence de vapeur d'eau. Il semble y avoir une limite d'adhérence de la couche d'oxyde en-dessous de laquelle la vapeur d'eau n'a pas d'effet. SMIALEK et MORSCHER [42] ont proposé que le soufre et la vapeur d'eau interagissent pour promouvoir l'écaillage de $\alpha-Al_2O_3$. La vapeur d'eau a accès à l'interface soit par les fissurations qui apparaissent en conditions d'oxydation cyclique, soit par diffusion le long des joints de grain de $\alpha-Al_2O_3$. La présence de vapeur d'eau conduit à la formation d'une association chimique entre l'aluminium et les groupements OH^- sous une forme $Al-OH^-$ qui offre moins d'adhérence entre le métal et l'oxyde. Le soufre, quant à lui, fragilise la liaison à l'interface $\alpha-Al_2O_3$ /métal à cause de sa ségrégation vers cette interface ainsi que par

la plus grande teneur en défauts des sulfures. Ces défauts associés aux pores formés à l'interface métal/oxyde offrent aux molécules d'eau des chemins préférentiels de diffusion jusqu'à cette interface et provoquent un écaillage rapide.

III.6.3. Influence du rapport H_2O/O_2

Des résultats contradictoires ont été obtenus à propos de l'influence de la vapeur d'eau sur les cinétiques d'oxydation d'alliages à base d'intermétalliques. La cinétique de croissance et la structure de la couche d'oxyde sont influencées par la proportion relative de dioxygène et de vapeur d'eau. Le rapport entre la teneur en vapeur d'eau et celle en dioxygène peut augmenter ou diminuer la vitesse d'oxydation [43].

La Figure I. montre l'évolution du gain de masse spécifique lors de l'oxydation de Fe-5Al (% massique), dans différents mélanges H_2O/O_2 , en fonction du rapport H_2O/O_2 . La cinétique d'oxydation s'accélère avec la teneur en oxygène jusqu'à une valeur critique de 0,9% (en vol). Au-delà de cette valeur, la vitesse d'oxydation diminue rapidement et il apparaît une période d'incubation dont la durée augmente avec la teneur en oxygène.

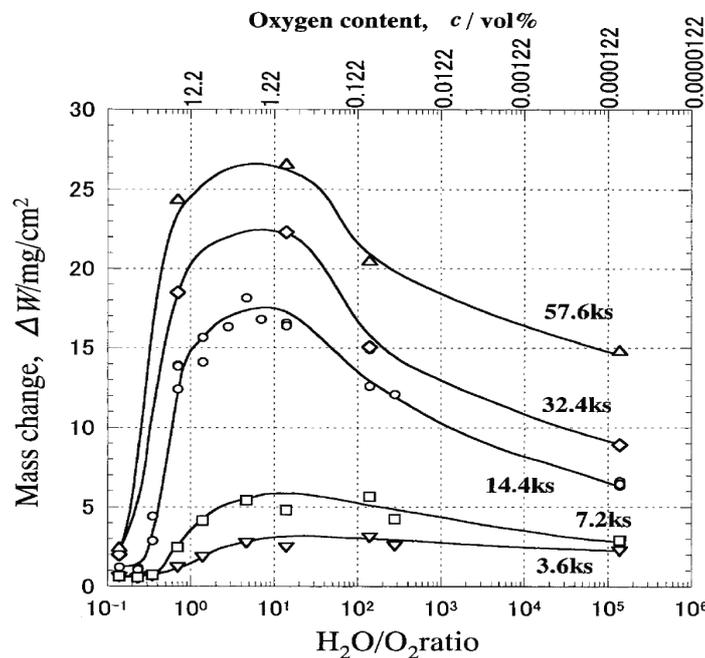


Figure I. 8 : Evolution de la prise de masse induite par la croissance de la couche d'oxyde en fonction de la proportion H_2O/O_2 de l'atmosphère [43]

Les variations de masse observées sur le Fe-5Al sont dues aux différents composés formés et à la microstructure engendrée par les mécanismes de formation de ces phases. La couche d'oxyde présente une structure duplexe. Pendant la période d'incubation, l'oxydation se réalise par diffusion cationique externe et entraîne l'injection de lacunes dans la couche intermédiaire et à l'interface avec l'alliage. Par contre, la croissance de la couche interne est due à la diffusion de l'oxygène à travers les pores. En absence d'oxygène, aucun pore n'est observé.

L'oxydation sous vapeur d'eau d'intermétalliques Ti-Al conduit généralement à la formation d'une sous-couche externe non protectrice de TiO_2 surmontant une sous-couche interne composée d'un mélange de rutile et d'alumine. Ainsi, l'alliage Ti-52Al-5Cr-2Ag oxydé pendant 340 h à 900°C sous un mélange d'air et de 30,8% vol. H_2O conduit à la formation d'un film d'oxyde non protecteur de rutile et d'alumine [48].

L'étude de la corrosion entre 800 et 1000°C de trois alliages Ti-Al contenant respectivement 20, 30 et 40%Al (% massique), dans un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ montre que les couches d'oxydes formées sont duplexes. Il se forme une couche externe de $\alpha\text{-TiO}_2$ au dessus d'une couche interne de $\alpha\text{-TiO}_2$ contenant un peu d'alumine et un sulfure mixte TiAl_xS . La quantité d'alumine dans la couche interne est proportionnelle à la teneur en aluminium de l'intermétallique [49].

D'autres travaux menés par TANIGUSHI et al.[50] [46] sur l'oxydation isotherme d'intermétalliques TiAl dans le domaine de température $830\text{-}930^\circ\text{C}$ dans un mélange $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ concluent à une dégradation plus importante que dans le dioxygène seul. L'effet est d'autant plus marqué que la teneur en eau du mélange est plus élevée. La couche d'oxyde formée est duplexe. La sous-couche externe est principalement constituée de $\alpha\text{-TiO}_2$ (rutile) dont les grains croissent selon une direction privilégiée. La fine sous-couche interne est poreuse et composée de rutile et d'alumine alpha.

LIU et NARITA [51] [48] ont, pour leur part, étudié le comportement d'alliages $\gamma\text{-TiAl}$ contenant différentes quantités d'argent. Ils ont montré que la teneur en argent du métal et celle de l'eau dans la phase gazeuse jouaient un rôle sur la résistance à la corrosion. Pour des teneurs de 15 à 30% en eau, il se forme une couche d'oxyde composée d'un mélange de rutile et d'alumine au dessus d'une couche continue d' Al_2O_3 .

Pour de plus faibles teneurs en vapeur d'eau (9% en volume), une couche continue d'alumine est seulement observée. Le rôle de la vapeur d'eau sur le comportement de

γ -TiAl-Ag vis-à-vis de l'oxydation est expliqué par l'interaction de la vapeur d'eau avec le rutile ou de la diffusion d'hydrogène à travers le rutile durant l'oxydation. En effet, la présence de vapeur d'eau augmente la concentration des défauts en hydrogène du réseau du rutile en se dissociant en ions hydronium H^+ et hydroxyde OH^- , changeant ainsi les propriétés de transport de l'oxyde.

Une étude du comportement vis-à-vis de l'oxydation à 850°C dans un mélange $H_2/H_2S/H_2O$, d'alliages TiAl dopés avec du niobium (8 at.%) et du bore (1 at.%) a été conduite par DU et al. [52]. Elle montre un effet bénéfique du niobium. Il se forme une couche duplexe d'oxyde constituée d'une sous-couche externe formée d'un liseré de rutile au dessus d'un liseré d'alumine, en dessous de laquelle il apparaît une nouvelle couche de TiO_2 qui surmonte une zone composée d'aluminiure de niobium $NbAl_3$ avec du sulfure de titane TiS.

L'étude du comportement de l'alliage industriel TA6V revêtu par un mélange silicium-nickel en environnement salin dans un mélange O_2/H_2O pendant 10 h à 600°C révèle une fissuration du revêtement due à la formation d'une couche de TiO_2 [53].

SAUNDERS [54] a récemment publié une étude bibliographique assez complète de nombreux travaux portant sur l'étude du comportement à haute température sous vapeur d'eau de métaux et alliages, notamment ceux de ZELLER [55]. Ceux-ci montrent l'importance du rôle de la vapeur d'eau dans l'accélération de la cinétique d'oxydation par rapport à celle observée dans l'air sec, ainsi que sur la morphologie et la microstructure de la couche d'oxydes formée, et celle de la zone métallique sous-jacente à celle-ci.

III.7. Influence de la vapeur de soufre sur l'oxydation d'aluminiures de titane à haute température

Une étude de la sulfuration d'intermétalliques TiAl-2at.% X (X= V, Fe, Co, Cu, Nb, Mo, Ag and W, dopés avec divers éléments à été réalisée par IZUMI [56]. Les échantillons ont été sulfurés 24 h à 900°C dans un mélange H_2/H_2S de composition telle que la pression partielle de soufre résultante soit de 1,3 Pa. Les couches formées sont des multicouches.

Il observe d'abord une couche d'extrême surface riche en sulfures de titane qui recouvre une couche composée principalement du sulfure d'aluminium Al_2S_3 . Puis on trouve une couche interne formée d'un mélange de sulfures de titane et de sulfure d'aluminium. Enfin une couche de sulfure de titane est de nouveau observée. L'alliage est également

réorganisé en multicouche composée de plusieurs phases intermétalliques dont la phase $TiAl_3$ et des sulfures localisés à l'interface métal/oxyde.

NARITA et IZUMI [55] ont également étudié le comportement vis-à-vis de l'oxydation en conditions cyclique et isotherme à $900^\circ C$, d'alliages $TiAl-(1, 2, 4 \text{ et } 10)Cr$. Les échantillons étaient préalablement sulfurés dans les mêmes conditions (1,3 Pa de vapeur de soufre à $900^\circ C$), pendant 64 h, puis polis avant d'être oxydés sous air à $900^\circ C$ pendant des durées allant jusqu'à 750 h. Une couche protectrice d'alumine $\alpha-Al_2O_3$ a été observée sur les échantillons pré-sulfurés puis oxydés. En effet, pendant le prétraitement de sulfuration à $900^\circ C$, il se forme de l'aluminiure de titane $TiAl_3$. Pendant le test d'oxydation, un film continu de phase de Laves ($Ti(Cr,Al)_2$) se forme entre les sous-couches protectrices d'alumine (rutile inclus) et l'aluminiure $TiAl_2$ résultant de la transformation de $TiAl_3$. Malheureusement pendant le test d'oxydation, le film de $TiAl_3$ évolue par la consommation de l'aluminium pour former l'alumine ainsi que par la rétrodiffusion de celui-ci vers le substrat, en $TiAl_2$ puis en $TiAl$, composés intermétalliques qui ne contiennent pas assez d'aluminium pour assurer la croissance du film protecteur d'alumine [37].

TAKAYUKI et TOSHIO [57] ont étudié la sulfuration de $\gamma-TiAl$ par un mélange H_2/H_2S à $900^\circ C$ pendant 100 h. Les produits de corrosion formés s'organisent en couche duplexe : une couche externe mixte composée de plusieurs sulfures de titane (TiS , Ti_3S_4 , TiS_2) et de sulfure d'aluminium Al_2S_3 , une couche interne de sulfures de titane (TiS et Ti_3S_4).

La phase $TiAl_3$ est présente à l'interface couche/substrat. Le suivi thermogravimétrique de l'avancement de la réaction de sulfuration montre un changement de cinétique au bout de 1 à 2 h correspondant à la formation de la couche interne et de la phase $TiAl_3$.

L'étude du comportement d'un alliage $TiAl$ contenant des additions de tungstène et de silicium ($Ti-46,7Al-1,9W-0,5Si$), revêtu ou non de $TiAlN$ (CrN et NbN agissant comme barrière de diffusion), a été réalisée par DU et al. [58] à $850^\circ C$ dans un mélange $H_2/H_2S/H_2O$. Sur l'échantillon non revêtu, il se forme une couche duplexe avec une couche externe formée de rutile (TiO_2) en surface surmontant un film continu d'alumine $\alpha-Al_2O_3$, et une couche interne de TiS avec un peu de tungstène dispersé au sein de cette couche. Ces auteurs ont également observé une diffusion rapide du titane dans le substrat entraînant la formation d'une zone contenant les phases $TiAl_3$ et $TiAl_2$ entre le substrat et la couche de corrosion. L'application d'un revêtement de $TiAlN$ sur l'alliage $Ti-46,7Al-1,9W-0,5Si$ semble

augmenter la résistance à la sulfuration et à l'oxydation. L'addition de CrN et NbN comme barrière de diffusion semble efficace en préservant la surface revêtue pendant 240 h. Cependant au bout d'un certain temps, des fissures apparaissent, entraînent une délamination du film protecteur qui ne peut plus freiner la diffusion des espèces agressives. Il en résulte la formation de nodules de corrosion de morphologie et de microstructure identiques à ceux observés dans le cas de l'alliage non revêtu.

Une étude du comportement vis-à-vis de la sulfuration d'alliages TiAlNb a été menée par K. PRZYBYLSKI [60] pour identifier l'influence du niobium sur la résistance à la sulfuration. Trois différents alliages avec différentes teneurs en niobium ont été soumis à une atmosphère de soufre vapeur à 900°C, dans un domaine de pression de 10-1000 Pa. La cinétique de sulfuration suit une loi parabolique contrôlée par un processus de diffusion. Les sulfures apparaissant à l'interface interne oxyde/substrat forment des couches duplexes sur les échantillons exempts de niobium et sur ceux faiblement alliés. Ainsi il apparaît plusieurs couches de TiS, Ti₃S₄ et de sulfure d'aluminium. Pour les échantillons plus fortement alliés en niobium, il apparaît parfois du sulfure de niobium. Dans ce cas, une structure multicouche des produits de corrosion apparaît avec une surface riche en sulfures de titane qui surmonte une couche interne formée d'un mélange de sulfures de titane et d'aluminium. Entre le substrat et cette dernière couche, se forme une nouvelle couche plus riche encore que la précédente en sulfure de titane. Lors de la sulfuration, le titane se sulfure préférentiellement et les éléments Al et Nb migrent vers la surface où ils forment des composés intermétalliques NbAl.

REFERENCES

1. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science, 1988.
2. C. Wagner and W. Schottky, *Theorie der geordneten Mischphasen II (Diffusionsvorgänge)*. Bodenstein–Festband, 1931(177).
3. C. Wagner, *Theorie der geordneten Mischphasen III. Fehlorderungserscheinungen in polaren Verbindungen als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitung*. Z. Phys. Chem., 1933. **B 22**(181).
4. P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique*. EDP Sciences, 2000.
5. L. Antoni, A. Galerie, *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 4 220, 1*.
6. G. Béranger, J.C. Colson, F. Dabosi, *Corrosion des matériaux à haute température*. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1985.
7. S. Chevalier, *Traitements de surface et nouveaux matériaux: Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température*. Editions Universitaires de Dijon collection Sciences, Dijon, 2007.
8. B. Pieraggi, *Oxidation of Metals*, 1987. **27**.
9. K. Messaoudi, *Croissance et rupture des couches d'alumine développées à haute température sur des alliages FeCrAl*. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 1997.
10. Les Matériaux Métastables, Rapport de synthèse du groupe Matériaux Métastables, l'Observatoire Français des techniques avancées, Masson, 1988.
11. O. Berteaux, *Etude des mécanismes d'écrouissage et d'endommagement cyclique des alliages TiAl élaborés par métallurgie des poudres*. Thèse de doctorat, Poitiers 2002.
12. Julius C. Schuster and M. Palm, *Reassessment of the binary Aluminium-Titanium Phase Diagram*. JPEDAV 2006(27): p. 255-277.
13. M. Yamagushi, H. Inui, and K. Ito, *High temperature structural intermetallics*. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan
14. J.L. Murray, *The Al-Ti (Aluminium-Titanium) System, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*. J.L. Murray Ed., 1987: p. 12-24 (assessment).

15. J.T John, G.B. Kale, S.R Bharadwaj, R.S. Srinivasa, P.K. De, *Thin Solid Films*, 2004. **466**: p. 331.
16. H.L. Du, J. Kipkemoi, D.N Tsipas, P.K. Datta, *Surface and Coatings Technology*, 1996: p. 86-87.
17. Z.D Xiang, P.K. Datta, *Materials Science and Engineering* 2003(**A356**): p. 136.
18. C. Houngninou, S. Chevalier, J.P Larpin, *Applied Surface Science*, 2004. **236**: p. 256.
19. C. Houngninou, *Traitement de surface de matériaux métalliques par cémentation en caisse. Etude de la réactivité à haute température, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon*. 2004.
20. K. Wefers, C. Misra, *Alcoa Technical Paper*, 1987: p. 19.
21. N. Millot, *Rôle des interfaces sur les propriétés des nanomatériaux, Habilitation à diriger des recherches, Université de Bourgogne, Dijon*. 2005.
22. N. Randrianantoandro, A.M. Mercier, M. Hervieu, J.M. Grenèche, *Materials Letters*, 2001. **47**: p. 150.
23. G. Chen, M. Rühle, *Surface and Coatings Technology*. **191**: p. 263.
24. D. Toma, W. Brandl, U. Köster, *Surface and Coatings Technology*, 1999. **8**: p. 120-121.
25. G.H.Meier, F.S.Pettit, and S.Hu, *Oxidation of titanium aluminides*. *J.de Physique IV-colloque C9*, 1993. **vol.3**: p. 395-402.
26. D.E. Mencer Jr. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*A9, 1991(1610).
27. A. Rahmel and P.J. Spencer, *Oxidation Met.* 35, 1991(53).
28. K. Kovács et al., *In situ surface analytical investigation of the thermal oxidation of Ti-Al intermetallics up to 1000 °C*. *Applied Surface Science*, 2002. **200**(1-4): p. 185-195.
29. V.A.C. Haanappel, H. Clemens and M.F. Stroosnijder, *The high temperature oxidation behaviour of high and low alloyed TiAl-based intermetallics*. *Intermetallics*, 2002. **10**(3): p. 293-305.
30. K.L. Luthra, *Oxid. Met.* **33**, 1991: p. 475.
31. D. W. McKee and S. C. Huang, *The oxidation behavior of gamma-titanium aluminide alloys under thermal cycling conditions*. *Corrosion Science*, 1992. **33**(12): p. 1899-1914.
32. C. Zhou et al., *A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method*. *Materials Science and Engineering A*, 2003. **341**(1-2): p. 169-173.
33. P. Burtin, et al., *Appl. Catal. A-Gen.*34, 1987: p. 225.

34. V.G. Chuprina and I.M. Shalya, *OXIDATION OF TiAl INTERMETALLIC*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2007. **46**(11/12).
35. M. S. Chu and S.K. Wu, *Oxidation Behavior of Ti-50Al Intermetallics with Thin TiAl₃ Film at 1000°C*. Oxidation of Metals, 2005. **63**(1/2): p. 13.
36. V. O. Lavrenko et al., *CORROSION OF TITANIUM – ALUMINUM INTERMETALLIDES. I. HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF γ -TiAl, TiAl₃, AND α_2 -Ti₃Al*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2003. **42**(Nos. 3-4).
37. T. Izumi et al., *Oxidation behavior of sulfidation processed TiAl-2 at.%X (X=Si, Mn, Ni, Ge, Y, Zr, La, and Ta) alloys at 1173 K in air*. Intermetallics, 2005. **13**(7): p. 694-703.
38. M. Groß, V. Kolarik, and A. Rahmelt, *Scale Formation on γ -TiAl During Oxidation at 800 and 900°C in Air and in He + 20% O₂*. Oxidation of Metals, 1997. **48**(1/2).
39. Y. F. Cheng, F. Dettenwanger, J. Mayer, E. Schumann, and M. Rühle, *Scripta Materialia*, 1996. **34**(707).
40. N. Zheng, W. Fisher, H. Grübmeier, V. Shemet, and W. J. Quadakkers, *Script Met. et Mat.*, 1995. **33**(47).
41. V. Shetnet, H. Hoved, and W.J. Quadakkers, *Oxygen uptake and depletion layer formation during oxidation of γ -TiAl based alloys*. Intermetallics, 1997. **5**: p. 311-320.
42. V. Gauthier, F. Dettenwanger and M. Schütze, *Oxidation behavior of γ -TiAl coated with zirconia thermal barriers*. Intermetallics, 2002. **10**(7): p. 667-674.
43. V.A.C. Haanappel, J.D. Sunderkötter, and M.F. Stroosnijder, *The isothermal and cyclic high temperature oxidation behaviour of Ti-48Al-2Mn-2Nb compared with Ti-48Al-2Cr-2Nb and Ti-48Al-2Cr*. Intermetallics, 1999. **7**(5): p. 529-541.
44. M.F. Stroosnijder, H.J. Schmutzer, V.A.C. Haanapel, J.D. Sunderkötter, *Materials and Corrosion* 48:40, 1997.
45. Shida Y and A. H, *Oxidation of metals*, 1996. **45**(1/2): p. 197.
46. M.F. Stroosnijder et al., *Oxidation of metals*, 1996. **46**(1/2): p. 19.
47. N.B. Pilling, R.E. Bedworth, *Journal of the Institute of Metals*, 1923. **29**: p. 529.
48. Z. Liu and T. Narita, *Oxidation behavior of TiAl(Cr, Ag) at 900 °C in water vapor*. Intermetallics, 2004. **12**(5): p. 459-468.
49. W. Kai, M. T. Chang and C.Y. Bai, *The Corrosion of Titanium Aluminides in H₂/H₂S/H₂O Atmospheres at 800–1000°C*. Oxidation of Metals, 2001. **56**(Nos. 3/4).

50. S. Tanigushi, N. Hongawara, T. Shibata, *Influence of water vapour on the isothermal oxidation behaviour of TiAl at high temperatures*. Material Science and Engineering A, 2001. **307**(1-2): p. 107-112.
51. Z. Liu and T. Narita, *The effect of water vapor on the oxidation behavior of [gamma]-TiAl-Ag coatings at 1073 K in air*. Intermetallics, 2003. **11**(8): p. 795-805.
52. H.L. Du et al., *High temperature corrosion mechanisms of certain new TiAl-based intermetallic alloys in an aggressive H₂/H₂O/H₂S environment at 850 °C*. Corrosion Science, 2007. **49**(5): p. 2406-2420.
53. C. Yu et al., *Oxidation and H₂O/NaCl-induced corrosion behavior of sputtered Ni-Si coatings on Ti6Al4V at 600-650 °C*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(16-17): p. 7530-7537.
54. S.R.J. Saunders, M. Monteiro and F. Rizzo, *The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review*. Progress in Materials Science, 2008. **53**(5): p. 775-837.
55. A. Zeller, F. Dettenwanger and M. Schütze, *Influence of water vapour on the oxidation behaviour of titanium aluminides*. Intermetallics, 2002. **10**(1): p. 59-72.
56. T. Izumi et al., *Sulfidation properties of TiAl-2 at.% X (X=V, Fe, Co, Cu, Nb, Mo, Ag and W) alloys at 1173 K and 1.3 Pa sulfur pressure in an H₂S-H₂ gas mixture*. Intermetallics, 2000. **8**(8): p. 891-901.
57. Y. Takayuchi and N. Toshio, *Process of Scale Formation for the TiAl Alloy during High-Temperature Sulfidation*. Corrosion Engineering, 1999. **48**(4): p. 220-225.
58. H. L. Du et al., *Oxidation and Sulfidation Behavior of AlTiN-Coated Ti-46.7Al-1.9W-0.5Si Intermetallic with CrN and NbN Diffusion Barriers at 850°C*. Oxidation of Metals, 2003. **60**(1/2).
59. T. Narita et al., *Sulfidation processing and Cr addition to improve oxidation resistance of TiAl intermetallics in air at 1173 K*. Intermetallics, 2000. **8**(4): p. 371-379.
60. K. Przybylski, W. Maziarz and J. Dutkiewicz, *High temperature sulphidation properties of TiAlNb alloys*. The fifth conference on SOLID STATE CHEMISTRY, 2002.

Chapitre II.

Techniques expérimentales

I. Matériaux bruts

Les substrats métalliques aluminisés par pack cmentation sont du titane pur à 99,7% fourni par Alfa Aesar et un alliage commercial, TA6V, dont la composition est donnée Tableau II. 1. Le titane se présente sous la forme d'une plaque de 100x100 mm de 0,89 mm d'épaisseur. Les échantillons sont découpés sous la forme de plaquettes carrées d'environ 1 cm de côté soit une surface totale de l'échantillon d'environ 2 cm². L'alliage TA6V se présente sous la forme de disques de rayon 16 mm et d'épaisseur 2 mm découpés en quart de disque, soit une surface totale de l'échantillon d'environ 2 cm². Le titane pur sert de substrat de référence. TA6V est un alliage industriel qui contient des éléments d'addition. Sa désignation *chimique* est Ti 6%Al 4%V : c'est un alliage de titane avec 6 % en masse d'aluminium et 4 % en masse de vanadium. Cet alliage est utilisé entre autres pour la réalisation d'éléments de gros porteurs comme l'Airbus. On envisagera l'influence des éléments d'addition sur le comportement du revêtement et son comportement sera comparé avec celui du substrat de référence.

C	Fe	Al	V	Ti
< 0,08	< 0,25	5,5 à 7	3,5 à 4,5	Balance

Tableau II.1 : Composition chimique (en % massique) de l'alliage commercial TA6V

II. La technique de cémentation en caisse

Cette technique est une méthode de revêtement par diffusion chimique (CVD) assez aisée à mettre en œuvre et qui se prête bien à des développements pratiques. Elle est bien connue et utilisée dans différents domaines industriels.

La description de sa mise en œuvre dans le cadre de nos travaux sera détaillée dans le chapitre III qui est consacré à la préparation et la caractérisation des différents revêtements intermétalliques réalisés sur les substrats étudiés.

III. Test d'oxydation à haute température

III.1. Oxydation sous air

Les échantillons métalliques (titane et TA6V) revêtus ont été oxydés dans une thermobalance SETARAM TG 92 à différentes températures (700, 800 et 900°C) pendant 24 h ou 100 h avec l'air de laboratoire circulant sous pression atmosphérique. Ces températures correspondent aux températures d'exposition des couches de liaison, matérialisées par les revêtements intermétalliques, sur les aubes de turbines. La thermobalance utilisée permet de mesurer des variations de masse avec une limite de détection à 1 µg. L'évolution de la prise de masse en fonction du temps (courbe d'avancement de la réaction d'oxydation) est enregistrée numériquement.

L'analyse des courbes $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(t)$ et $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t})$ (où Δm : prise de masse en g,

S : surface de l'échantillon en cm^2 , t : temps en s) permet de calculer la constante de vitesse parabolique k_p [1]. Elles sont déterminées après qu'un régime stationnaire soit établi.

III.2. Oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau

Dans la littérature, on peut lire que la présence de la vapeur d'eau a une forte influence sur le comportement des aluminures vis-à-vis de l'oxydation même si les résultats sont souvent contradictoires [2]. Dans l'objectif de préciser cette influence sur les aluminures de titane formés, les échantillons aluminisés ont été oxydés sous un mélange d'air/12,5% vol.H₂O de composition contrôlée pendant 24 ou 100 h à 700°C, 800°C et 900°C. Le montage expérimental utilisé pour réaliser les expériences en présence de vapeur d'eau est présenté sur la Figure II.1. Le dispositif est constitué d'un four circulaire permettant de réaliser des traitements thermiques jusqu'à 1000°C et de trois sources différentes constituées d'un ballon et un tube réfrigérant de 60 cm de hauteur.

Les échantillons sont introduits dans un tube en quartz traversant le four. Pour générer la vapeur d'eau, le ballon est rempli d'eau distillée et porté à température d'ébullition de l'eau.

Un flux d'air reconstitué arrive dans l'eau bouillonnante du ballon et entraîne la vapeur d'eau vers le four. Les flèches sur la figure matérialisent le chemin du flux gazeux. Le débit d'air entrant dans le ballon est fixé à $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\approx 5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$). La température de l'eau du thermostat circulant dans le réfrigérant est fixée à 40°C ; elle est régulée avec une précision de $0,1^\circ\text{C}$. Ces conditions permettent de former une atmosphère enrichie avec 12,5% vol. de vapeur d'eau [3]. Les deux autres sources peuvent éventuellement être utilisées pour réaliser un marquage isotopique de l'eau en remplaçant l'eau distillée par D_2O ou par H_2^{18}O .

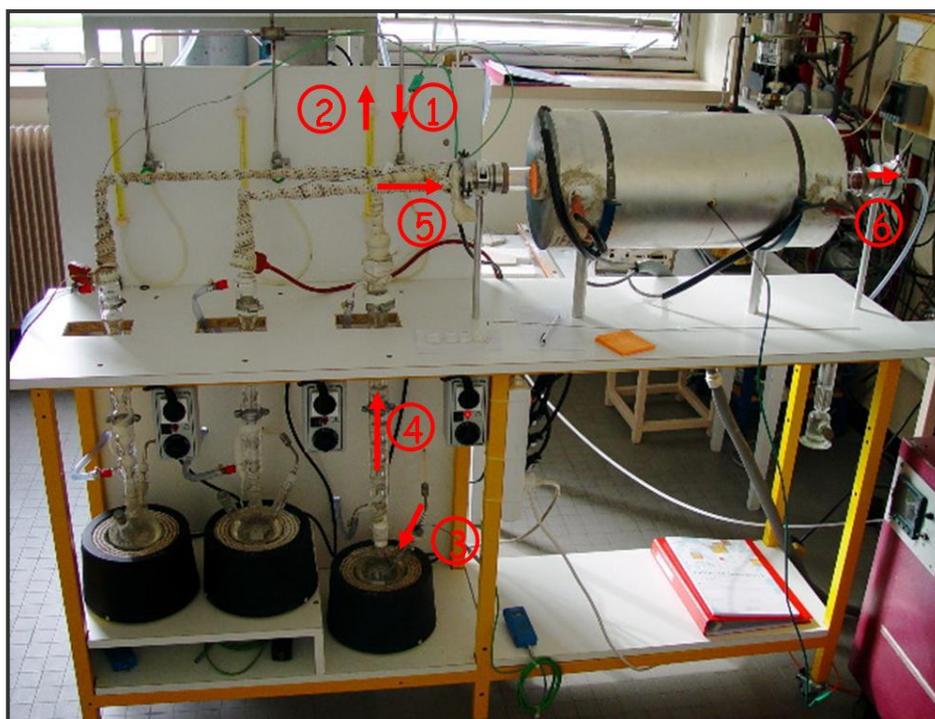


Figure II.1 : Dispositif expérimental des vieillissements sous air enrichi en vapeur d'eau

La détermination de la teneur en vapeur d'eau du mélange oxydant est réalisée grâce à un étalonnage préalable effectué pour différentes températures du thermostat et pour différents débits gazeux, toutes choses étant égales par ailleurs. Les mesures effectuées en sortie de réfrigérant à l'aide d'une sonde hygrométrique donnent des valeurs d'humidité relative. La quantité de vapeur d'eau entrant dans le four réactionnel est égale à celle qui sort du tube réfrigérant, puisqu'il n'y a plus de recondensation de la vapeur dans le circuit.

Le gaz qui a traversé la colonne n'a probablement pas eu le temps de se mettre en équilibre thermique avec celle-ci. Par conséquent le gaz est saturé de vapeur d'eau à la sortie

et l'humidité relative doit être de 100 %. Or l'humidité relative φ (en %) donnée par la formule suivante :

$$\varphi = 100 \frac{P_{H_2O}}{P_{\text{vap sat}}(T)}$$

φ : Humidité relative mesurée avec l'hygromètre (en %)

P_{H_2O} : Pression partielle de vapeur d'eau à la sortie du réfrigérant (Pa)

$P_{\text{vap sat}}$: Pression de vapeur saturante donnée dans des tables thermodynamiques (Pa)

T : Température du réfrigérant (°C)

Et l'humidité absolue par l'équation suivante :

$$\phi = \frac{P_{H_2O}}{P_0}$$

ϕ : Humidité absolue (en %)

P_{H_2O} : Pression partielle de vapeur d'eau à la sortie du réfrigérant (Pa)

P_0 : Pression atmosphérique (Pa)

Puisque la température T_1 du gaz sortant de la colonne réfrigérante est supérieure à celle T_2 (contrôlée) de l'eau du thermostat :

$$\phi = \varphi(T)$$

où : $P_{\text{vap sat}}(T_2) < P_{\text{vap sat}}(T_1)$

donc $P_{H_2O}(T_2) > P_{H_2O}(T_1)$

L'étalonnage est réalisé en mesurant φ pour différentes valeurs de T_2 et différents débits d'air reconstitué.

La Figure II.2 représente les teneurs en vapeur d'eau (% vol.) générée à différentes températures avec cet appareillage et un débit d'air reconstitué de $70 \text{ mL}\cdot\text{mn}^{-1}$. On peut voir qu'un régime stationnaire de composition est atteint quasiment instantanément. Mais il ne s'agit pas de la composition résultant de l'équilibre thermique entre le gaz circulant dans la colonne réfrigérante et celle-ci.

L'étude réalisée en fonction des débits d'air entrant à T_2 constant montre que l'influence du débit est considérablement plus faible que l'effet de la variation de T_2 , dans le même appareillage et avec de l'eau bouillonnante.

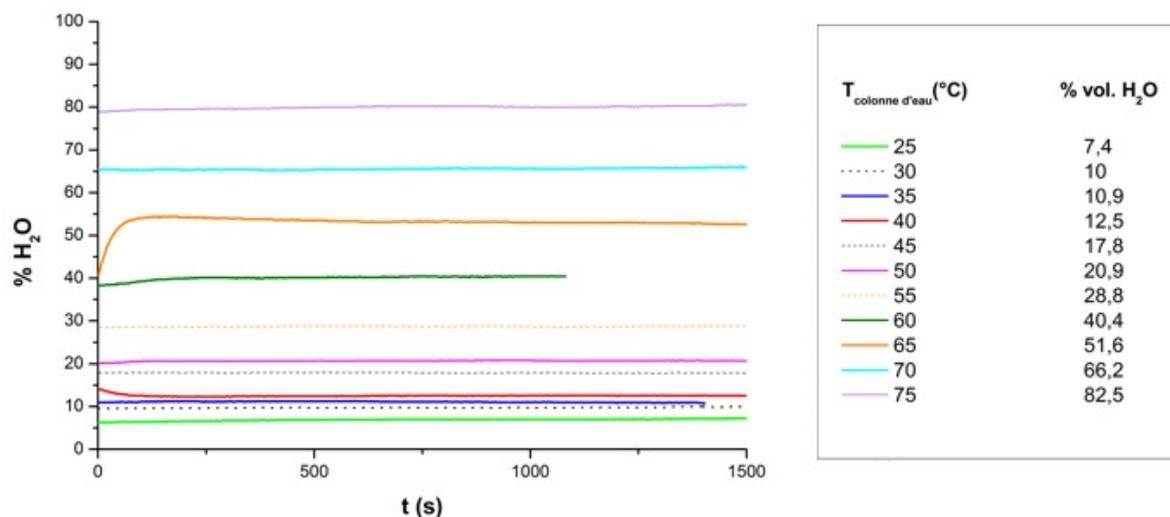


Figure II.2 : Evolution de la teneur en vapeur d'eau dans l'air en fonction de la température du réfrigérant [4]

III.3. Thermobalance sous flux de soufre vapeur

Des tests de sulfuration dans une atmosphère chargée de vapeur de soufre ont été réalisés à l'aide du dispositif expérimental suivant (Figure II.3), fonctionnant en conditions dynamiques. L'échantillon est suspendu à un fil de quartz et placé dans le tube. La vapeur de soufre $\text{S}_{2(\text{g})}$, générée par fusion de soufre solide à l'aide d'un four, est transportée au niveau de l'échantillon par un flux d'hélium pur et désoxygéné sur du zirconium chauffé à 500°C , circulant dans l'enceinte avec un débit de $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La prise de masse est mesurée avec une thermobalance SETARAM TG92.

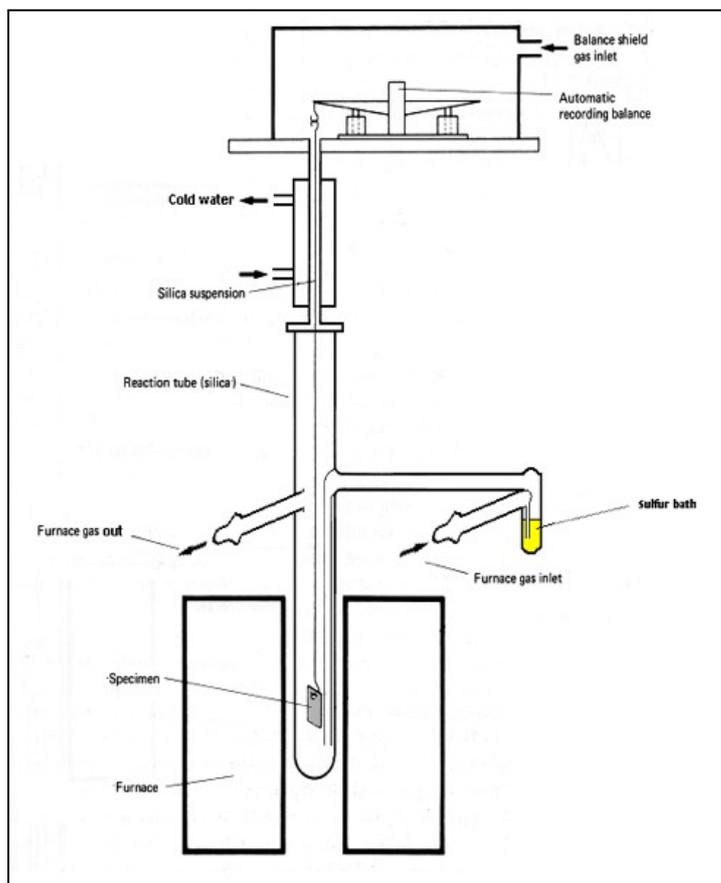


Figure II.3 : Dispositif expérimental de thermobalance sous vapeur de soufre

La tête de balance est protégée d'une dégradation par la vapeur de soufre grâce à un contre-courant d'hélium gazeux, préalablement désoxygéné, et à un système de refroidissement par eau glacée. Ce système est placé avant celle-ci et permettrait la recondensation du soufre par le principe du point froid en fonctionnement dégradé. Un système de diaphragme à l'intérieur du réfrigérant à eau (Figure II.4) permet au flux résultant de la tête de balance et du tube de se combiner et d'être évacué par la sortie de gaz du tube sans perturber la mesure de la prise de masse. Ce rétrécissement permet d'augmenter la vitesse du flux gazeux et, ainsi, de mieux protéger la tête de balance. Pour maintenir l'ensemble de l'enceinte réactionnelle à une température suffisante pour éviter toute recondensation du soufre sur les parois du tube, celui-ci est confiné dans un caisson thermostaté à une température d'environ 300°C.

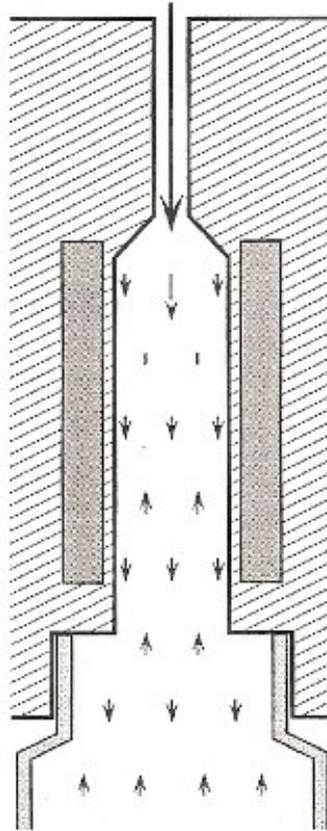


Figure II.4 : Schéma de la section transversale du système de diaphragme de la thermobalance sous vapeur de soufre

La pression de vapeur de soufre est contrôlée par la température du bain de soufre selon le principe du point froid. La vaporisation du soufre est principalement constituée, d'après MEYER [5] de soufre S_8 , qui se dissocie en soufre moléculaire S_2 [6] [7] à proximité de l'échantillon porté à la température de l'expérience (700-900°C). La pression de vapeur de soufre a été déterminée à partir des résultats d'expériences de sulfuration du manganèse, qui a été une réaction très étudiée d'un point de vue cinétique. Les travaux effectués par DANIELEWSKI [8] ont permis d'établir une relation empirique reliant k_p et P_{S_2} :

$$k_p = 7,23 \cdot 10^{-3} P_{S_2}^{1/6} \exp\left(\frac{-120}{RT}\right)$$

D'autre part, les valeurs de la constante de vitesse parabolique de sulfuration du manganèse à une température de 860°C ont été mesurées expérimentalement pour différentes températures du bain de soufre.

En introduisant ces valeurs expérimentales de k_p dans la relation précédente, on calcule les pressions de vapeur de soufre qui sont reportées sur les courbes de la Figure II.5.

Par ailleurs, les travaux réalisés par WEST et MENZIES [9] ont permis de proposer des équations empiriques permettant de calculer la pression de vapeur de soufre générée au point froid en fonction de la température du bain de soufre, à l'équilibre thermodynamique.

L'ensemble des résultats obtenus sont résumés sur la Figure II.5, à la température de 860°C.

Les courbes donnent la pression de vapeur de soufre dans l'enceinte réactionnelle en fonction de la température du générateur de soufre pour deux débits différents afin de préciser l'impact de ce facteur sur les valeurs de pression de soufre. Il est également indiqué les valeurs de pression de soufre résultant de l'équilibre thermodynamique de vaporisation du soufre liquide à cette température. On constate bien sûr, que plus le débit de l'hélium est élevé, plus on s'éloigne des conditions de l'équilibre de vaporisation du soufre liquide.

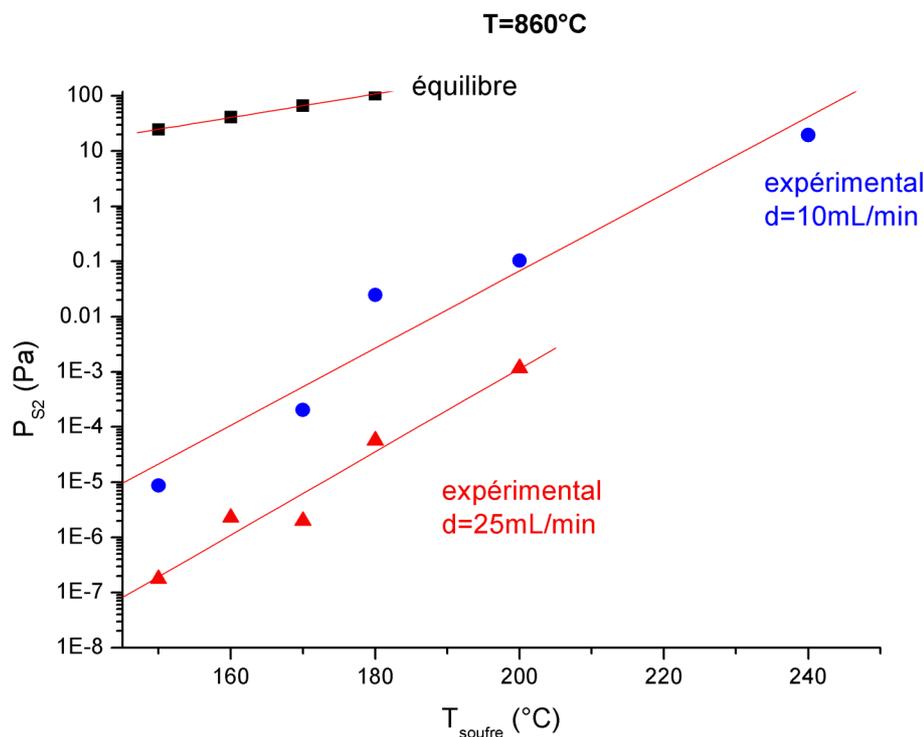


Figure II. 5 : Courbe d'étalonnage $P_{\text{S}_2}=f(T_{\text{S}_2})$ à 860°C

La réaction de sulfuration du manganèse conduisait bien sûr, à la formation d'une couche de sulfure MnS. La coupe transverse d'un échantillon de manganèse sulfuré à 900°C

sous 20 Pa de pression partielle de soufre est présentée sur la Figure II.6. On observe que la couche de MnS est homogène avec une épaisseur de 50 μm environ. Mais sous la couche de sulfure, il apparaît un film d'oxyde MnO d'épaisseur non uniforme de 5-6 μm d'épaisseur en moyenne. Celui-ci s'est développé à la surface du métal lors de l'étape de montée en température de l'échantillon sous courant de gaz inerte. Des essais utilisant de l'acier duplex ont également été menés pour vérifier la capacité de l'appareillage à produire une couche de corrosion formée de composés sulfurés. On observe effectivement que les produits de corrosion sont des sulfures de chrome et de fer (Tableau II. 2 et 3).

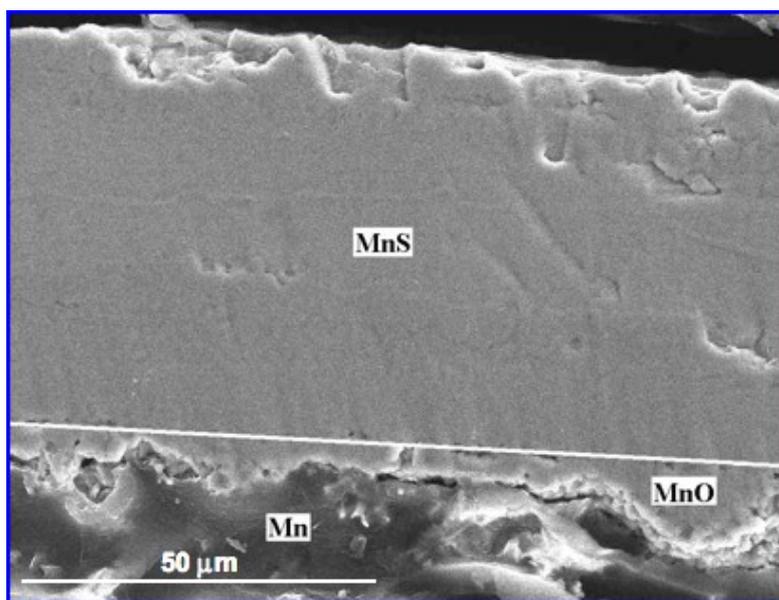


Figure II.6 : Coupe transverse d'un échantillon de manganèse sulfuré sous 20 Pa de pression de vapeur de soufre après 24 h à 900°C

Spectre	O	S	Cr	Mn	Fe	Ni
% at.	8.28	52.79	30.82	0.04	8.01	0.07

Tableau II.2 : Composition de la couche externe d'un acier duplex sulfuré sous 20 Pa de pression de vapeur de soufre après 24 h à 900°C

Spectre	O	S	Cr	Mn	Fe	Ni
% at.	3.59	37.74	21.33	0.08	35.19	2.06

Tableau II.3 : Composition de la couche interne d'un acier duplex sulfuré sous 20 Pa de pression de vapeur de soufre après 24 h à 900°C

III.4. Vieillessement sous vapeur de soufre

Pour effectuer des traitements de plus longues durées sous vapeur de soufre, un dispositif expérimental en condition statique a été spécialement réalisé au laboratoire. Ce dispositif, présenté sur les Figures II.7 et II.8 est placé sous un vide primaire d'hélium après plusieurs purges effectuées avec ce gaz, afin d'éliminer un maximum d'oxygène de l'enceinte réactionnelle.

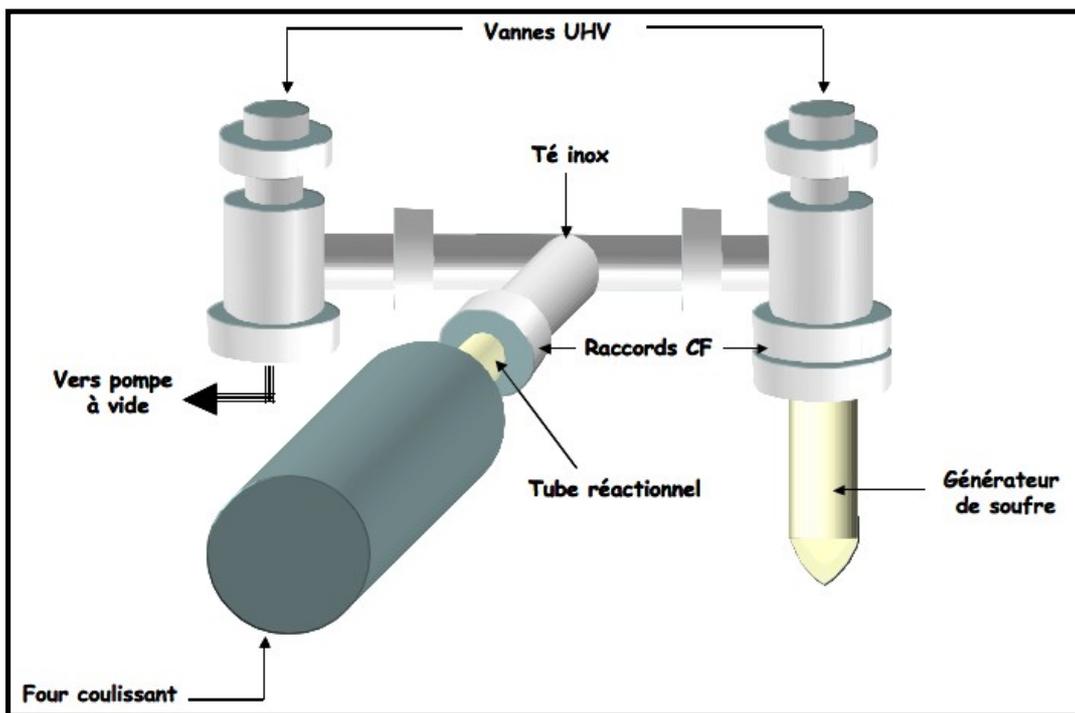


Figure II.7 : Schéma du dispositif de traitement longue durée sous vapeur de soufre en condition statique

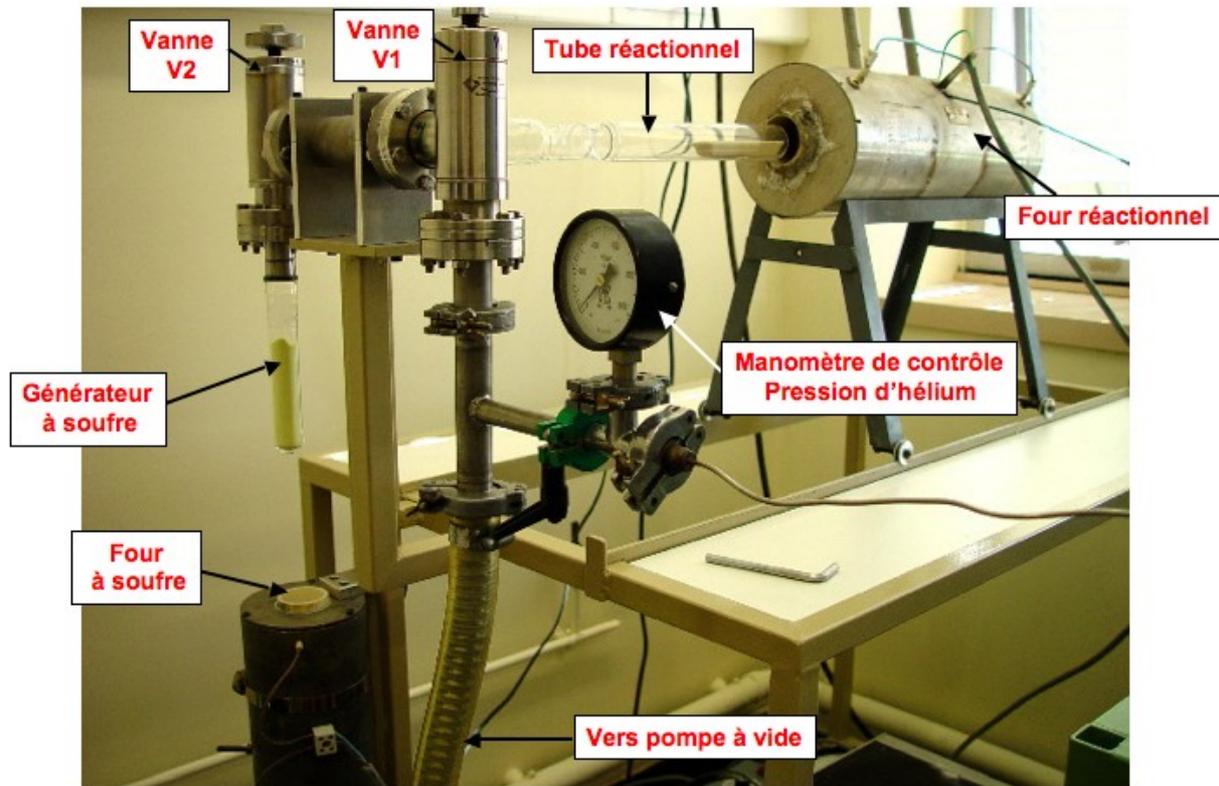


Figure II.8 : Photographie du montage expérimental de traitement longue durée sous vapeur de soufre en condition statique

L'ensemble, constitué des vannes V1 et V2 (Figure II.8), est chauffé pour éviter la recondensation du soufre vapeur avant son arrivée au niveau des échantillons. Les vannes V1 et V2 sont en position ouverte et l'ensemble du montage est rempli d'hélium à la pression atmosphérique, préalablement désoxygéné par un système OXYSORB. Puis l'ensemble est vidé de son gaz. Le cycle de remplissage par l'hélium suivi d'un pompage est réalisé au minimum trois fois successivement, avant le début du traitement de sulfuration. Un dernier remplissage d'hélium est réalisé, la vanne V2 est fermée. Le vide est de nouveau réalisé pour placer le tube sous vide, et la vanne V1 est fermée. La pression de vapeur de soufre est déterminée à partir des travaux de WEST et MENZIES [9], confirmés par les mesures expérimentales effectuées par LAMBERTIN [10], qui conduisaient à l'établissement de la relation suivante donnant la pression de vapeur de soufre en fonction de la température du bain de soufre.

$$\ln (P_{S_2}) = 14,13077 - \frac{4210}{T}$$

Des abaques $P_{S_2} = f(T)$ ou $\ln(P_{S_2}) = g\left(\frac{1}{T}\right)$ sont présentées sur la Figure II.9.

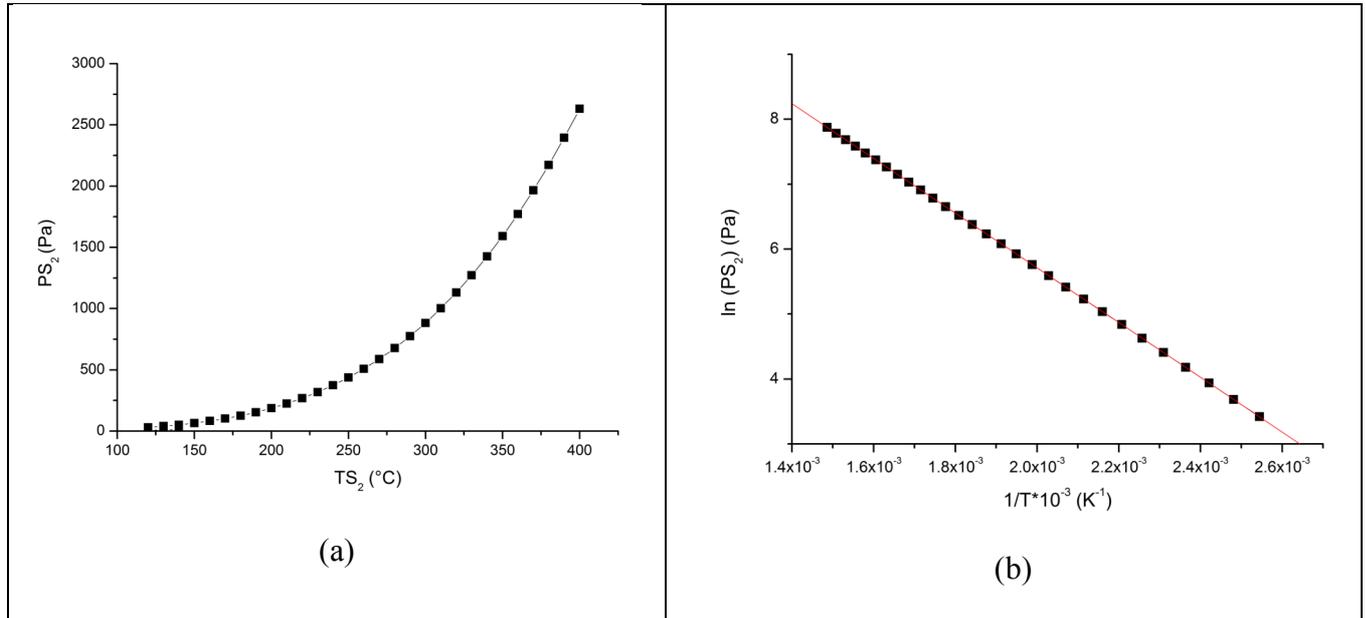


Figure II. 9 : (a) Abaques $P_{S_2} = f(T)$, (b) courbes $\ln(P_{S_2}) = g\left(\frac{1}{T}\right)$

Le soufre est chauffé à la température correspondante à la pression de vapeur de soufre désirée pour le traitement de sulfuration. Une fois la température du bain de soufre atteinte et stable, le four servant à chauffer les échantillons est avancé au niveau de l'encolure du tube en quartz. La vanne V2 est alors ouverte et la vapeur de soufre peut remplir le tube.

IV. Caractérisation des produits de corrosion

IV.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les échantillons ont été caractérisés après cémentation, et après oxydation à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage à émission de champ (MEB FEG, résolution : 1,5 nm) JEOL JSM-6400F couplé à une microsonde à dispersion de rayons X (EDX) Oxford LINK EXLII. Les échantillons observés étaient préalablement carbonés afin d'éviter tout effet de charge. Des sections transversales ont ensuite été préparées pour observer l'organisation des différentes sous-couches sur le substrat.

Dans ce but, du cuivre était d'abord déposé par pulvérisation (appareil Gatan modèle 681) sous un faisceau d'ions argon Ar^+ de 6 keV, d'intensité 100 μA avec un angle d'incidence de 35° . Le film obtenu sert d'accroche au revêtement électrolytique de cuivre qui était ensuite réalisé dans une solution saturée de CuSO_4 . Celui-ci était réalisé en deux étapes : la première pendant 30 min sous une densité de 20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ pour obtenir une fine couche adhérente et mouillant parfaitement la surface de l'oxyde ; la deuxième consistait à poursuivre le revêtement pendant 3 h 30 min sous une densité de 35 $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$, pour former une couche de 100 μm d'épaisseur. Enfin, l'échantillon revêtu était enrobé à froid dans une résine (2/3 de poudre de dibenzoylperoxide avec 1/3 de tetrahydrofuryl-2-méthacrylate liquide). Après tronçonnage et polissage de la section avec du papier SiC jusqu'au grain 1200, les préparations métallographiques sont carbonées avant leur introduction dans la chambre du microscope afin de réaliser les analyses EDX. Celles-ci ont permis d'établir les profils de concentration des éléments du revêtement métallique résiduel jusqu'au substrat sous-jacent.

IV.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les phases formées ont été identifiées par Diffraction des Rayons X (DRX). Le rayonnement X provient d'une anticathode au cuivre (raie $\text{K}\alpha$, $\lambda=0,154056$ nm) et l'appareil utilisé est un compteur courbe INEL 120 CPS. Les analyses ont été effectuées en incidence rasante (de $0,1^\circ$ à 4°) afin d'observer les phases formées en extrême surface. En effet, lorsque le faisceau de rayons X devient de plus en plus rasant, l'onde se propage presque parallèlement à l'interface. Le cas limite θ_c , appelé angle critique, correspond à l'angle pour lequel la direction de l'onde réfractée est exactement parallèle à l'interface. La relation suivante permet de connaître l'angle critique en fonction de la longueur d'onde du rayonnement et la masse volumique du matériau étudié :

$$\theta_c = 1,6 \cdot 10^{-3} \sqrt{\rho \lambda^2}$$

Où λ est la longueur d'onde de la radiation émise par la source de rayon X, exprimée en \AA et ρ étant la masse volumique du matériau en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Pour l'angle critique θ_c , il se produit un changement de réaction du milieu vis-à-vis de l'onde. Lorsque l'angle d'attaque θ est supérieur à θ_c , l'onde est faiblement réfléchiée et très peu déviée. La profondeur de pénétration dépend du coefficient d'adsorption et augmente régulièrement jusqu'à l'incidence normale. Au contraire lorsque θ est inférieur à θ_c , l'onde est

fortement réfléchi. La déviation est alors supérieure à celle du cas précédent et l'onde se déplace dans le matériau pratiquement parallèlement à l'interface, en restant localisée dans une épaisseur de quelques nanomètres. Tant que l'on est en dessous de l'angle critique, l'onde reste canalisée dans une couche d'une vingtaine d'angströms quel que soit le coefficient d'absorption du matériau traversé. Au-dessus de l'angle critique, la profondeur de pénétration augmente régulièrement et dépend alors du coefficient d'absorption du matériau traversé à la longueur d'onde considérée [11].

Ainsi, on peut faire varier la profondeur sondée entre quelques nanomètres et quelques micromètres en ajustant l'angle d'attaque autour de l'angle critique, surtout par valeurs supérieures. Ainsi, avec un matériau multicouche, on peut sonder une à une les couches.

En faisant varier l'angle d'incidence, il est possible d'analyser la couche superficielle sur plusieurs profondeurs (par exemple, profondeur d'analyse de 15 nm pour 0,5°, et profondeur d'analyse de 130 nm pour 1,5°).

Plus pratiquement, la profondeur affectée par l'onde incidente est donnée par la formule suivante :

$$\tau = \frac{\sin^2\omega - \sin^2\psi}{2\mu\sin\omega\sin\psi}$$

τ : épaisseur affectée par l'onde incidente

ω : angle d'incidence du rayonnement X

$\psi = 90 - \omega$

μ : coefficient d'absorption du matériau

REFERENCES

1. B. Pieraggi, *Oxidation of Metals*, 1987. **27**.
2. S.R.J. Saunders, M. Monteiro and F. Rizzo, *The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review*, *Progress in Materials Science*, 2008. **53**(5): p. 775-837.
3. Groupement de recherche du CNRS EVAPE n°3054, *Etude du vieillissement à haute température de matériaux métalliques sous vapeur d'eau*, 2007-2010.
4. S. Chevalier et al., *Water vapor effect on high-temperature oxidation behavior of Fe₃Al intermetallics*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2009. **10**: p. 1-6.
5. B. Meyer, *Chemical Reviews*, 1976. **76**(3): p. 367.
6. P. Mondain-Monval, P. Pascal " *Nouveau traité de chimie générale*"- Masson et cie, PARIS, 1960. tome 13 (fascicule 1): p. 799.
7. A. Galerie, Thèse d'état, Grenoble, 1977.
8. M. Danielewski and S. Mrowec, *Microthermogravimetric studies of the kinetics and thermodynamics of heterogeneous reactions in sulphur-containing atmospheres*, *Journal of Thermal Analysis*, 1984. **29** p. 1025-1032.
9. P. West and H. Menzies, *J. Phys. Chim.*, 1929. **33**(188 c).
10. M. Lambertin, *Etude cinétique et morphologique de la sulfuration de quelques métaux (W, Ag, Cu, Fe) par le soufre vapeur*, Thèse d'état, Dijon, 1975.
11. J.P. Eberhart, *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*, Doin éditeurs, 1976.

Chapitre III.

Réalisation des revêtements TiAl_x

I. Réalisation des revêtements d'aluminiures par cémentation en caisse

Dans cette partie, on décrira le procédé de réalisation des revêtements sur les substrats choisis et les différents revêtements réalisés qui seront caractérisés par les moyens décrits dans le chapitre II.

Avant d'être aluminisé, les échantillons, d'une superficie totale avoisinant 2 cm², sont polis jusqu'au grain 1200 avec du papier SiC puis nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol. Ensuite, ils sont aluminisés par la méthode de cémentation en caisse.

Les échantillons à traiter sont plongés dans des creusets en alumine contenant un mélange de poudres composé de x % en masse d'alumine (activé, -325mesh, pur à 92 %), y % en masse d'aluminium (pur à env. 99 %, granulométrie : 100 μ m) et z % en masse de NH_4Cl [1] [2] [3]. Chacune de ces poudres a un rôle bien défini : l'alumine est un agent inerte qui sert à empêcher le frittage des poudres, NH_4Cl est un activateur thermique qui permet la mise en phase vapeur de l'aluminium sous la forme de chlorure d'aluminium $AlCl_3$. L'aluminium est l'élément à déposer. Quelque fois, l'alumine a été remplacée par l'yttrine Y_2O_3 . L'ensemble creuset-cément est placé dans un tube en quartz et soumis à un balayage de gaz inerte (argon) pendant plusieurs heures afin d'éliminer l'oxygène et la vapeur d'eau (Figure III.1), afin d'éviter l'oxydation des échantillons lors du traitement de cémentation. Le tube est alors introduit dans un four horizontal tubulaire. Celui-ci est porté à 1000°C avec une vitesse de montée en température de l'ordre de 10 °C.min⁻¹. Les échantillons sont maintenus à 1000°C pendant 5 h. A la fin du traitement le tube est ramené à la température ambiante à raison de 10 °C.min⁻¹, toujours sous balayage d'argon. Les échantillons sont alors retirés du cément puis nettoyés minutieusement sous ultrasons, avec de l'éthanol, afin d'éliminer les traces éventuelles de cément. Le Tableau III.1 résume les différentes compositions du cément qui conduit aux différents revêtements intermétalliques indiqués et décrits par la suite.

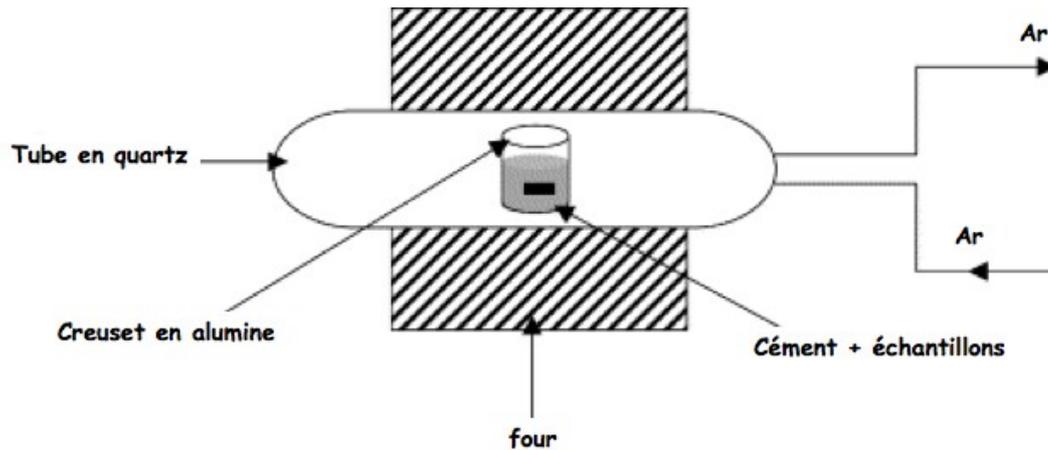


Figure III.1 : Dispositif expérimental de la cémentation en caisse

Condition (n°)	Composition du ciment (% massique)		Titane pur	
			nature de l'agent inerte	
	Al	agent inerte	Al_2O_3 (a)	Y_2O_3 (b)
1	15	82	$TiAl_3$ (25 μ m) / $TiAl_2$ (5 μ m) / $TiAl$ (3 μ m)	$TiAl_2$ (5 μ m) / $TiAl$ (5 μ m) / Ti_2Al (4 μ m)
2	10	87	$TiAl_3$ (15 μ m)	$TiAl_2$ (2 μ m) / $TiAl$ (2 μ m) / Ti_3Al (7 μ m)
3	5	92	$TiAl$ (5 μ m) / Ti_3Al (10 μ m)	$TiAl$ (3 μ m) / Ti_3Al (5 μ m)
NH ₄ Cl représente 3% de la masse totale du ciment				

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des conditions de composition des ciments et de la nature chimique des phases du revêtement formé

II. Réalisation des revêtements d'aluminiures sur le titane pur

II.1. Revêtement TiAl

Ils sont observés lorsque le ciment est pauvre en aluminium (5%) quelle que soit la nature de l'agent inerte, alumine ou yttrine. La Figure III.2 montre une image MEB d'électrons rétrodiffusés de la coupe transversale d'un revêtement formé sur le titane pur dans les conditions 3-(a) indiquées dans le Tableau III.1, ainsi que le profil de concentration du titane et de l'aluminium correspondant.

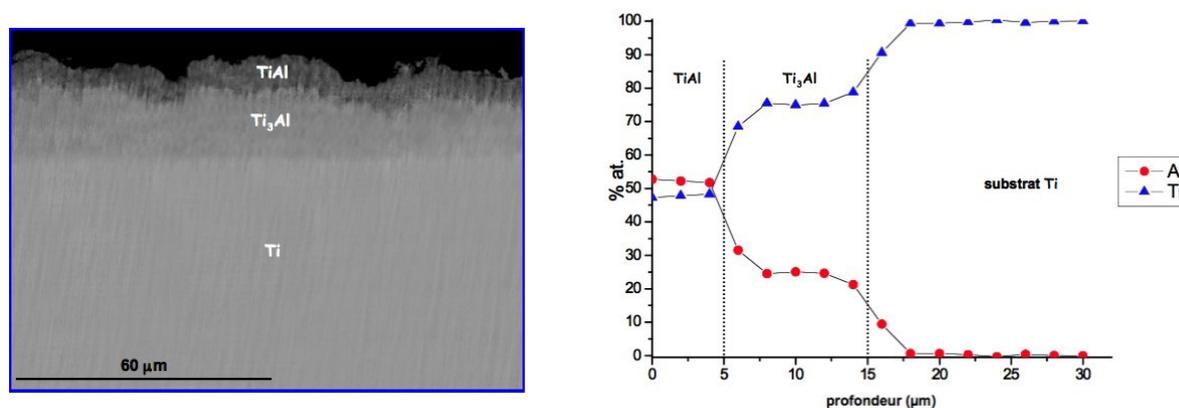


Figure III.2 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale d'un revêtement de TiAl réalisé par cémentation en caisse sur le titane pur et le profil de concentration élémentaire associé

Le revêtement intermétallique est formé par TiAl sur 5 µm d'épaisseur en extrême surface, au-dessus d'une zone d'environ 10 µm composée par la phase Ti₃Al, adjacente au substrat initial.

La surface des échantillons présente un aspect homogène avec quelques inclusions d'alumine (Figure III.3). Ces inclusions ont déjà été observées et ont été attribuées à la présence éventuelle d'une petite quantité d'oxygène dans le tube lors de l'aluminisation [3]. Les inclusions d'alumine peuvent également provenir du mélange de poudres utilisé lors de la cémentation en caisse. Elles ne semblent pas jouer de rôle dans le comportement ultérieur du revêtement, vis-à-vis de l'oxydation.

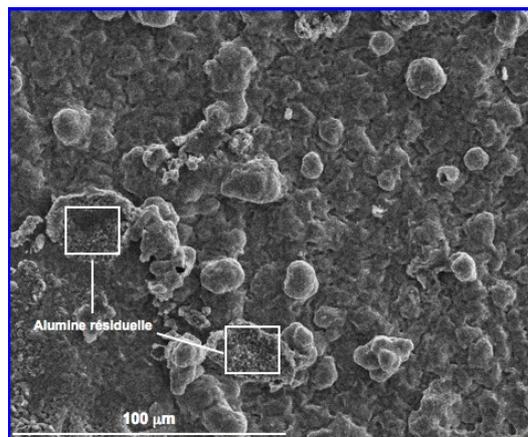


Figure III.3 : Image MEB de la surface d'un revêtement d'aluminiure de titane $TiAl$ formé sur le titane pur

II.2. Revêtement $TiAl_2$

Ils sont observés lorsque la cémentation en caisse est réalisée avec l'yttrine comme agent inerte et un ciment contenant 10% et plus d'aluminium. La Figure III.4 est une image MEB d'électrons rétrodiffusés de la coupe transversale du revêtement formé sur le titane pur dans les conditions 1-(b) du Tableau III.1, ainsi que le profil de concentration du titane et de l'aluminium correspondant.

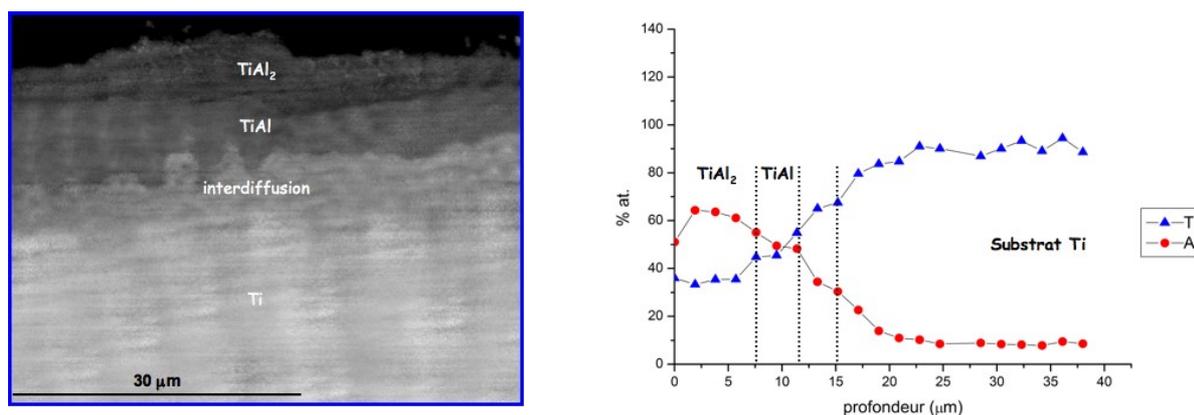


Figure III.4 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale d'un revêtement de $TiAl_2$ réalisé par cémentation en caisse sur le titane pur et le profil de concentration élémentaire associé

Il est formé d'une première sous-couche composée de la phase $TiAl_2$ d'environ $5\ \mu m$ d'épaisseur en extrême surface. Elle surmonte une zone d'environ $5\ \mu m$ composée de la phase $TiAl$. On observe en dessous une zone d'interdiffusion de l'aluminium et du titane d'environ $10\ \mu m$ avant le substrat de titane.

La surface est homogène et formée de circonvolution (Figure III.5). On remarque encore la présence de particules d'alumine restant après le processus d'aluminisation.

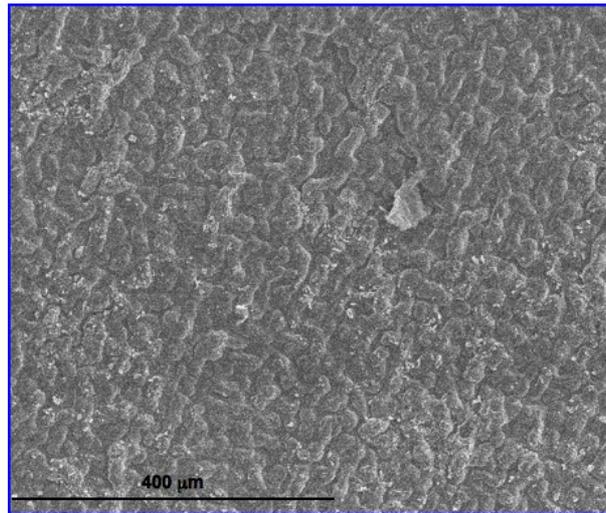


Figure III.5 : Image MEB de la surface d'un revêtement d'aluminiure de titane $TiAl_2$ formé sur le titane pur

De la même manière, avec le ciment à 10% d'aluminium (conditions 2-(b) du Tableau III.1) on constate la formation de $TiAl_2$ en extrême surface.

Mais, en remplaçant l'yttrine par l'alumine (conditions 1-(a) ou 2-(a)), le revêtement observé n'est plus de même nature, comme cela est décrit au paragraphe suivant.

II.3. Revêtement $TiAl_3$

Les revêtements sont formés lorsque la cémentation est réalisée avec l'alumine comme agent inerte et un ciment contenant 10% et plus d'aluminium. La Figure III.6 est une image MEB d'électrons rétrodiffusés de la coupe transversale du revêtement formé sur le titane pur dans les conditions 1-(a) du Tableau III.1, ainsi que le profil de concentration du titane et de l'aluminium correspondant.

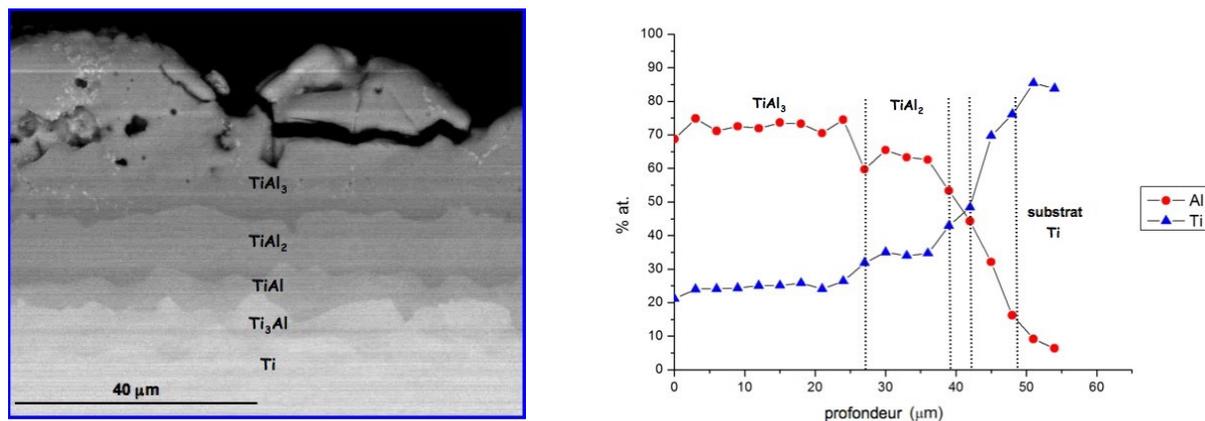


Figure III.6 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe transverse d'un revêtement de $TiAl_3$ réalisé par cémentation en caisse sur le titane pur et le profil de concentration élémentaire associé

Il est constitué d'une sous-couche composée de la phase $TiAl_3$, d'environ $25 \mu m$ d'épaisseur à l'extrême surface, qui surmonte une sous-couche d'environ $5 \mu m$ composée de la phase $TiAl_2$. On observe ensuite une zone d'interdiffusion où l'on peut identifier $TiAl$ et Ti_3Al avant le substrat de titane.

La surface est homogène et circonvoluée (Figure III.7).

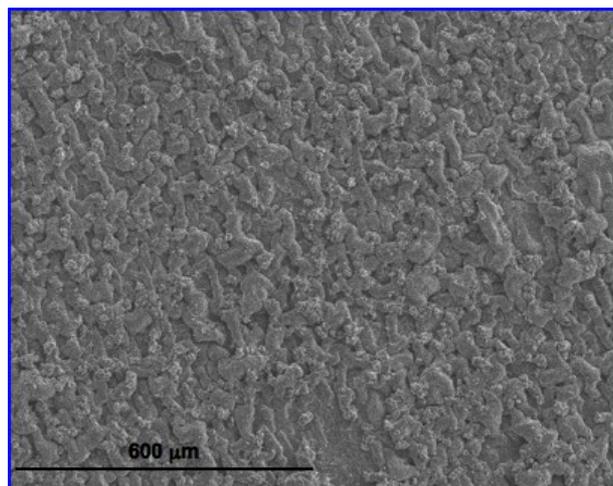


Figure III.7 : Image MEB de la surface d'un revêtement d'aluminiure de titane $TiAl_3$ formé sur le titane pur

Lorsque la composition du ciment est celle définie en 2-(a) du Tableau III.1, on observe également la formation de $TiAl_3$ en extrême surface. La Figure III.8 est une image MEB d'électrons rétrodiffusés de la coupe transverse du revêtement formé sur le titane pur ainsi que le profil de concentration en titane et aluminium correspondant. La teneur en aluminium avec un ciment à l'alumine est modifiée avec une teneur de 10% massique (contre 15% précédemment).

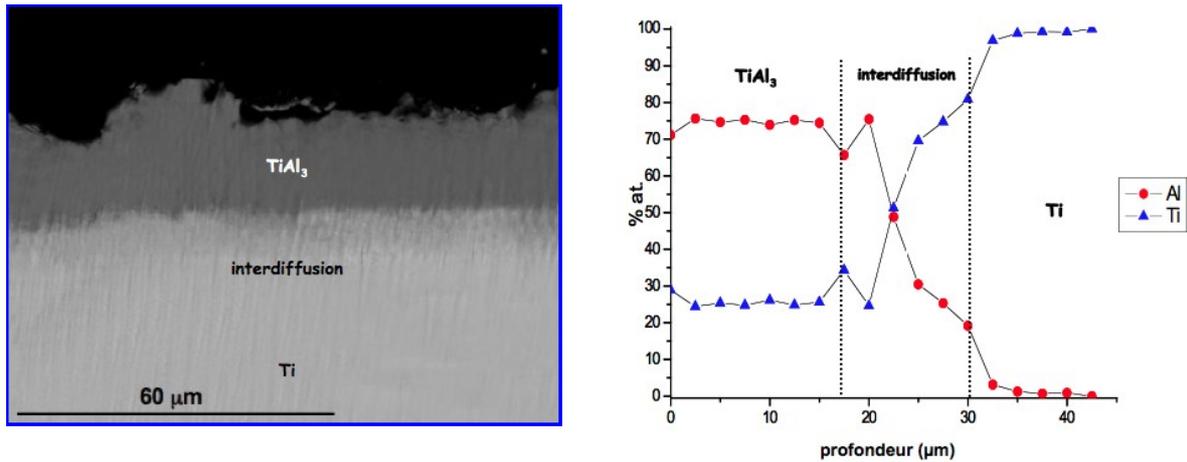


Figure III.8 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe transverse d'un revêtement de $TiAl_3$ réalisé par cémentation en caisse sur le titane pur et le profil de concentration élémentaire associé

Le revêtement est formé d'une seule sous-couche composée de la phase $TiAl_3$, d'environ 15 µm d'épaisseur, qui surmonte une zone d'interdiffusion d'environ 15 µm avant le substrat de titane initial.

La surface du revêtement présente le même aspect que précédemment (Figure III.7).

II.4. Conclusion

Dans les conditions opératoires retenues, 5 h à 1000°C sous un flux d'argon circulant à la pression atmosphérique, les revêtements intermétalliques formés sur le titane pur sont relativement épais et généralement constitués de plusieurs sous-couches. Plus on s'éloigne de l'interface gaz/substrat, moins la teneur en aluminium des composés intermétalliques composant ces sous-couches est élevée.

Les revêtements les plus épais sont ceux qui présentent la phase $TiAl_3$ en surface avec une épaisseur d'environ une trentaine de micromètres contre une dizaine pour les revêtements formés avec $TiAl_2$ ou $TiAl$ en surface. Aucune particule provenant du ciment n'a été retrouvée au sein de la couche cimentée. Tous ces revêtements sont compacts et parfaitement adhérents au substrat. Même si la cémentation s'effectue en une seule étape à haute température ($1000^\circ C / 5 h$), la formation d'un revêtement sans pores ni impuretés nous conduit à penser que le processus de croissance du revêtement retenu est contrôlé par la diffusion interne de l'aluminium vers le titane. Ceci correspond au procédé dit à "haute activité" du ciment (Figure III.9) similaire à l'aluminisation haute activité du nickel décrite par DURET et PICHOIR [4]. Cette aluminisation est habituellement réalisée en deux étapes : diffusion de l'aluminium, puis traitement thermique d'homogénéisation à température plus élevée que celle de la cémentation.

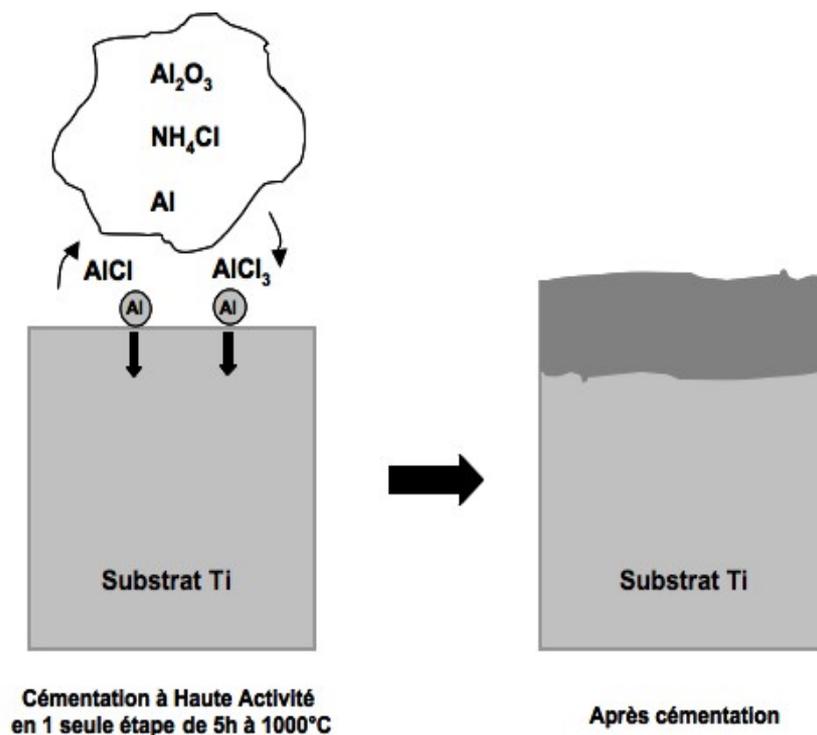


Figure III.9 : Sens de croissance de la couche cimentée dans le cas de l'aluminisation du titane pour une haute activité de l'aluminium dans le ciment

III. Réalisation de revêtements d'aluminiures sur l'alliage TA6V

Le Tableau III.2 résume les différentes compositions du ciment qui ont permis d'obtenir les différents revêtements intermétalliques indiqués et décrits par la suite, sur l'alliage TA6V.

Condition n°	Composition du ciment (% massique)		TA6V
	Al	Agent inerte Al_2O_3	
1	15	82	$TiAl_3$ (3 μ m) / $TiAl_2$ (3,5 μ m) / TiAl (3,5 μ m)
2	5	92	TiAl (7 μ m) / Ti_3Al (17 μ m)
NH ₄ Cl représente 3% de la masse totale du ciment			

Tableau III.2. Tableau récapitulatif des conditions de composition des ciments et de la nature chimique des phases du revêtement formé

Comme les ciments à l'yttrine ne conduisaient jamais à la formation de $TiAl_3$ en surface du titane pur, aucune expérience n'a été conduite avec cet agent inerte dans le cas de l'alliage TA6V.

III.1. Revêtement TiAl

La Figure III.10 est une image MEB d'électrons rétrodiffusés de la coupe transversale du revêtement formé sur l'alliage TA6V selon les conditions n°2 du Tableau III.2, avec les profils de concentration du titane, de l'aluminium et du vanadium correspondant.

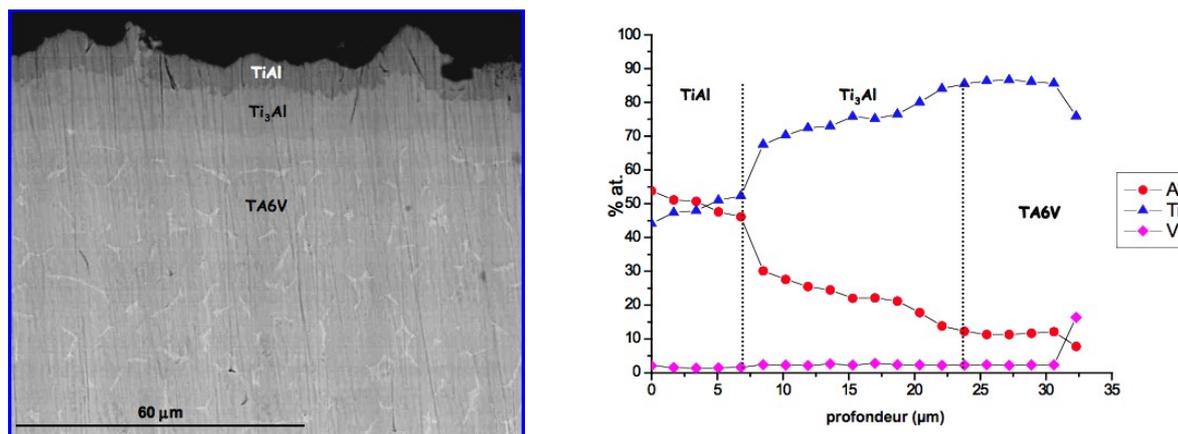


Figure III.10 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe transverse d'un revêtement de TiAl réalisé par cémentation en caisse sur l'alliage TA6V et le profil de concentration élémentaire associé

Il est formé d'une sous-couche composée de TiAl, d'environ 7 μm d'épaisseur, en extrême surface. Elle surmonte une sous-couche d'environ 17 μm composée de la phase Ti₃Al, qui est adjacente au substrat initial.

Les zones claires apparaissant au sein du substrat sont plus riches en vanadium (environ 15 % at. pour une teneur normale moyenne de 3 à 4 % at.).

III.2. Revêtement TiAl₃

La Figure III.11 est une image MEB d'électrons rétrodiffusés de la coupe transverse du revêtement formé sur l'alliage TA6V dans les conditions n°1 du Tableau III. 2, avec les profils de concentration du titane, de l'aluminium et du vanadium correspondant.

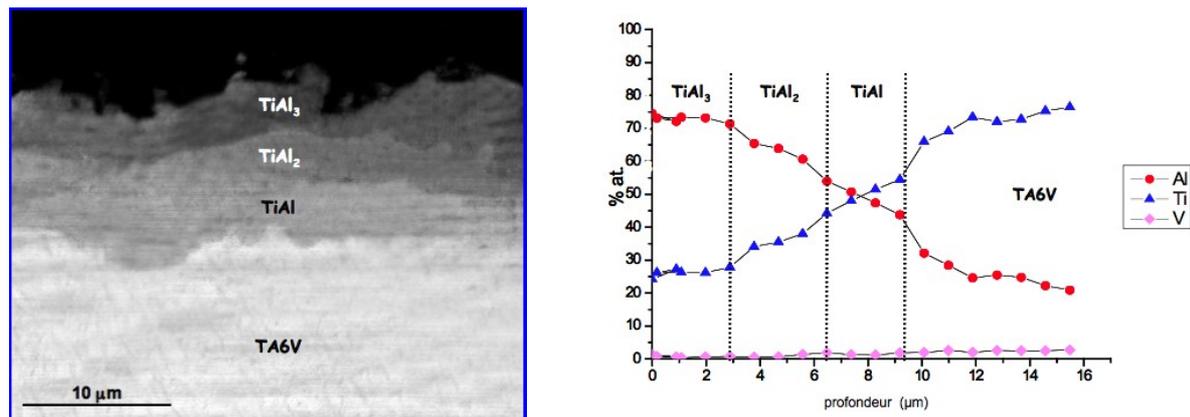


Figure III.11 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe transverse d'un revêtement de $TiAl_3$ réalisé par cémentation en caisse sur l'alliage TA6V et le profil de concentration élémentaire associé

Il est formé d'une sous-couche composée de la phase $TiAl_3$ d'environ $3 \mu m$ d'épaisseur, en extrême surface. Elle surmonte une sous-couche d'environ $3,5 \mu m$ composée de $TiAl_2$, puis d'une sous-couche composée de $TiAl$ d'environ $3,5 \mu m$. Celle-ci est adjacente au substrat de TA6V.

Dans les mêmes conditions de cémentation que celles retenues pour le titane pur (5 h à $1000^\circ C$ sous une circulation d'argon à la pression atmosphérique), les revêtements intermétalliques réalisés sur l'alliage TA6V sont aussi formés de plusieurs sous-couches empilées de composés intermétalliques dont la teneur en aluminium décroît en allant vers le substrat.

III.3. Conclusion

Les revêtements formés sur l'alliage TA6V sont compacts et parfaitement adhérents au substrat. Aucune particule provenant du ciment n'est présente au sein de la couche de cémentation. L'observation de la phase Ti_3Al en dessous de la sous-couche de $TiAl$ confirme que le processus de cémentation est contrôlé par la diffusion de l'aluminium vers le substrat, comme dans le cas du titane pur.

REFERENCES

1. Z.D. Xiang, S. Rose and P.K. Datta, *Pack deposition of coherent aluminide coatings on g-TiAl for enhancing its high temperature oxidation resistance*, Surface and Coatings Technology, 2002. **161**: p. 286-292.
2. C. Houngninou, S. Chevalier and J.P. Larpin, *Synthesis and characterisation of pack cemented aluminide coatings on metals*, Applied Surface Science, 2004. **236**(1-4): p. 256-269.
3. A. Chien, D. Gran, P. Shen, *Materials Science and Engineering*, 1996. **215**(A206).
4. C. Duret and R. Pichoir, *Coatings for High Temperature Applications*, édité par E. Lang (Appl. Sci. Pub., 1983), pp 33-78.

Chapitre IV

A) Comportement à haute température du titane revêtu sous air

I. Oxydations isothermes sous air de laboratoire entre 700°C et 900°C des échantillons de titane revêtus

Trois températures ont été retenues pour les tests d'oxydation : 700°C, 800°C et 900°C. Elles correspondent à la gamme de température de service des matériaux revêtus dans l'aéronautique, notamment pour les aubes de turbines. Dans la suite de tout ce chapitre, on désignera par l'appellation revêtement de TiAl, ou de TiAl₂ ou de TiAl₃ le revêtement dont la couche superficielle est composée de cette phase intermétallique.

I.1. Revêtement de TiAl

Les résultats cinétiques concernant l'oxydation de courte durée (24 h) de ces échantillons sont présentés sur la Figure IV.1. Les valeurs des constantes de vitesse de croissance de la couche d'oxyde sont résumées dans le Tableau IV.1. Les constantes paraboliques, k_p , sont déterminées à partir des courbes $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t})$ [1]. Elles sont déterminées après que le régime stationnaire soit établi. Le cas échéant, des constantes de vitesse linéaires k_l sont également déterminées.

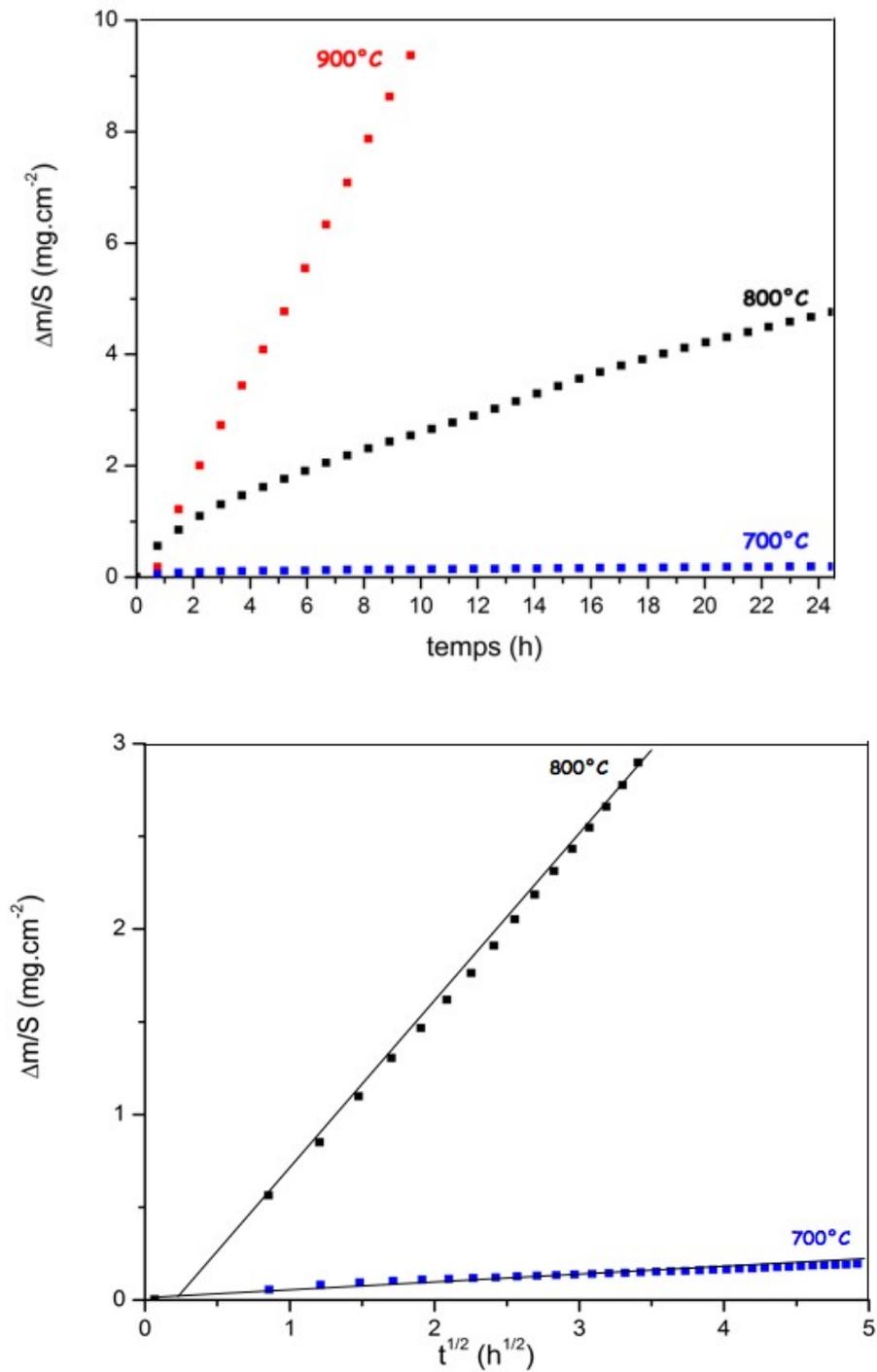


Figure IV.1 : Courbes d'avancement et transformées linéaires de l'oxydation du titane pur revêtu TiAl à 700°C, 800°C et 900°C pendant 24 h sous air de laboratoire

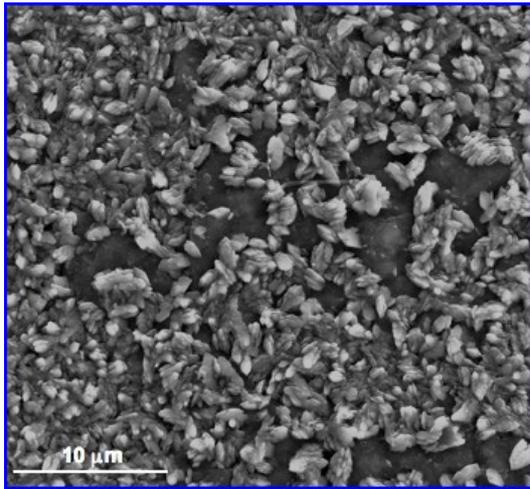
Température	900°C	800°C	700°C
k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹) TiAl	/	2.10 ⁻¹⁰	2.10 ⁻¹³
k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹) TiAl	2.10 ⁻⁷	/	/

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes paraboliques et/ou linéaire des vitesses d'oxydation du titane pur revêtu TiAl

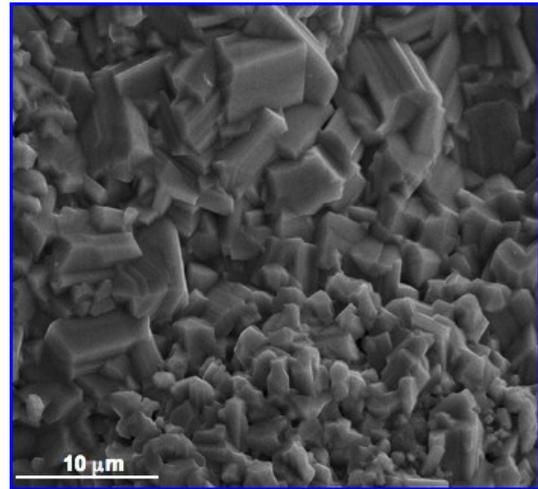
A 700°C et 800°C, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde suit la loi parabolique dans le cas du titane revêtu TiAl. A 900°C, le régime stationnaire est linéaire au bout de 2 h d'oxydation. La croissance de la couche d'oxyde est rapide à 900°C. Elle est ralentie à 700°C et 800°C ; on constate une différence importante des valeurs de k_p pour ces deux températures.

A 800°C et 900°C, la surface de la couche d'oxyde présente la morphologie typique de l'oxyde de titane TiO₂ rutile : elle est entièrement recouverte de gros cristaux quadratiques. Les cristaux font environ 10 µm de long à 900°C contre un peu plus de 5 µm de long à 800°C. A 700°C, la surface n'est pas encore complètement recouverte, mais elle présente déjà de nombreux cristaux en cours de croissance (Figure IV.2).

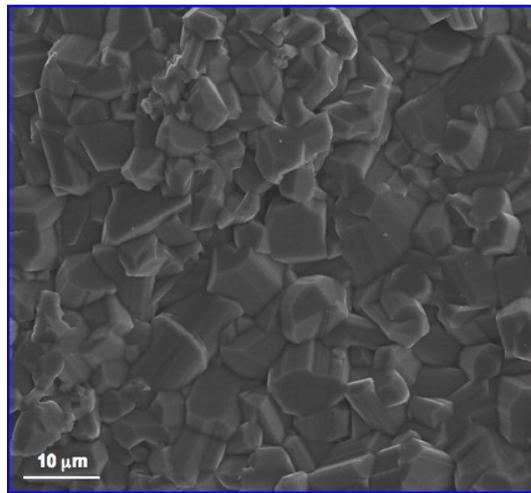
L'analyse EDX confirme la formation d'oxyde de titane TiO₂ à 700°C, 800°C et 900°C. Aucune zone écaillée n'est visible et aucune amorce de fissures n'est détectée.



(a) – 700°C



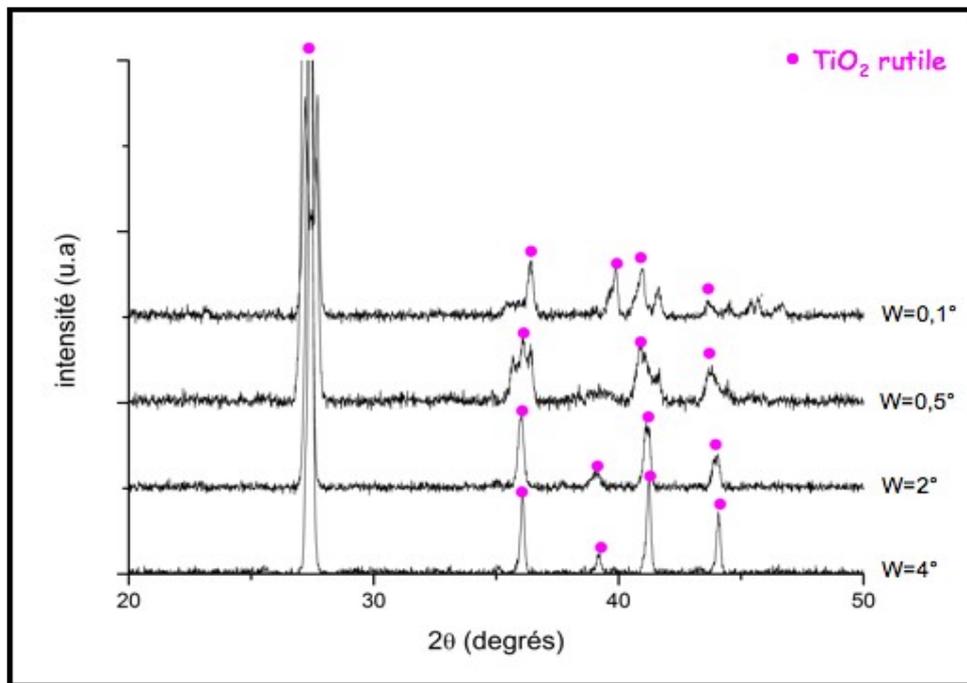
(b) – 800°C



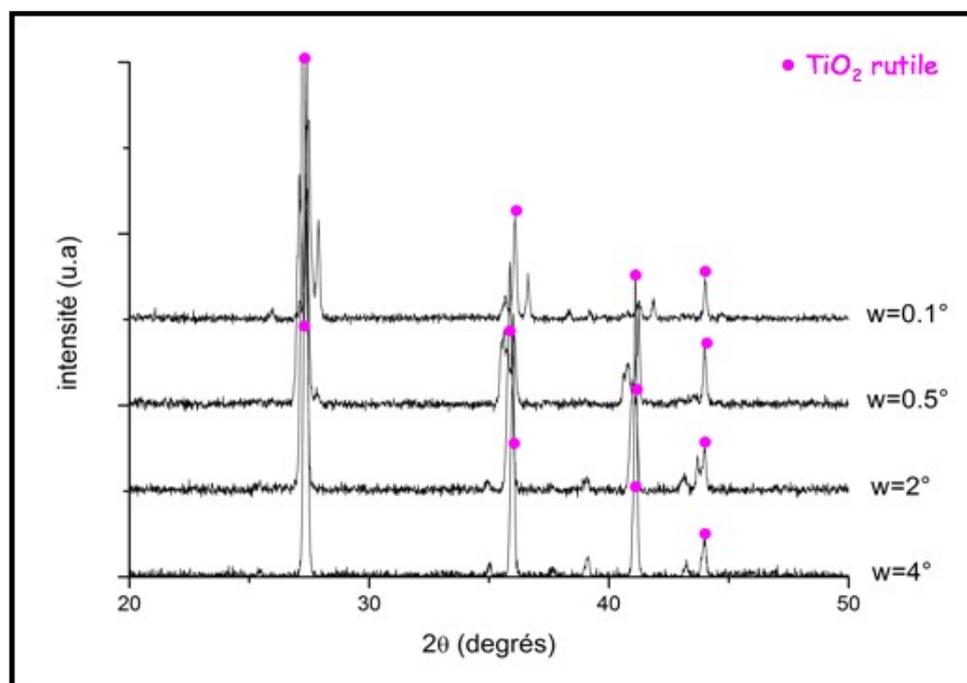
(c) – 900°C

Figure IV.2 : Images MEB de la surface du titane pur revêtu TiAl oxydé 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

La formation de TiO_2 rutile est également confirmée par les analyses DRX réalisées à 800°C et 900°C (Figure). Les diffractogrammes sont réalisés pour différents angles d'incidence ($0,1^\circ$, $0,5^\circ$, 2° et 4°) afin d'atteindre la nature des phases formées, en fonction de la profondeur examinée. La phase rutile est détectée aussi bien en extrême surface que plus en profondeur, ce qui indique que c'est la phase majoritaire de la couche d'oxyde.



(a) – 800°C



(b) – 900°C

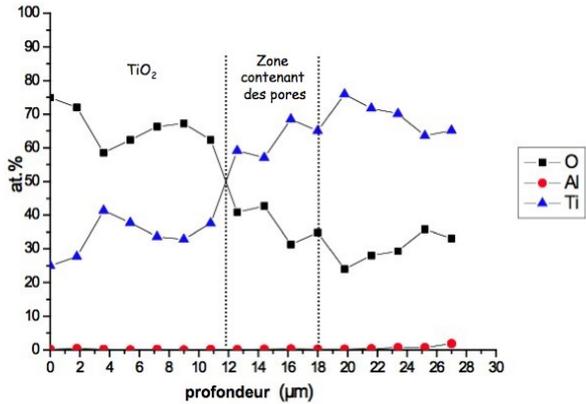
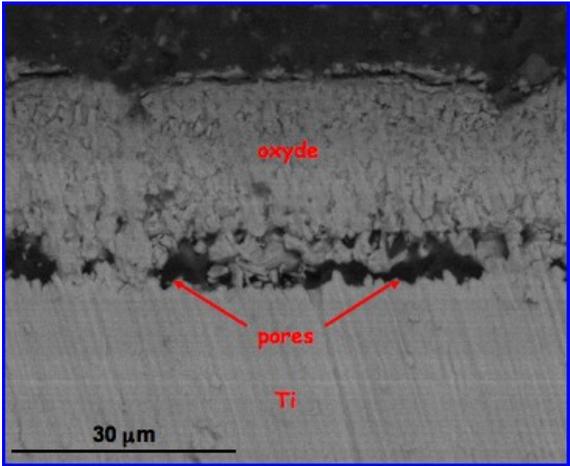
Figure IV.3 : Diffractogrammes de la surface du titane pur revêtu TiAl oxydé 24 h sous air à 800°C (a) et 900°C (b)

L'observation des coupes transversales permet de suivre l'évolution de la constitution du revêtement intermétallique pendant le traitement d'oxydation.

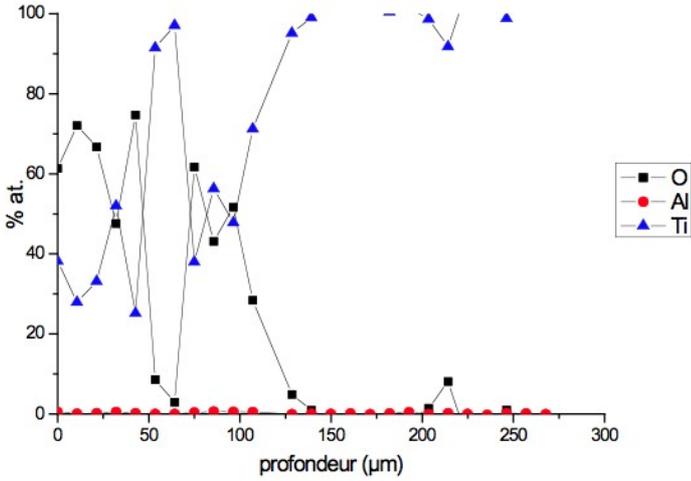
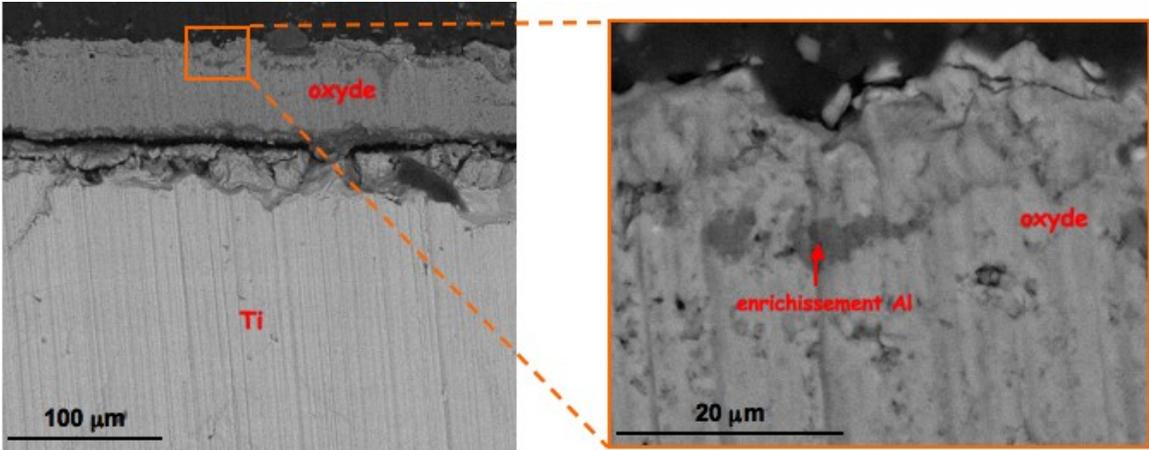
A 700°C le revêtement initial a été entièrement consommé. La couche de TiO₂ fait environ 12 µm d'épaisseur. Elle présente une forte porosité et n'est ni dense ni protectrice. Elle surmonte une zone d'oxyde d'environ 15 µm qui est adjacente au substrat de titane. La formation de cavités est observée au niveau de l'interface couche d'oxyde/substrat. Elle résulte de la coalescence de lacunes métalliques liées au processus de formation de la couche d'oxyde.

A 800°C, la quasi totalité de l'aluminium a été consommé comme à 700°C. Une faible fraction de l'aluminium (non détectée par EDX) du revêtement a été oxydé en alumine ; dispersée aléatoirement dans la couche de rutile. La couche de TiO₂ est plus épaisse qu'à 700°C (environ 125 µm). La porosité de cette couche d'oxyde est moindre qu'à 700°C, mais elle est totalement décollée au niveau de l'interface couche d'oxyde/substrat (Figure IV.4.b).

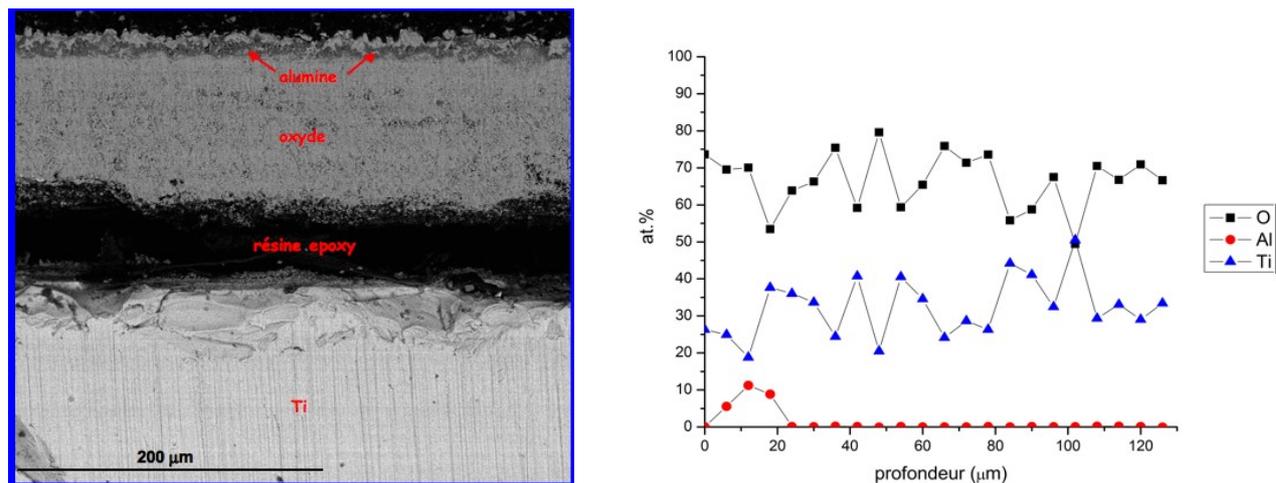
A 900°C la couche d'oxyde formée est composée d'oxyde de titane et mesure environ 125 µm d'épaisseur. Elle présente de nombreux pores internes et est entièrement décollée du substrat. On observe une zone d'environ 5 µm plus riche en alumine, mais qui ne forme cependant pas une couche compacte et protectrice. La position de cette zone suggère que l'alumine se soit formée aux dépens du film de TiAl sans pour autant former de couche protectrice, certainement à cause de la croissance simultanée des cristaux de rutile (Figure IV.4.c).



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure IV.4 : Coupes transverses et profils de concentration élémentaire du titane pur revêtu TiAl oxydé 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

En résumé...

Le revêtement de TiAl a été testé en oxydation sous air sec pendant 24h. Les principales observations sont:

- A 700°C, 800°C et 900°C, la couche d'oxyde est principalement composée de TiO₂ rutile. De l'alumine α-Al₂O₃ est cependant détectée lors de l'observation en coupe transversale sous forme plus ou moins dispersée au sein de la couche. La couche d'oxyde est épaisse, présente de nombreux pores et elle est décollée du substrat au niveau de l'interface métal/couche d'oxyde.

- La croissance de la couche d'oxyde à 700°C et 800°C suit un comportement parabolique. A 900°C, la cinétique de croissance est linéaire.

- A 900°C, la cinétique de croissance de la couche doit être probablement contrôlée par la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la couche poreuse d'oxyde. C'est la réaction à l'interface qui régit alors la vitesse de la réaction.

Après 24 h d'oxydation, on constate l'épuisement du réservoir initial d'aluminium qui a été oxydé en alumine, sans jamais former de couche protectrice. On retrouve cet oxyde sous forme dispersée au sein de la couche de rutile. Le schéma réactionnel suivant résume les observations faites à 900°C (Figure IV.5). Pour chacune des températures, des cavités se forment à l'interface métal/dépôt. Celles-ci conduisent à terme, à un décollement total de la couche d'oxyde.

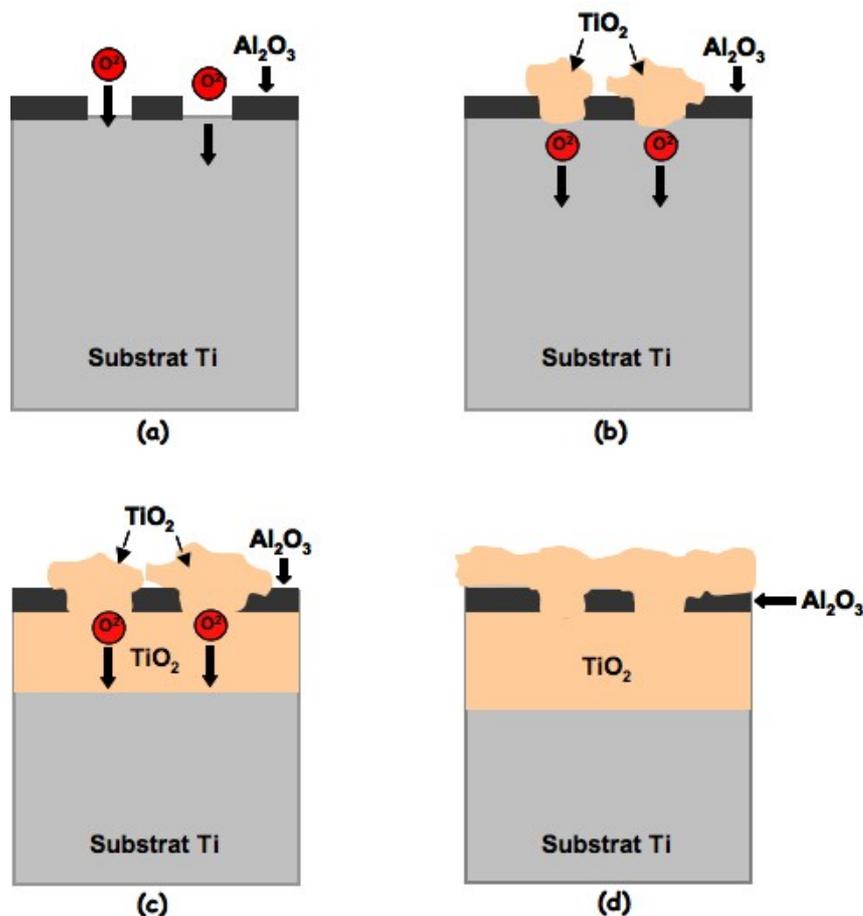


Figure IV.5 : Schéma réactionnel proposé de l'oxydation de TiAl sur Ti à 900°C

La formation, dans les premiers stades de l'oxydation (après 2h d'oxydation), d'alumine consomme l'aluminium de la couche intermétallique composant le revêtement (Figure IV.5.a). Ceci correspond alors au début parabolique de la cinétique d'oxydation à 900°C. L'alumine ne forme pas de couche couvrante et compacte. Elle n'est pas protectrice et ne fait pas barrière à l'oxygène. Celui-ci diffuse pour oxyder le titane sous-jacent en TiO₂ rutile (Figure IV.5.b et c). Ce qui se traduit par l'allure linéaire de la cinétique. A la fin la couche de rutile s'est développée et elle englobe l'alumine sous forme d'îlots dispersés à proximité de la surface de la couche d'oxyde (Figure IV.5.d).

I.2. Revêtement de $TiAl_2$

Les courbes cinétiques de la réaction d'oxydation de courte durée (24 h) des échantillons de titane revêtus par $TiAl_2$ sont représentées sur la Figure IV.6. Les valeurs des constantes de vitesse de croissance de la couche d'oxyde, résultants de leur analyse, sont résumées dans le Tableau IV.2.

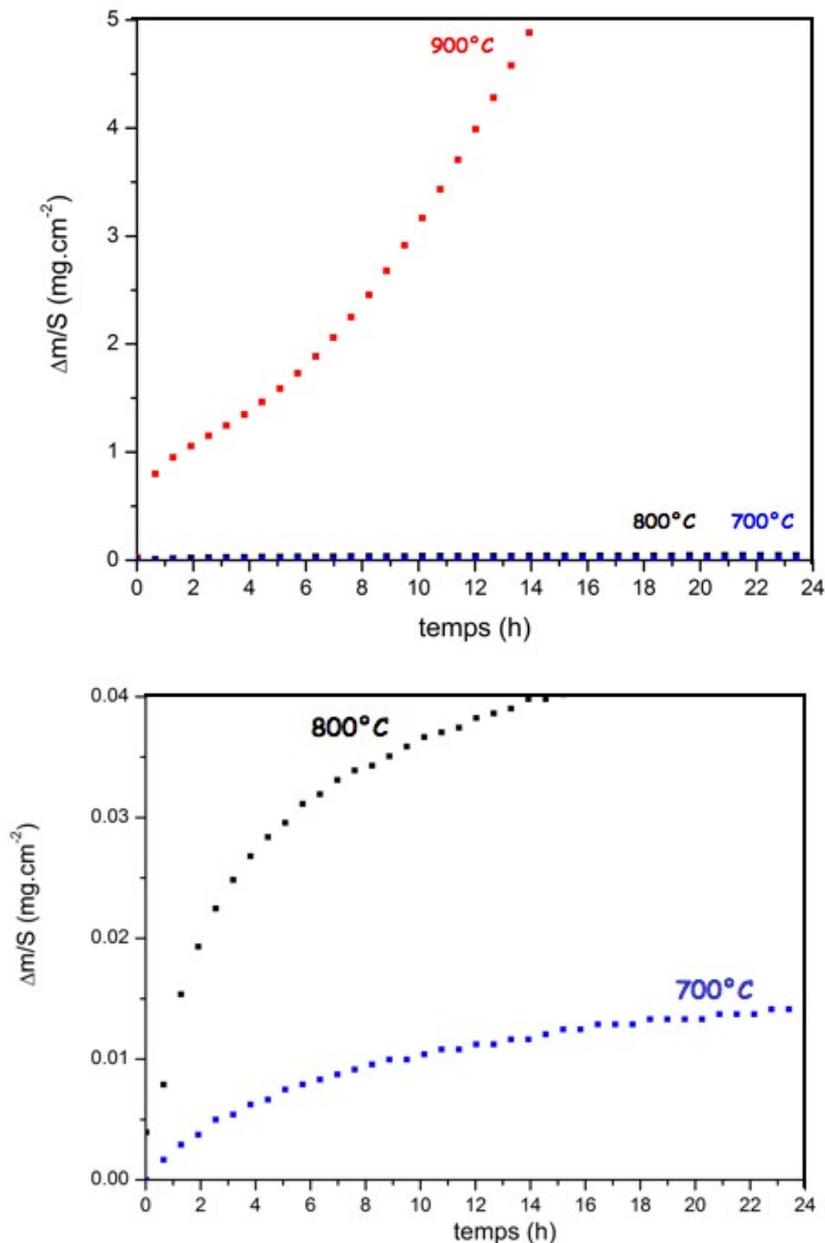


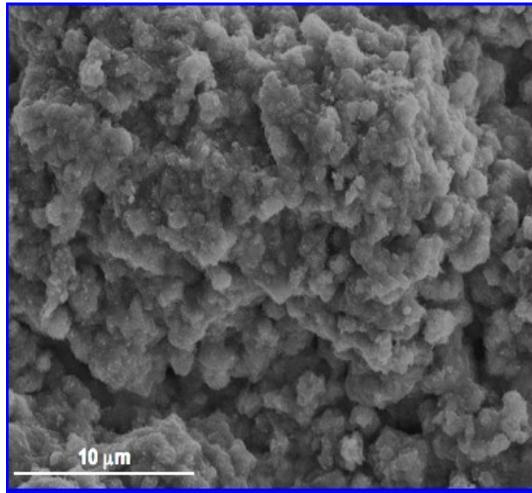
Figure IV.6 : Courbes d'avancement de l'oxydation du titane pur revêtu $TiAl_2$ à 700°C, 800°C et 900°C pendant 24 h sous air de laboratoire

Température	900°C	800°C	700°C
k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹) TiAl ₂	9.10 ⁻¹¹	1,8.10 ⁻¹⁴	3,4.10 ⁻¹⁵
k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹) TiAl ₂	1,4.10 ⁻⁷	/	/

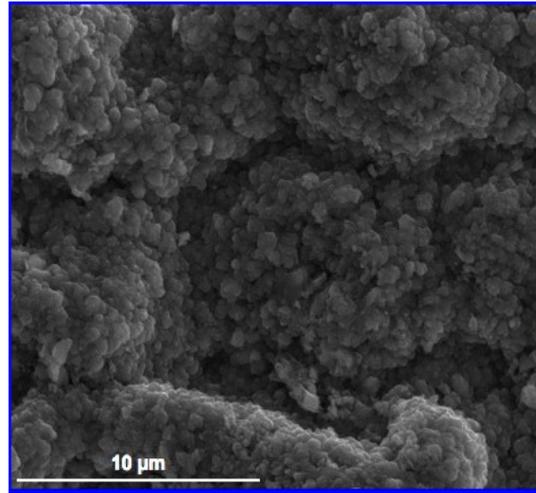
Tableau IV.2 : Valeurs des constantes paraboliques et/ou linéaire des vitesses d'oxydation du titane pur revêtu TiAl₂

A 700°C et 800°C s'établit un régime parabolique pendant toute la durée de l'expérience. A 900°C, la cinétique est parabolique pendant les quatre premières heures puis devient linéaire jusqu'à la fin du test. La différence entre les valeurs des constantes paraboliques k_p à 900°C et 700 – 800°C est très importante (3 à 4 ordre de grandeur). Le changement de comportement cinétique au cours de la réaction d'oxydation à 900°C laisse présager de la formation d'une couche d'oxyde protectrice pendant les premières heures, suivie d'une rupture de celle-ci (phénomène de "breakaway"). A 700°C et 800°C l'observation morphologique de la surface montre que les convolutions du revêtement, observées en surface avant oxydation (Figure III.2 et 4), sont entièrement recouvertes de petits grains. Au contraire, la surface de l'échantillon oxydé à 900°C se présente sous la forme d'un accolement de gros cristaux typiques de la structure du rutil TiO₂ (Figure IV.7).

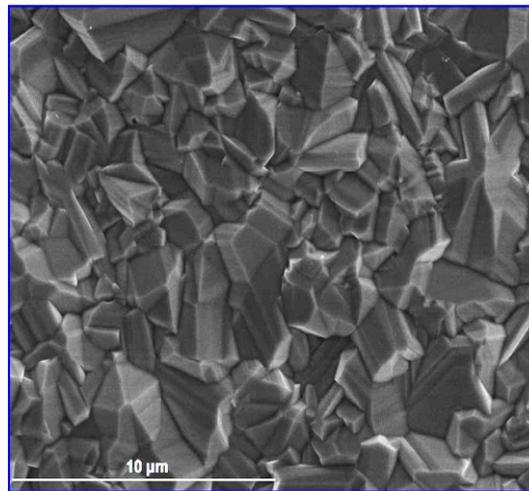
L'analyse EDX confirme l'hypothèse de la formation d'oxyde de titane TiO₂ avec une proportion de titane et d'oxygène conforme à la composition de l'oxyde TiO₂ à 800°C et 900°C. A 700°C, l'aluminium détecté indique que la surface est couverte d'un mélange d'oxyde de titane et d'alumine. Ni zone écaillée, ni fissures ne sont apparentes.



(a) – 700°C



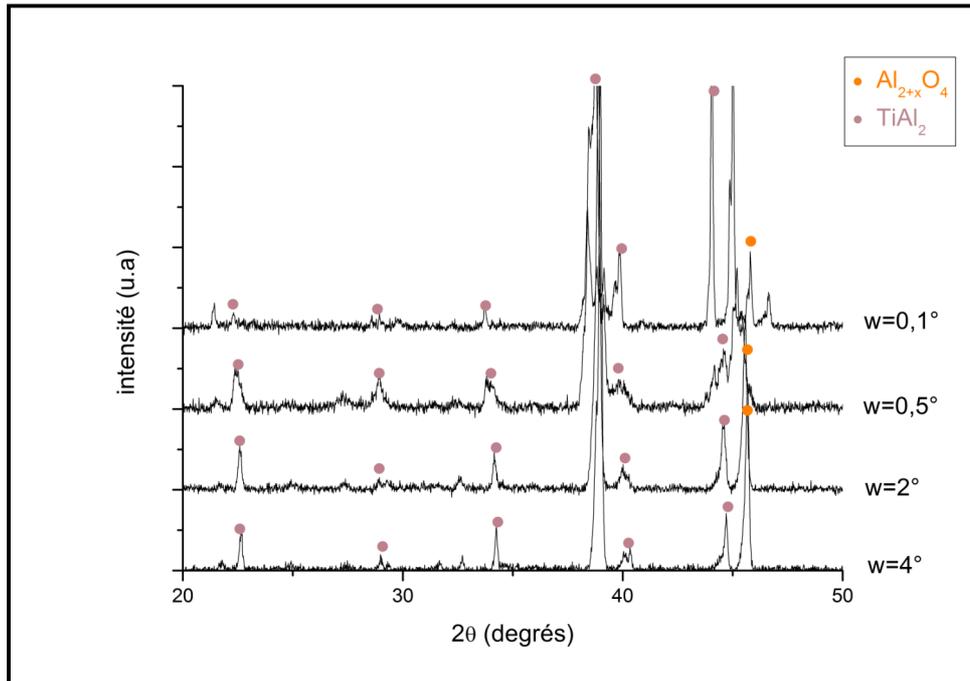
(b) – 800°C



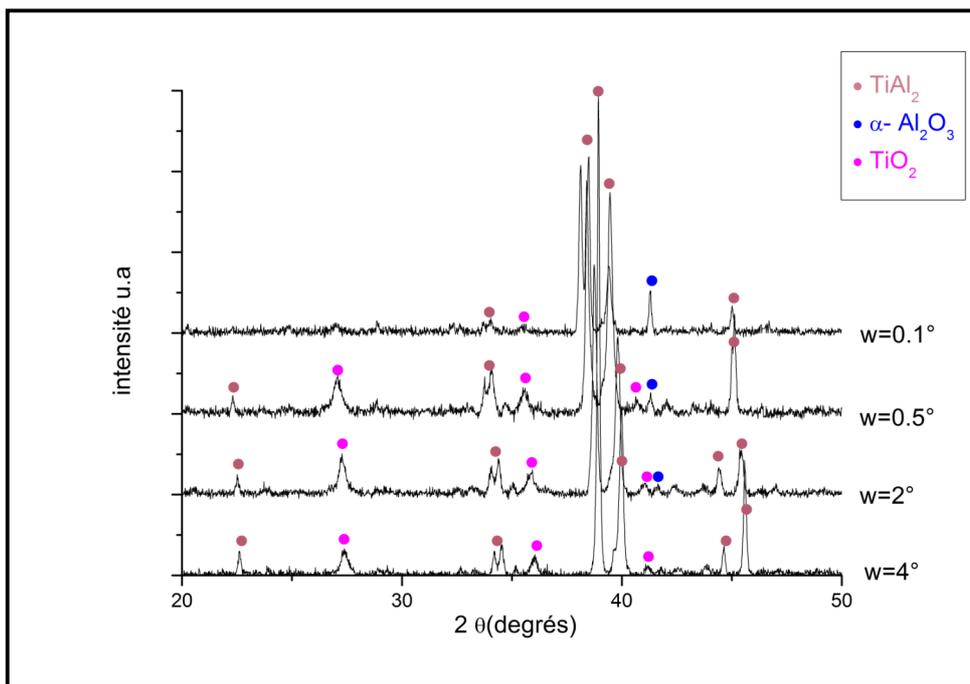
(c) – 900°C

Figure IV.7 : Images MEB de la surface du titane pur revêtu TiAl_2 oxydé 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

L'analyse DRX en incidence rasante montre que la couche d'oxyde formée à 800°C est composée de rutile (Figure IV.8.b). On note également la présence d'alumine stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A 700°C, le rutile n'est plus détecté en surface (Figure IV.8.a) et on note la présence d'une phase notée $\text{Al}_{2+x}\text{O}_4$. A 700°C ou 800°C, la sous-couche résiduelle de TiAl_2 sous-jacent à la couche d'oxyde est observée même aux plus petits angles. Ce qui confirme que la couche d'oxyde n'est pas épaisse (environ 1 μm).



(a) – 700°C



(b) – 800°C

Figure IV.8 : Diffractogrammes de la surface du titane pur revêtu TiAl₂ oxydé 24 h sous air sec à 700°C (a) et 800°C (b)

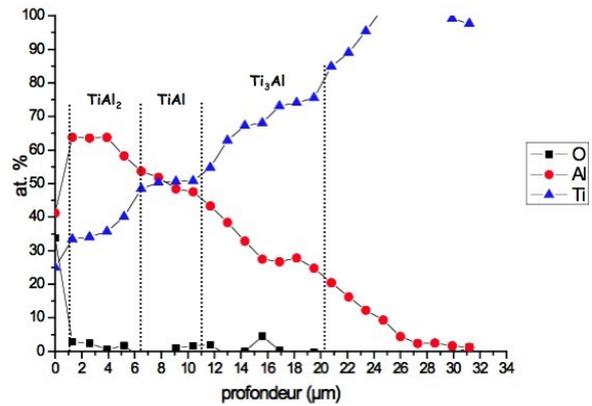
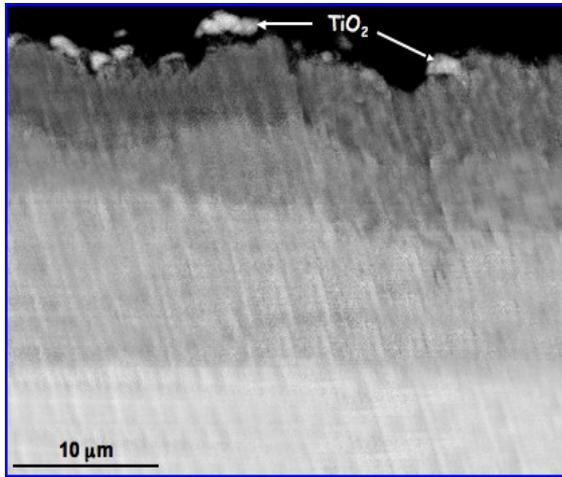
L'observation des coupes transversales permet de voir l'évolution du dépôt de TiAl_2 pendant les 24 h d'oxydation sous air. Les images observées ainsi que les profils élémentaires associés sont montrés sur la Figure IV.9.

A 700°C , la couche externe est composée d'îlots d'oxyde de composition TiO_2 . On n'observe pas de couche entièrement couvrante à moins que celle-ci ait été détruite lors de la préparation de la coupe transversale. On constate également que le revêtement initial a évolué au cours de la réaction d'oxydation. Il est néanmoins beaucoup moins dégradé que dans le cas du revêtement TiAl . Le revêtement résiduel est constitué de la phase TiAl_2 (environ $5\ \mu\text{m}$) qui surmonte TiAl ($3\ \mu\text{m}$) puis Ti_3Al ($9\ \mu\text{m}$). Par rapport au revêtement initial, on constate une diminution de l'épaisseur de la sous-couche de TiAl et la formation d'une sous-couche de Ti_3Al . Ceci met en évidence un processus de rétro-diffusion de l'aluminium dans le substrat de titane pendant la période d'oxydation. La teneur en aluminium du revêtement de TiAl_2 ne permet pas la formation d'une couche protectrice d'alumine à 700°C . Son absence ne permet pas de faire barrage efficacement à la diffusion de l'oxygène et entraîne l'oxydation du titane en TiO_2 .

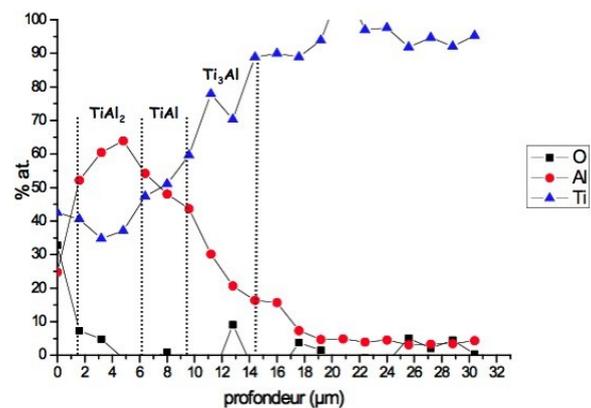
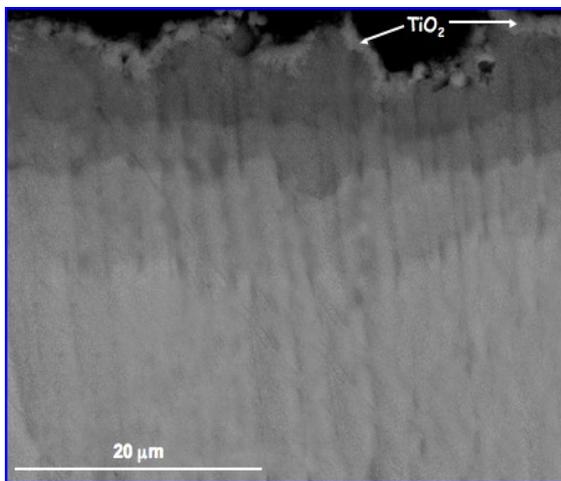
A 800°C , on observe la formation d'une couche superficielle d'oxyde identifiée par EDX comme étant du TiO_2 . Le revêtement intermétallique résiduel est constitué de TiAl_2 ($5\ \mu\text{m}$), TiAl ($3 - 4\ \mu\text{m}$) et de Ti_3Al ($6\ \mu\text{m}$), dans cet ordre jusqu'au substrat. On constate le même phénomène de rétro-diffusion de l'aluminium vers le substrat qu'à 700°C .

A 900°C , l'oxydation du revêtement de TiAl_2 est catastrophique. La surface est recouverte de gros cristaux de rutil. L'observation de la section transversale révèle une couche compacte de TiO_2 d'une dizaine de micromètres d'épaisseur. En dessous de cette couche se trouve une zone d'environ $15\ \mu\text{m}$ d'épaisseur assez riche en alumine et en oxyde de titane. Cette sous-couche surmonte une nouvelle sous-couche d'une vingtaine de micromètres d'oxyde de titane arrangé en feuillets séparés les uns des autres par des vides inter-strates. Cette organisation en feuillets est similaire à celle observée par LATTAUD [1] lors de l'oxydation à 900°C du titane pur. Les ondulations de l'interface métal/oxyde concordent parfaitement avec celles des feuillets. Cet arrangement en feuillets provoque à terme un décollement de l'ensemble de la couche d'oxyde du substrat métallique. La couche externe de rutil se forme d'abord, puis l'oxygène diffuse à travers cette couche d'oxyde jusqu'à atteindre le substrat qui s'oxyde à son tour pour former les strates de TiO_2 . C'est la strate la plus externe qui s'est formée en premier. Elle est plus épaisse que les suivantes. Ceci indique

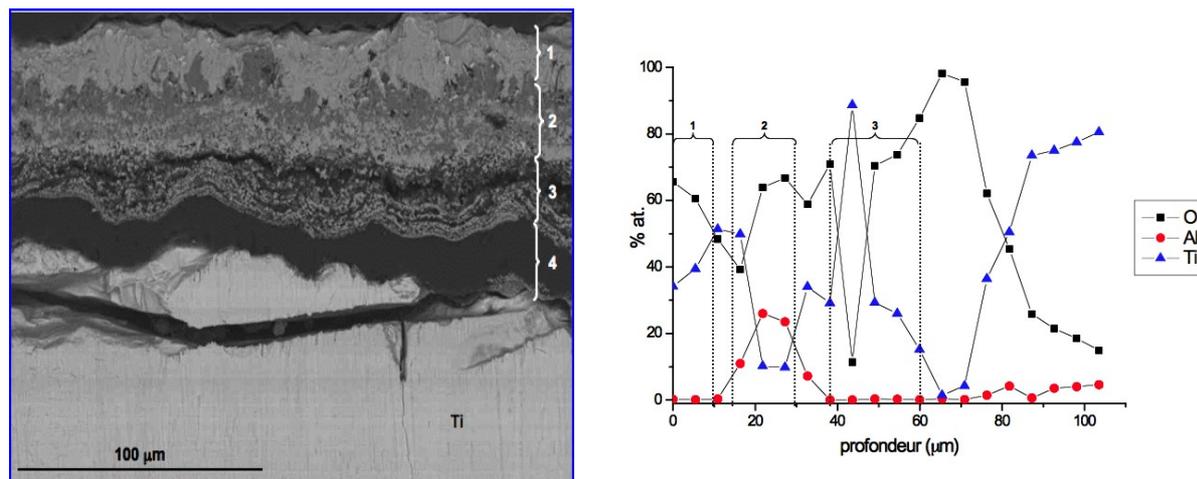
que cette morphologie particulière résulte d'un processus de diffusion interne des ions oxygène dans la couche d'oxyde. Enfin, on peut constater que la totalité du revêtement intermétallique $TiAl_2$ a été consommé pendant les 24 h de l'expérience.



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure IV.9 : Coupes transverses et profils de concentration élémentaire du titane pur revêtu TiAl_2 oxydé 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

En résumé...

L'oxydation sous air du revêtement de TiAl_2 pendant 24 h permet de mettre en évidence les points suivants :

- A 700°C, 800°C et 900°C, la couche d'oxyde formée est principalement composée de TiO_2 rutile. L'organisation des sous-couches formant le revêtement a évolué durant l'oxydation à 700°C et 800°C avec une importante rétro-diffusion de l'aluminium vers le substrat pour former une sous-couche de Ti_3Al à l'interface revêtement/métal. Ce phénomène n'est pas observé à 900°C, car le revêtement d'origine est totalement consommé. La couche d'oxyde formée à cette température a une morphologie complexe avec une couche externe compacte de rutile, une zone enrichie en alumine et une alternance de strates de rutile décrochées les unes des autres.

- A 700°C et 800°C, on n'observe pas de décollement à l'interface revêtement/métal. En revanche à 900°C, la couche d'oxyde est décollée du substrat à l'interface oxyde/métal et on n'observe plus de composés intermétalliques.

- Les cinétiques d'oxydation à 700°C et 800°C sont paraboliques pendant toute la durée du test. A 900°C, elle n'est parabolique que pendant les premières heures avant de devenir linéaire.

Le revêtement intermétallique de $TiAl_2$ a évolué au cours des oxydations à 700°C et 800°C. L'épaisseur des sous-couches de $TiAl_2$ et $TiAl$ a légèrement diminué au profit de l'apparition d'une sous-couche de Ti_3Al démontrant un phénomène de rétro-diffusion de l'aluminium vers le substrat.

A 900°C, l'aluminium du revêtement initial s'oxyde en alumine sans pour autant former de couche couvrante et compacte (Figure IV.10.a). L'aluminium est entièrement consommé à l'interface interne. La première strate de rutile observée en extrême surface est formée par diffusion externe du titane (Figure IV.10. b). Les strates suivantes se forment à l'interface oxyde/métal par diffusion des ions O^{2-} à travers la couche d'oxyde. Elles sont de plus en plus fines en allant vers le substrat (Figure IV.10.c, d, e et f). La diffusion de l'oxygène sous forme ionique O^{2-} crée des contraintes mécaniques qui aboutissent à la délamination des feuillets entre eux (en noir sur la Figure IV.10.d, e et f). Ce mécanisme proposé est schématisé Figure IV.10.

A la vue des résultats peu probants sur la résistance à l'oxydation du revêtement $TiAl_2$, nous avons jugé inutile de procéder à l'étude de son comportement pendant des temps d'oxydation plus long.

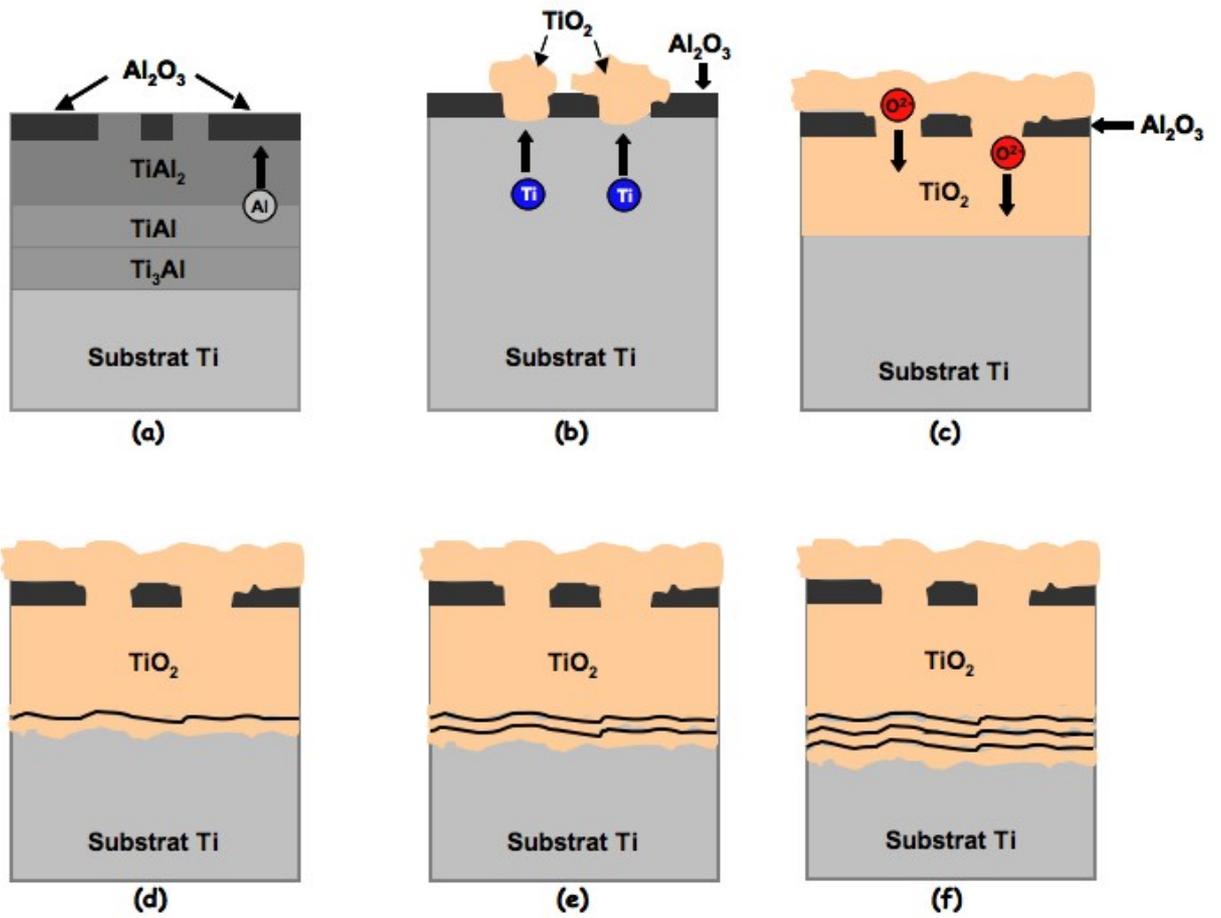


Figure IV.10 : Schéma réactionnel proposé de l'oxydation de $TiAl_2$ sur Ti à $900^\circ C$

I.3. Revêtement de $TiAl_3$

Les courbes cinétiques de la réaction d'oxydation de courte durée (24 h) du titane revêtu par $TiAl_3$ sont représentées sur la Figure IV.11. Les valeurs des constantes de vitesse de croissance de la couche d'oxyde sont résumées dans le Tableau IV.3.

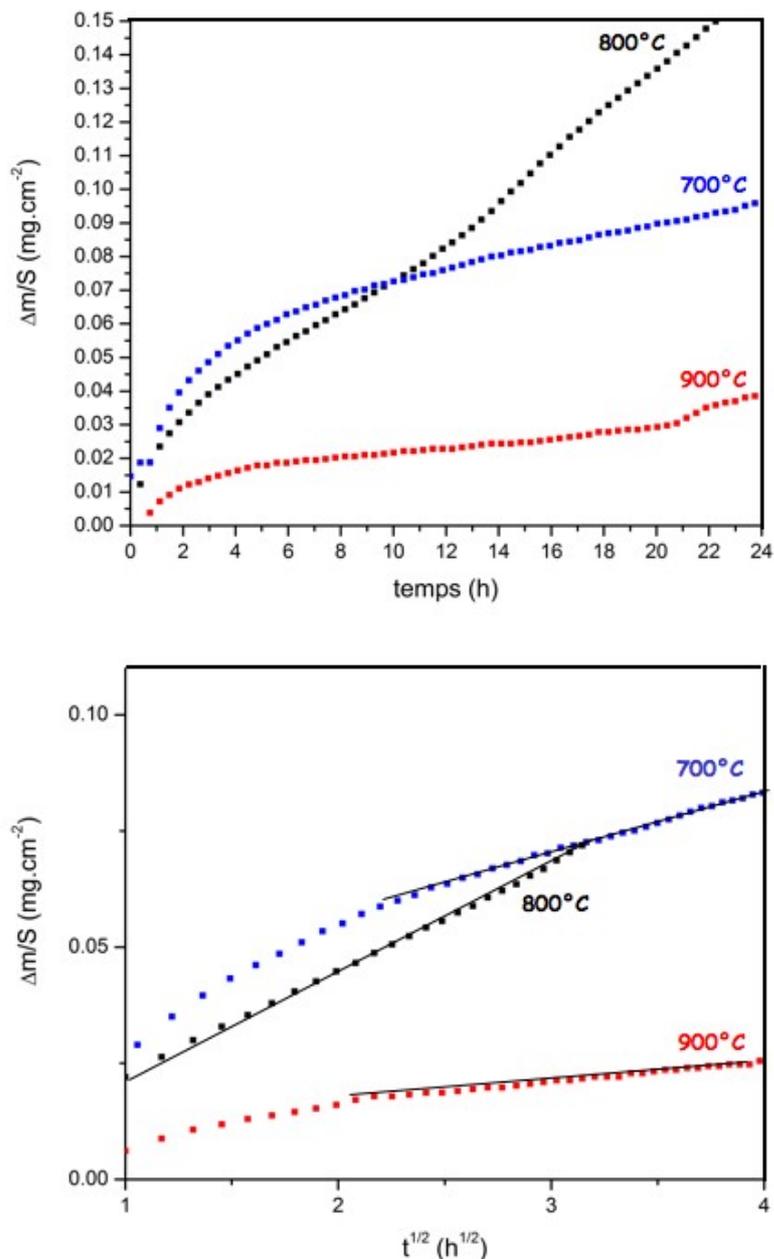


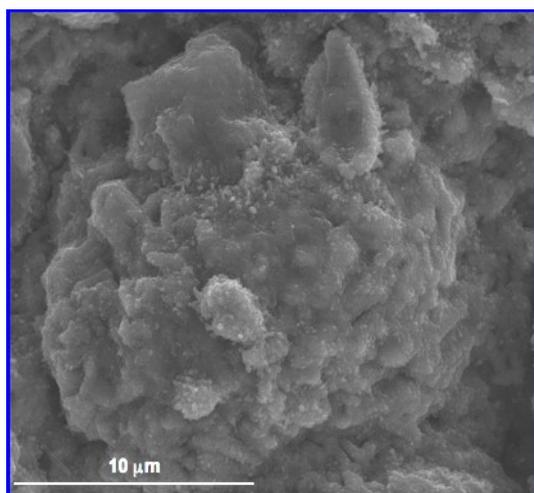
Figure IV.11 : Courbes d'avancement et transformées linéaires de l'oxydation du titane pur revêtu $TiAl_3$ à 700°C, 800°C et 900°C pendant 24 h sous air de laboratoire

Température	900°C	800°C	700°C
k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl ₃	$6 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
k_l ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl ₃	/	$1,6 \cdot 10^{-9}$	/

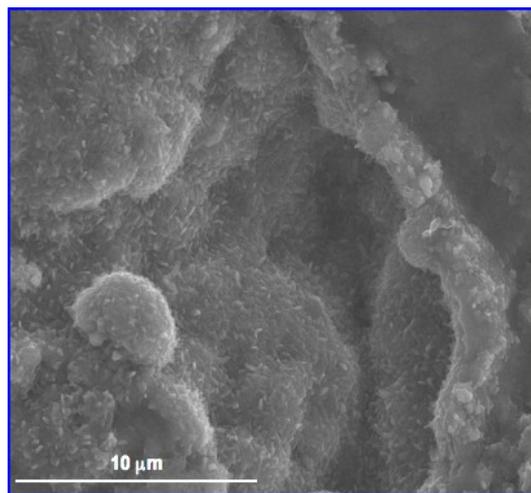
Tableau IV.3 : Valeurs des constantes paraboliques et/ou linéaire des vitesses d'oxydation du titane pur revêtu TiAl₃

A 700°C, le régime cinétique est parabolique. A 800°C, la réaction d'oxydation suit d'abord un régime parabolique pendant les 10 premières heures puis il devient linéaire. A 900°C, le régime cinétique est également parabolique, mais la prise de masse est plus faible qu'à 700°C, ce qui est en accord avec les valeurs des constantes de vitesse paraboliques du Tableau IV.3. L'allure parabolique des courbes d'avancement de la réaction à 700°C et 900°C se justifie par la formation assez rapide d'une couche protectrice pendant le régime transitoire. La cinétique linéaire observée à 800°C est certainement due à la perte des propriétés protectrices de la couche élaborée pendant les premiers instants de la réaction. L'observation de la surface oxydée à 700°C montre la présence d'îlots composés d'un mélange d'Al₂O₃ et de TiO₂. La surface oxydée à 800°C est constituée de petites plaquettes identifiables à Al₂O₃. La surface oxydée à 900°C présente le même type de morphologie qu'à 800°C avec, cependant, des cristaux mieux cristallisés (Figure IV.12). Les analyses EDX confirment qu'ils sont principalement composés d'aluminium et d'oxygène.

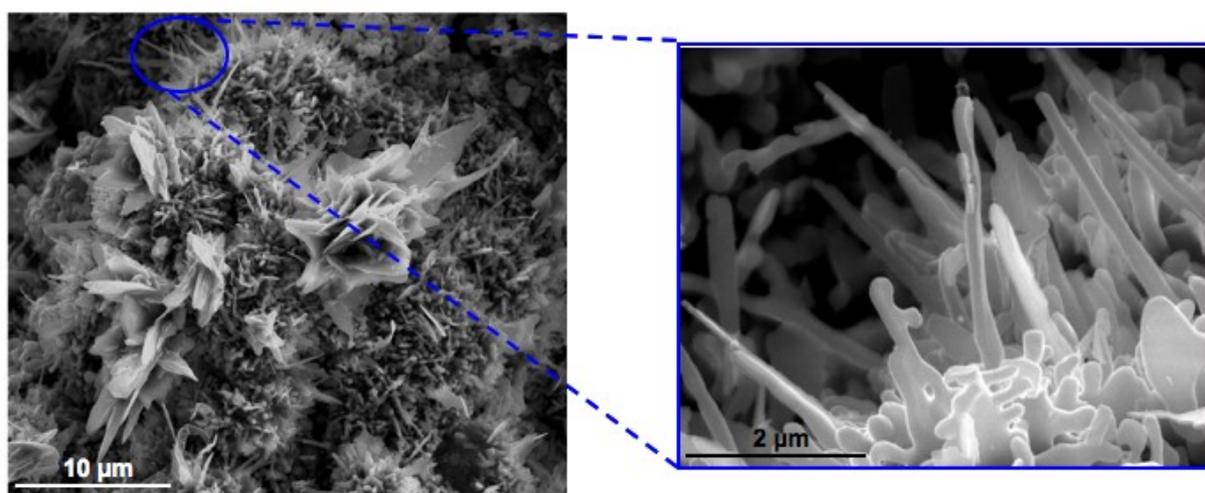
Les analyses DRX en incidence rasante (Figure IV. 13) confirment les observations précédentes. A 700°C, on détecte la présence d'alumine et de rutile ainsi qu'un autre oxyde de titane (Ti₂O₃). Le revêtement résiduel de TiAl₃ est observé quelle que soit l'angle d'incidence, ce qui démontre la faible épaisseur de la couche d'oxyde formée à 700°C. A 800°C, on observe les mêmes phases qu'à 700°C et des alumines de transition de structure mal définie. Enfin à 900°C, on observe un pic relatif à l'alumine α -Al₂O₃ plus intense avec seulement quelques pics de rutile. La présence du revêtement de TiAl₃ sous-jacent à la couche d'oxyde est toujours observé pour tous les angles d'incidence.



(a) – 700°C

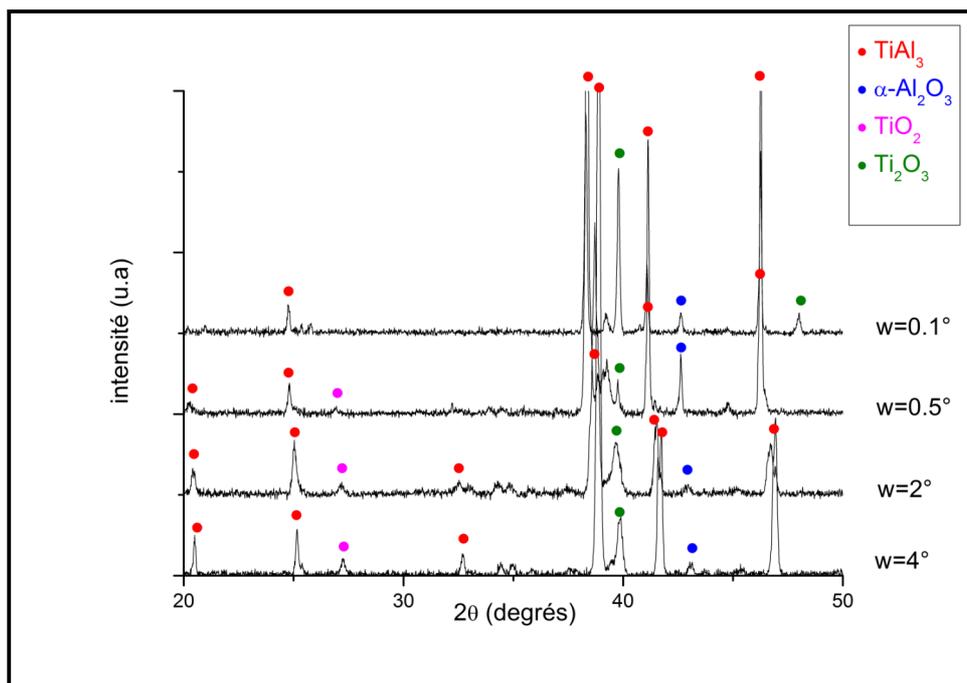


(b) – 800°C

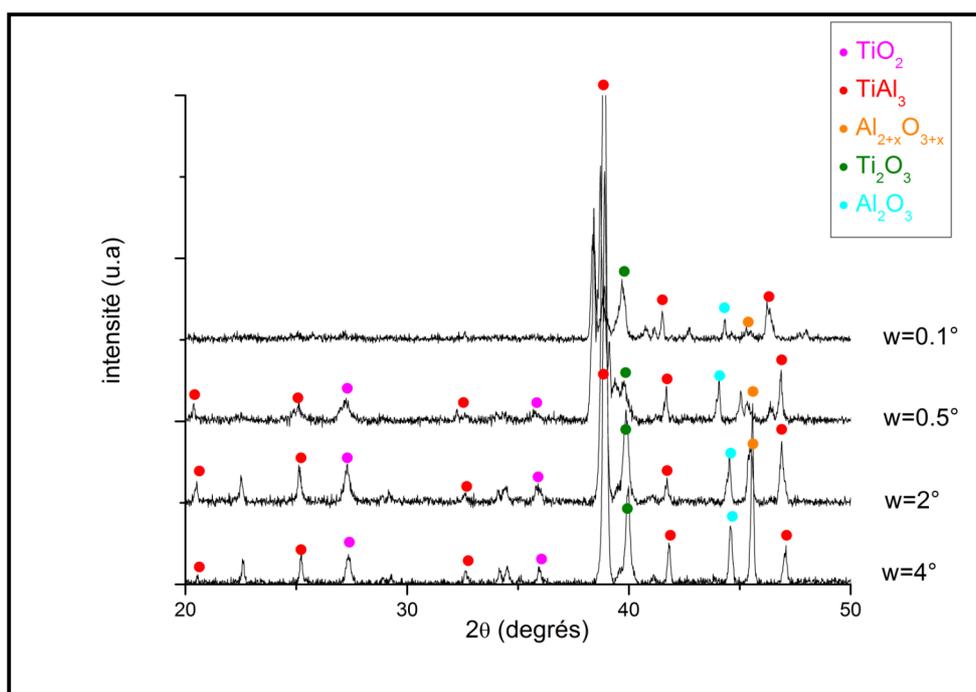


(c) – 900°C

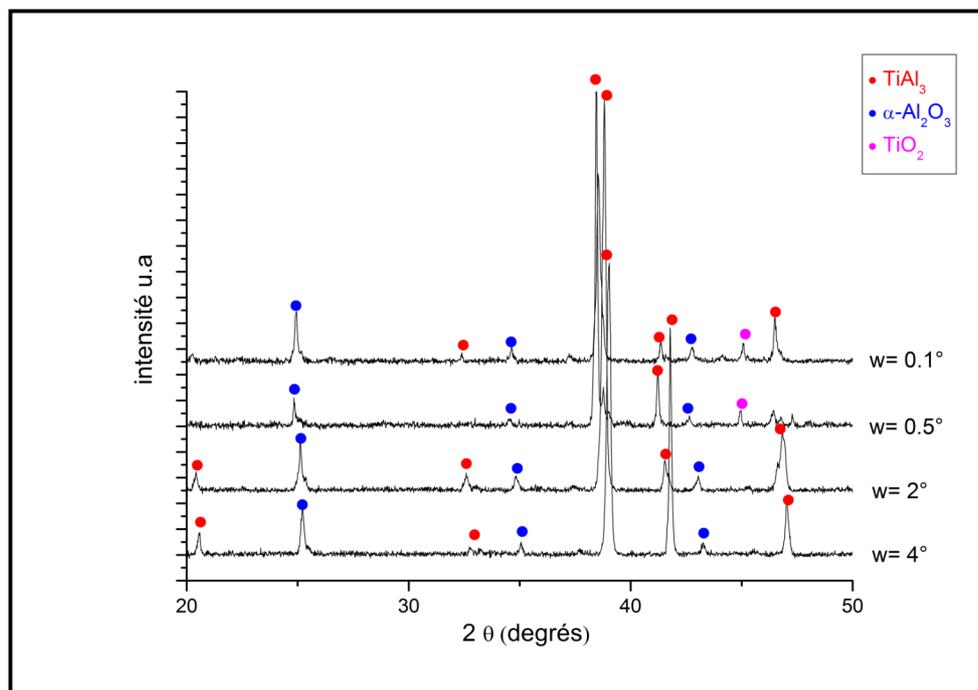
Figure IV.12 : Images MEB de la surface du titane pur revêtu TiAl_3 oxydé 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure IV.13 : Diffractogrammes de la surface des revêtements TiAl_3 oxydés 24 h sous air sec à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

Une analyse par spectroscopie de photoélectron X (XPS) (Figure IV.14 et Tableau IV.4) réalisée sur un échantillon oxydé à 900°C pendant 5 h a été effectuée afin de mieux caractériser la nature de la couche d'oxyde formée pendant les premières heures de réaction, correspondant sensiblement à la durée du régime transitoire de la courbe cinétique de la Figure IV.11. L'étude du spectre XPS confirme que l'oxyde formé pendant cette période est de l'alumine Al_2O_3 . Cette couche, identifiable à la phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, présente un comportement protecteur qui explique l'allure parabolique de la cinétique d'oxydation à 900°C du revêtement TiAl_3 sur le titane pur.

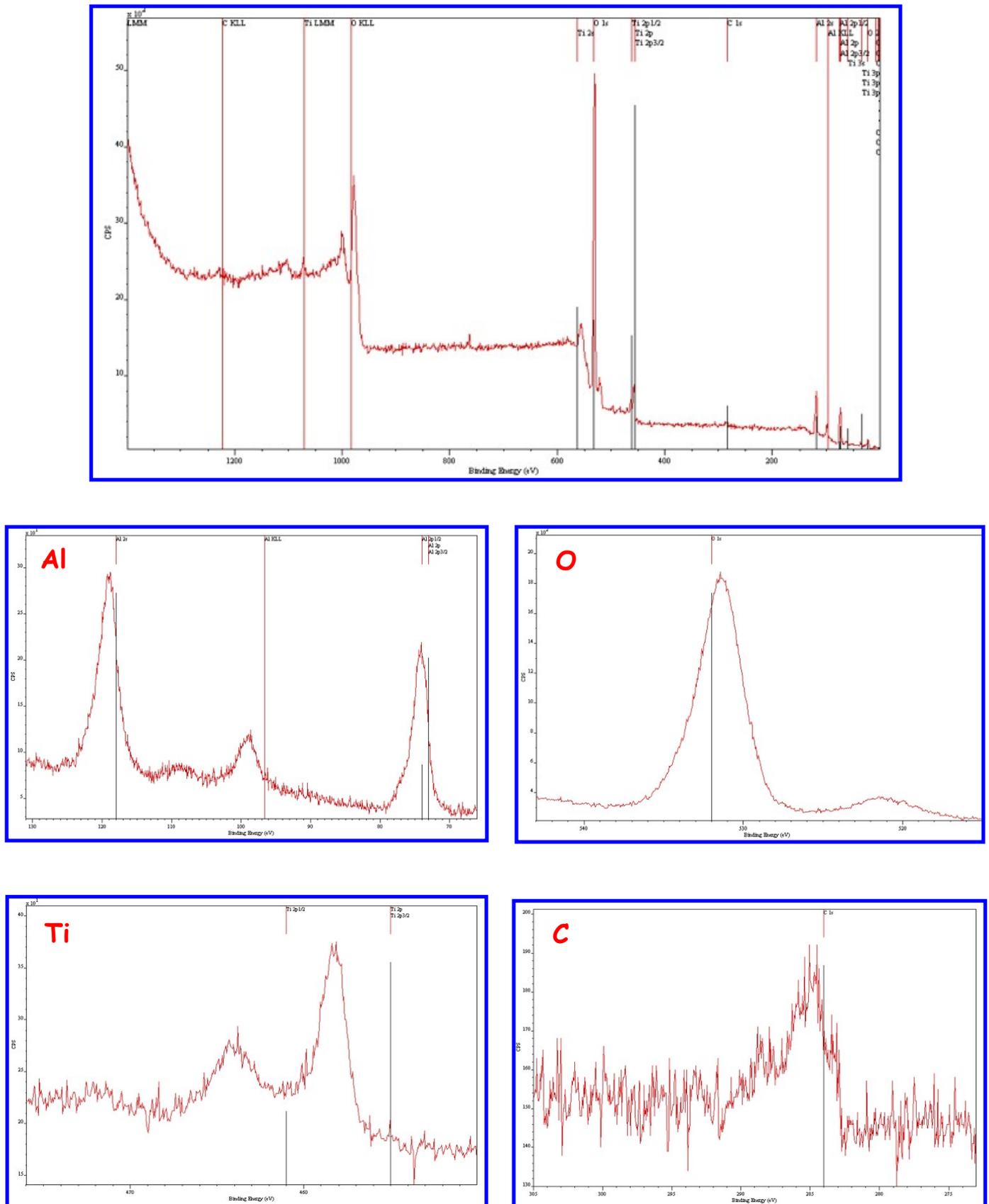


Figure IV.14: Spectres XPS de la surface du revêtement TiAl_3 oxydés 5h sous air sec à 900°C et agrandissements des pics de chaque élément détecté

Pics	Al _{2p}	C _{1s}	O _{1s}	Ti _{2p}
Composition (% at.)	36.0	5.2	56.3	2.5

Tableau IV.4 : Composition élémentaire des pics XPS des éléments détectés en surface du revêtement TiAl₃ oxydé 5 h à 900°C

Après les observations de la surface oxydée, l'observation des coupes transversales permet de voir l'épaisseur des couches de produits de corrosion formées ainsi que l'évolution de l'épaisseur du revêtement métallique initial au cours de l'oxydation sous air. Les images et les profils de concentration élémentaires associés sont regroupés Figure IV.15.

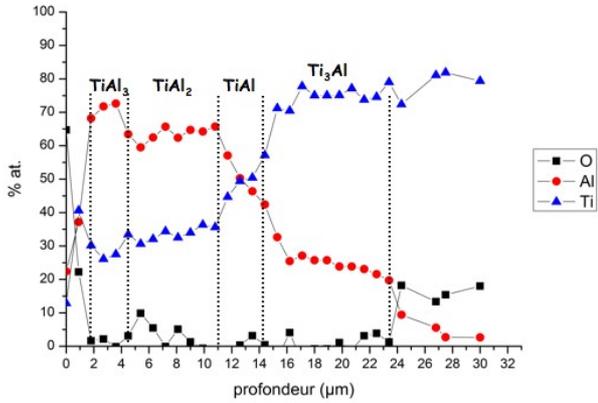
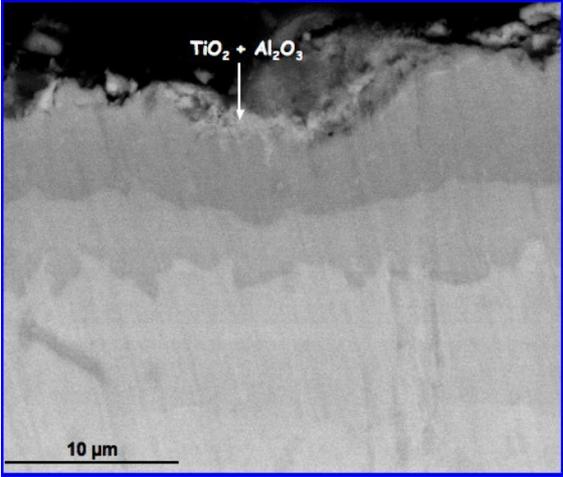
A 700°C, une couche externe plus claire mais discontinue (peut-être cassée pendant la préparation de la coupe) est observée et la composition chimique élémentaire démontre qu'il s'agit d'un mélange Al₂O₃ et TiO₂. Cette couche d'oxyde est fine (moins de 2 µm). Le revêtement sous-jacent est constitué, en partant de l'extérieur vers le substrat : d'une fine sous-couche de TiAl₃ (1 – 2 µm) peu visible sur l'image, d'une sous-couche de TiAl₂ (6 – 7 µm), puis d'une sous-couche de TiAl (2 – 3 µm), et de Ti₃Al (environ 10 µm) surmontant le substrat de titane. L'oxydation à 700°C du revêtement TiAl₃ a engendré une importante évolution du revêtement initial. Ainsi la sous-couche de TiAl₃ a quasiment disparu (2 µm contre 25 µm avant oxydation) au profit des sous-couches de TiAl₂, TiAl et surtout de l'épaississement de la sous-couche de Ti₃Al, à peine détecté avant oxydation, mais d'une épaisseur d'environ 10 µm après 24 h à 700°C. Ceci témoigne d'un phénomène de rétro-diffusion de l'aluminium dans le substrat. Ainsi, à cette température, peu d'aluminium est oxydé en surface. L'alumine formée est insuffisante pour constituer une couche protectrice. La majeure partie de l'aluminium migre vers le substrat pour donner Ti₃Al. Une oxydation de plus longue durée a peu de chance de former une couche d'alumine protectrice et on devrait rapidement observer une accélération de la réaction d'oxydation.

A 800°C, la couche d'oxyde formée en surface est similaire à celle formée à 700°C. Elle est composée d'un mélange d'Al₂O₃ et de TiO₂. De la même manière, le revêtement se

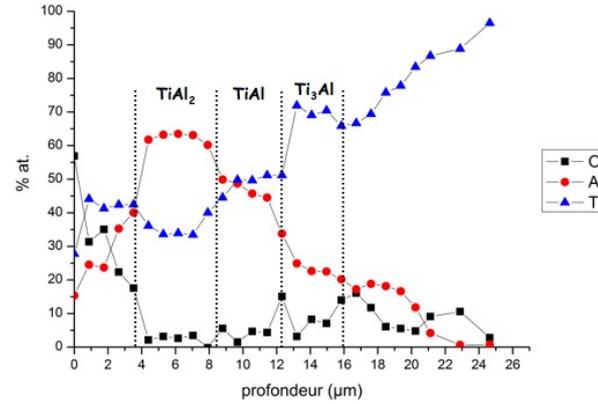
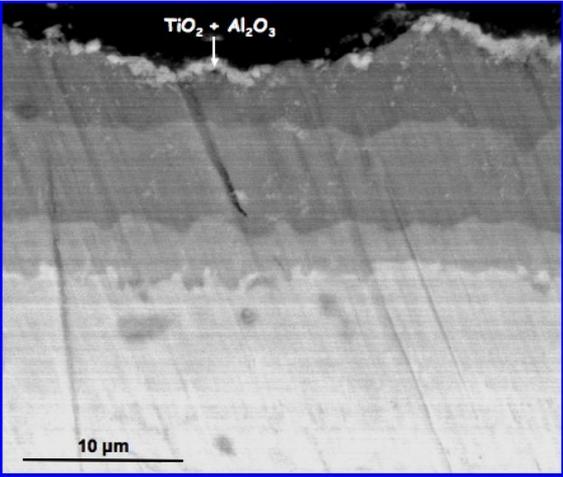
réorganise et l'on trouve sous l'oxyde, dans l'ordre : TiAl_2 (4 μm), TiAl (3 – 4 μm) et Ti_3Al (2 – 3 μm) puis le substrat. Les sous-couches des différents composés intermétalliques sont dans l'ensemble plus fines, mais la disparition de la phase TiAl_3 est totale. Le réservoir d'aluminium représenté par cette phase intermétallique est donc complètement épuisé, mais le phénomène de rétro-diffusion de l'aluminium est moins sévère. La formation d'alumine de la couche mixte externe est certainement plus importante qu'à 700°C.

La différence de comportement la plus marquante et la plus intéressante est observée à 900°C. Il s'est formé une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'environ 2 μm d'épaisseur à la surface des échantillons oxydés. Cette couche est compacte et totalement couvrante. Elle ne présente pas de fissures ou de décohésion du reste de l'échantillon. Sous cette couche d'alumine se trouve encore une importante réserve d'aluminium TiAl_3 (environ 25 μm d'épaisseur). On trouve ensuite TiAl_2 (environ 15 μm), TiAl (5 μm) et Ti_3Al (10 μm) avant d'atteindre le substrat.

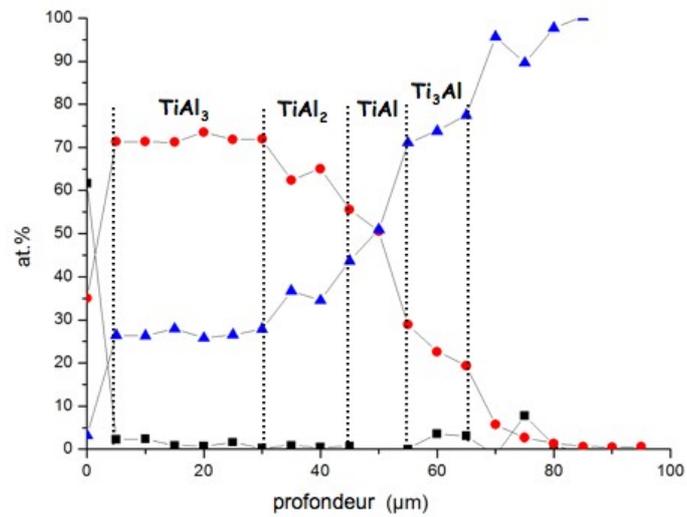
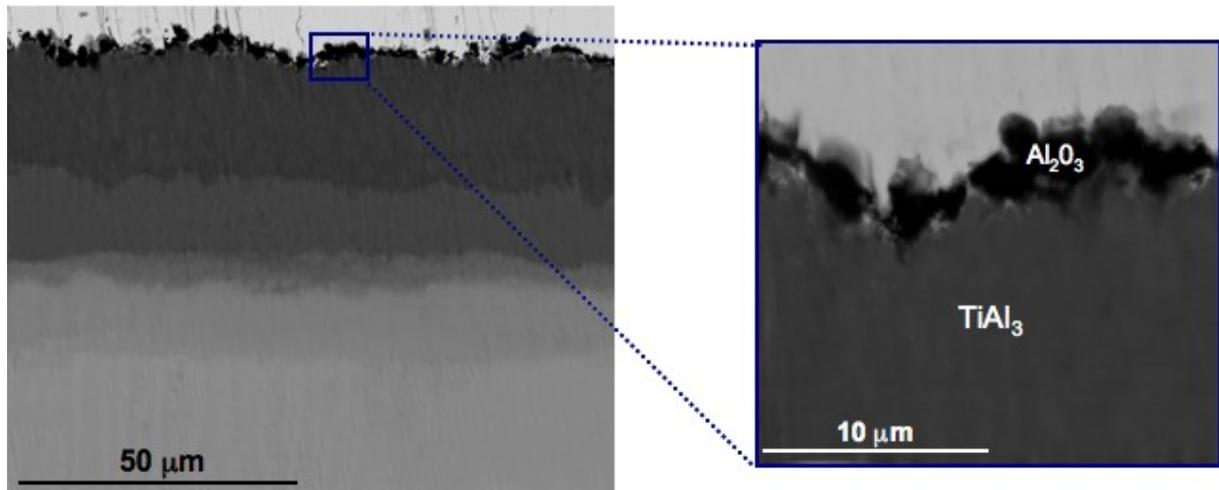
Le revêtement initial est resté quasiment inchangé après 24 h d'oxydation à 900°C. Néanmoins, les épaisseurs des différentes sous-couches des composés intermétalliques ont évolué durant le traitement thermique. Ainsi la couche de TiAl_2 a épaissi (15 μm contre 5 μm initialement), comme celle de TiAl (5 μm contre 3 μm) et la phase Ti_3Al est apparue. Cette réorganisation des sous-couches d'aluminium confirme encore le phénomène de rétro-diffusion de l'aluminium. Mais la formation d'une fine couche dense d'alumine stable en surface, dès le début du phénomène d'oxydation sous air offre une protection suffisante pour protéger le revêtement intermétallique sous-jacent au moins pendant 24 h.



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure IV.15 : Coupes transversales et profils de concentration élémentaire du titane pur revêtu $TiAl_3$ oxydé 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

En résumé...

L'oxydation sous air du revêtement de TiAl_3 a permis la mise en évidence des points suivants :

- A 700°C et 800°C , la couche d'oxyde externe est composée d'un mélange de TiO_2 et d' Al_2O_3 . La couche d'oxyde formée à 900°C est de l'alumine alpha. Elle est suffisamment épaisse ($2\ \mu\text{m}$) et compacte, pour offrir une protection au matériau revêtu. L'organisation des différentes sous-couches formant le revêtement évolue durant l'oxydation, avec l'observation d'une rétro-diffusion de l'aluminium vers le substrat.

- La croissance de la couche d'oxyde à 700°C et 900°C suit un comportement parabolique. A 900°C , la formation de la couche de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est assez rapide durant le régime transitoire. Elle constitue une barrière de diffusion efficace vis-à-vis de l'oxygène qui justifie la faible valeur de la constante k_p d'oxydation dans ces conditions. A 800°C , la cinétique d'oxydation est rapidement linéaire.

- Dans toutes les expériences réalisées, aucun décollement de la couche d'oxyde à l'interface revêtement/oxyde n'est observé. Ni porosité, ni fissure ne sont également à signaler.

A 900°C , le revêtement intermétallique de TiAl_3 évolue au cours du processus d'oxydation. Une couche couvrante et compacte d'alumine de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est formée en extrême surface. La faible consommation de l'aluminium pour créer cette couche a en partie préservé le réservoir initial en aluminium (Figure IV.16). Pour les températures plus faibles, la couche protectrice est formée par un mélange d' Al_2O_3 et TiO_2 beaucoup moins protecteur.

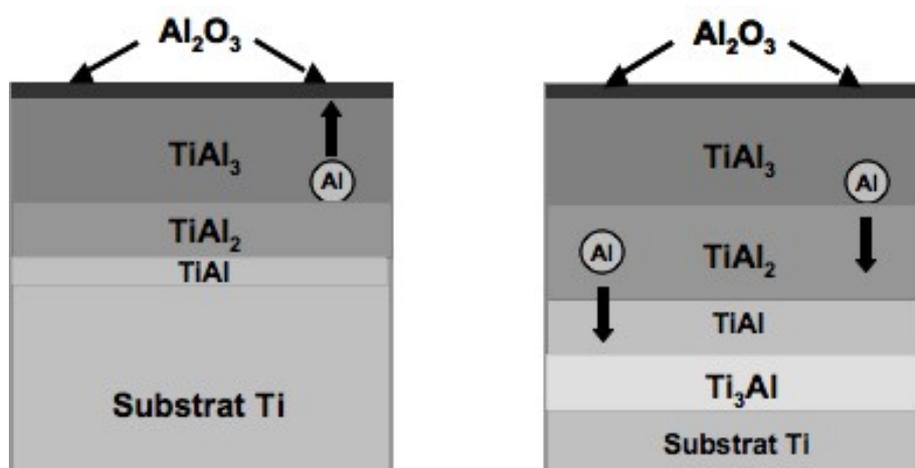


Figure IV.16 : Schéma réactionnel proposé de l'oxydation de TiAl_3 sur Ti à 900°C

Nous avons voulu confirmer les premières observations du comportement des différents revêtements du titane vis-à-vis de l'oxydation, par des expériences menées pendant une durée plus longue, en particulier sur le revêtement TiAl_3 qui donnait les meilleurs résultats.

I.4. Oxydation isotherme de longue durée sous air de Ti revêtu TiAl_3

Nous avons réalisé des mesures thermogravimétriques aux trois mêmes températures que précédemment sous air sec, pendant une durée de 100 h sur le titane revêtu TiAl_3 . Les courbes d'avancement de la réaction sont représentées sur la Figure IV.17. Les valeurs des constantes de vitesse de croissance de la couche d'oxyde sont résumées dans le Tableau IV.5.

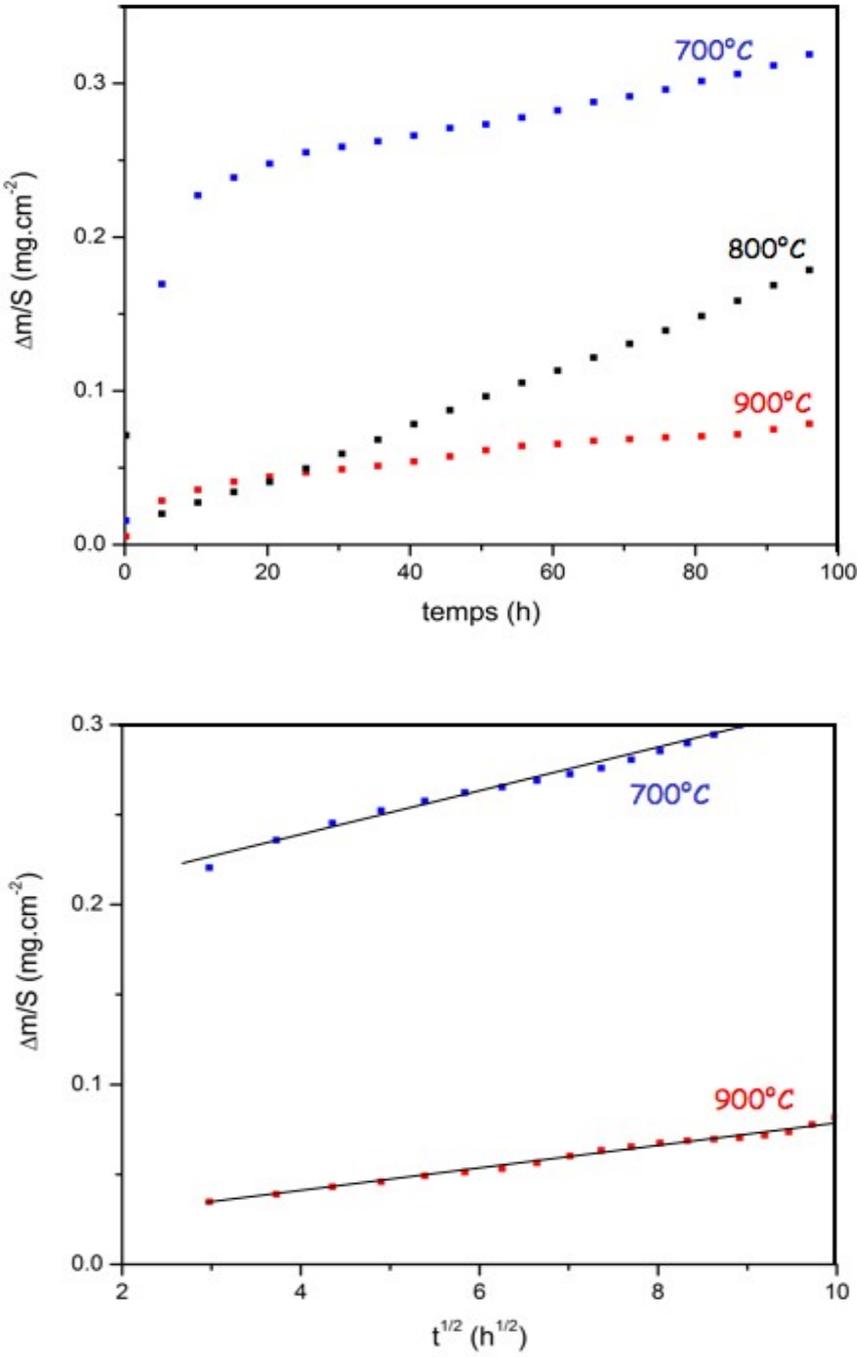


Figure IV.17 : Courbes d’avancement et transformées linéaires de l’oxydation du titane revêtu TiAl_3 à 700°C, 800°C et 900°C pendant 100 h sous air de laboratoire

Température	900°C	800°C	700°C
k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl ₃	$2,5 \cdot 10^{-14}$	/	$1,1 \cdot 10^{-13}$
k_l ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl ₃	/	$7,8 \cdot 10^{-9}$ et $4,2 \cdot 10^{-7}$	/

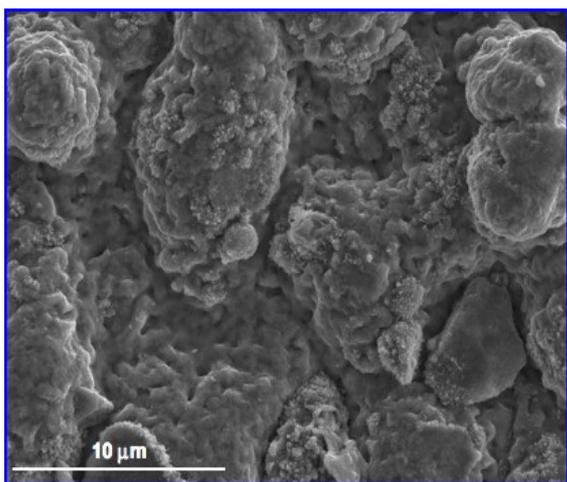
Tableau IV.5 : Valeurs des constantes paraboliques et/ou linéaire des vitesses d'oxydation du titane revêtu TiAl₃ déduites des courbes de la Figure IV.17

Les courbes d'avancement de la réaction après 100 h ont la même allure que celles qui sont observée après 24 h d'oxydation sous air. A 700°C, le régime cinétique est toujours parabolique. A 800°C il est linéaire avec une accélération pendant le test d'oxydation. A 900°C, la réaction obéit à un régime parabolique comme pour le test de 24 h.

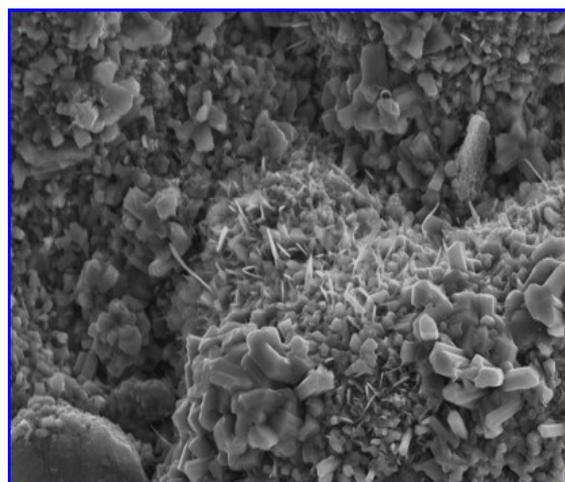
L'observation de la surface oxydée montre qu'elle est recouverte de rutilite avec quelques amas dispersés d'alumine. A 700°C, les convolutions de la surface initiale du revêtement sont toujours présentes après 100 h.

A 800°C, la surface est encore composée par un mélange de rutilite et d'alumine. Cependant les cristaux de rutilite sont mieux cristallisés et l'alumine, en faible quantité par rapport au rutilite, se présente sous forme de whiskers.

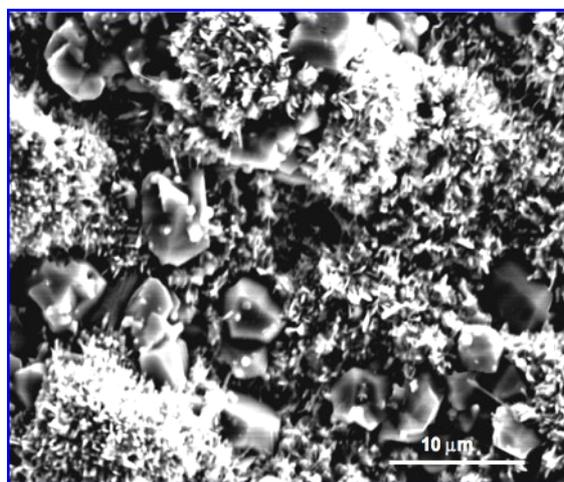
Enfin, à 900°C la surface est entièrement recouverte d'alumine sous forme de cristaux et de whiskers (Figure IV.18). Les diffractogrammes réalisés sur les échantillons confirment qu'il s'agit d'alumine α -Al₂O₃ (Figure IV.19). On observe également la présence de la phase intermétallique TiAl₂ et quelques pics correspondant à TiAl₃.



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure IV.18 : Images MEB de la surface du titane revêtu TiAl_3 oxydé 100 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

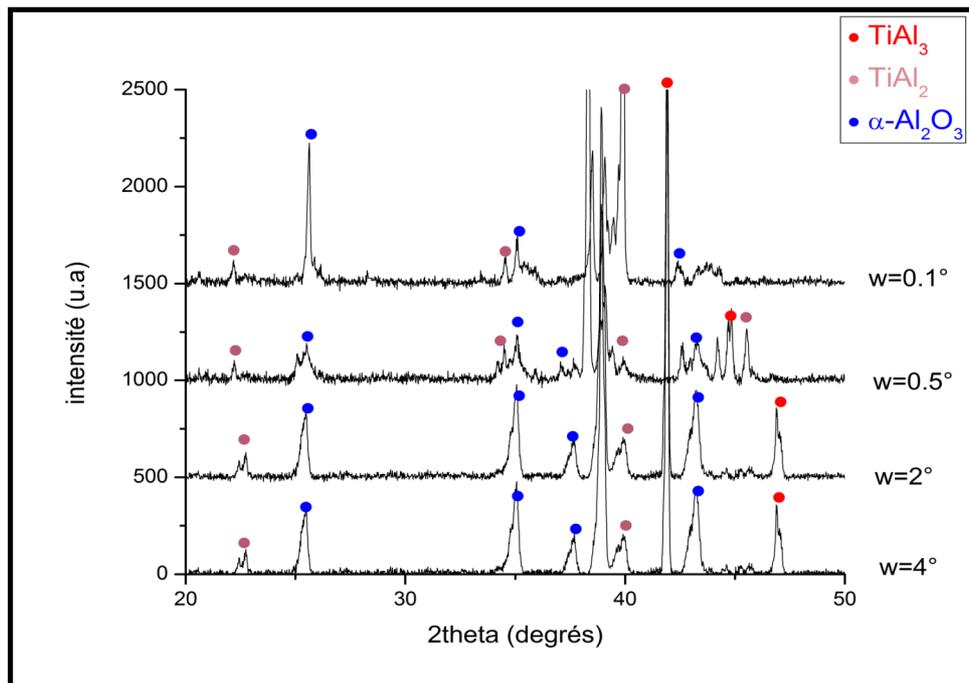


Figure IV.19 : Diffractogramme de la surface du titane revêtu $TiAl_3$ oxydé 100 h sous air à $900^\circ C$

Les sections transversales des échantillons oxydés pendant 100 h ont également été observées. Les différences les plus importantes concernent les températures de $800^\circ C$ et de $900^\circ C$.

A $800^\circ C$, la couche d'oxyde formée en surface est composée d'un mélange de rutile et d'alumine. Elle fait environ $45 \mu m$ d'épaisseur et se présente sous la forme de trois morceaux de couche espacés par des zones de vide. Le décollement qui s'est produit a probablement remis à nu le substrat sous-jacent en provoquant l'accélération constatée de la vitesse d'oxydation. On voit sous la couche d'oxyde fragmentée, une zone d'inter-diffusion contenant les phases $TiAl_2$ et $TiAl$ sur une épaisseur d'environ $15 \mu m$ puis une sous-couche d'un peu plus de $10 \mu m$ de Ti_3Al (Figure IV.20).

L'observation de la section transversale de l'échantillon oxydé à $900^\circ C$, montre une fine couche compacte d'alumine de $2 - 3 \mu m$, parfaitement adhérente et uniforme, qui

surmonte une sous-couche de $TiAl_2$ (environ $30\ \mu m$). On trouve ensuite une sous-couche de $TiAl$ ($15\ \mu m$) qui surmonte une sous-couche de Ti_3Al (environ $35\ \mu m$) (Figure IV.21).

La phase intermétallique $TiAl_3$ observée par DRX ne l'est pas sur la section transversale. Il s'agit probablement d'îlots résiduels présents sous la couche d'alumine qui ne forment plus véritablement une couche.

A $900^\circ C$ la couche d'alumine formée en surface n'a presque pas épaissi après 100 h de réaction par rapport à celle observée dans les tests de 24 h. En revanche l'organisation des strates sous-jacentes a beaucoup évolué. En effet, la phase $TiAl_3$ qui faisait encore $25\ \mu m$ après 24 h n'existe plus après 100 h. Et les sous-couches de $TiAl_2$, $TiAl$ et Ti_3Al ont beaucoup épaissi (respectivement 30 , 15 et $35\ \mu m$ après 100 h contre 15 , 5 et $10\ \mu m$ après 24 h). La couche d'alumine a consommé un peu d'aluminium de l'aluminiure $TiAl_3$, mais la majeure partie a rétro-diffusé vers le substrat pour contribuer à la croissance des différentes sous-couches situées plus en profondeur (Figure IV.21).

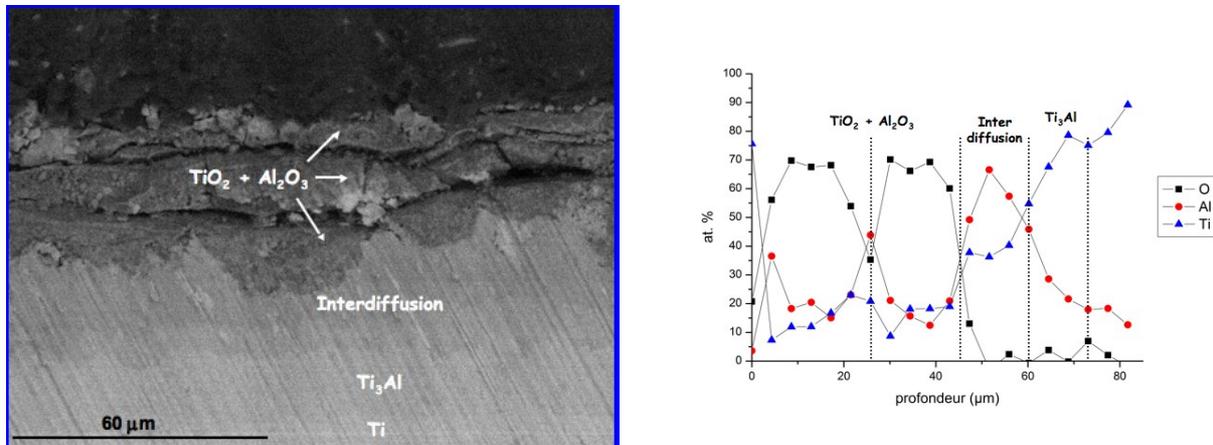


Figure IV.20 : Coupe transverse et profil de concentration élémentaire du titane pur revêtu $TiAl_3$ oxydé 100 h sous air à $800^\circ C$

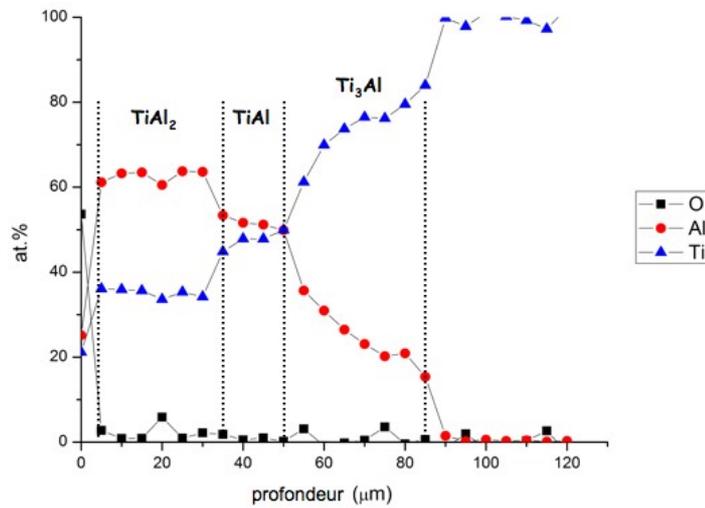
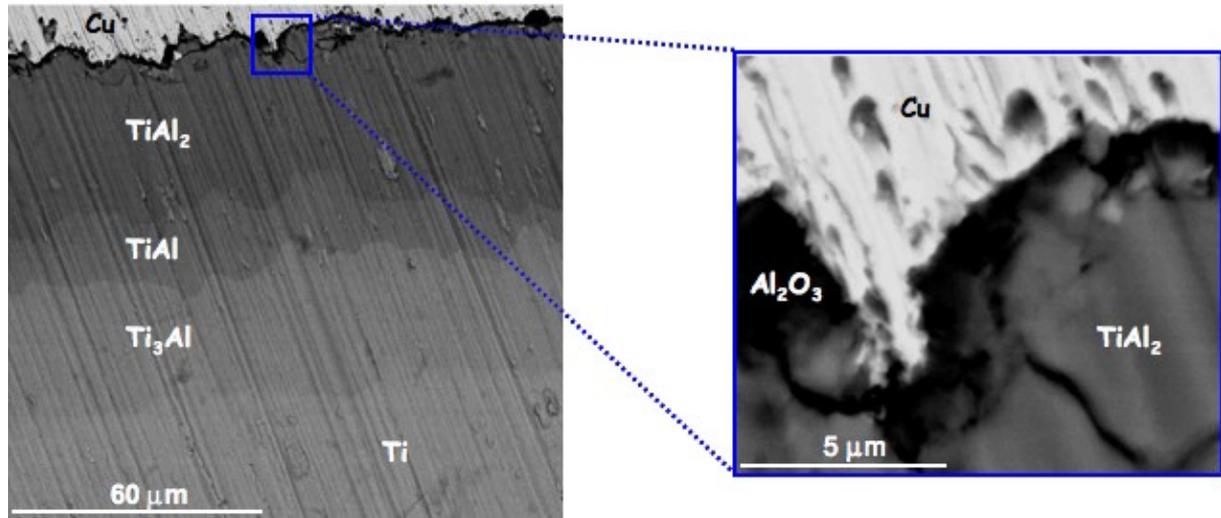


Figure IV.21 : Coupe transverse et profil de concentration élémentaire du titane pur revêtu TiAl₃ oxydé 100 h sous air à 900°C

En résumé...

L'oxydation sous air sur 100 h du revêtement de TiAl_3 a permis la mise en évidence des points suivants :

- La croissance de la couche d'oxyde à 700°C et 900°C suit une cinétique parabolique. A 900°C, il se forme une couche d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui constitue une barrière de diffusion vis-à-vis de l'air. A 800°C, la couche d'oxyde est décollée du reste de l'échantillon à l'interface revêtement/oxyde. L'oxydation suit un régime linéaire dès le début, avec une accélération attribuée à la délamination de la couche d'oxyde et du substrat.

- A 800°C, la couche d'oxyde est composée d'un mélange de TiO_2 et d' Al_2O_3 . A 900°C, c'est de l'alumine qui compose la couche d'oxyde, peu épaisse (2 – 3 μm) mais compacte, offrant une protection contre l'oxydation ultérieure du substrat. L'organisation des sous-couches formant le revêtement évolue durant le test d'oxydation, et on constate une importante rétro-diffusion de l'aluminium vers le substrat.

Le revêtement intermétallique de TiAl_3 a évolué pendant le processus d'oxydation, notamment à cause d'une forte rétro-diffusion de l'aluminium vers le substrat de titane. Cependant à 900°C, il reste globalement efficace vis à vis de l'oxydation sous air au moins pendant 100 h. Ceci est dû à la formation d'une couche suffisamment épaisse (2 – 3 μm) et compacte d'alumine qui est protectrice.

Le revêtement d'aluminiure TiAl_3 reste donc le candidat le plus sérieux pour protéger un substrat de titane de l'oxydation par l'air à haute température. Cependant vu la forte rétro-diffusion de l'aluminium, la protection a plus long terme que 100 h s'avère plutôt compromise.

REFERENCES

1. L. Lattaud et al., *Oxid. Met.*, 1983, 21(1/2): p. 1-19.

Chapitre IV

B) Comportement du TA6V revêtu sous air

I. Oxydations isothermes sous air de laboratoire entre 700°C et 900°C des échantillons de TA6V revêtus par différents aluminures

I.1. Revêtement de TiAl

Les courbes d'avancement d'oxydation de courte durée (24 h) de l'alliage TA6V revêtu TiAl sont présentées sur la Figure IV.22. Les valeurs des constantes de vitesse de croissance de la couche d'oxyde sont indiquées dans le Tableau IV 6.

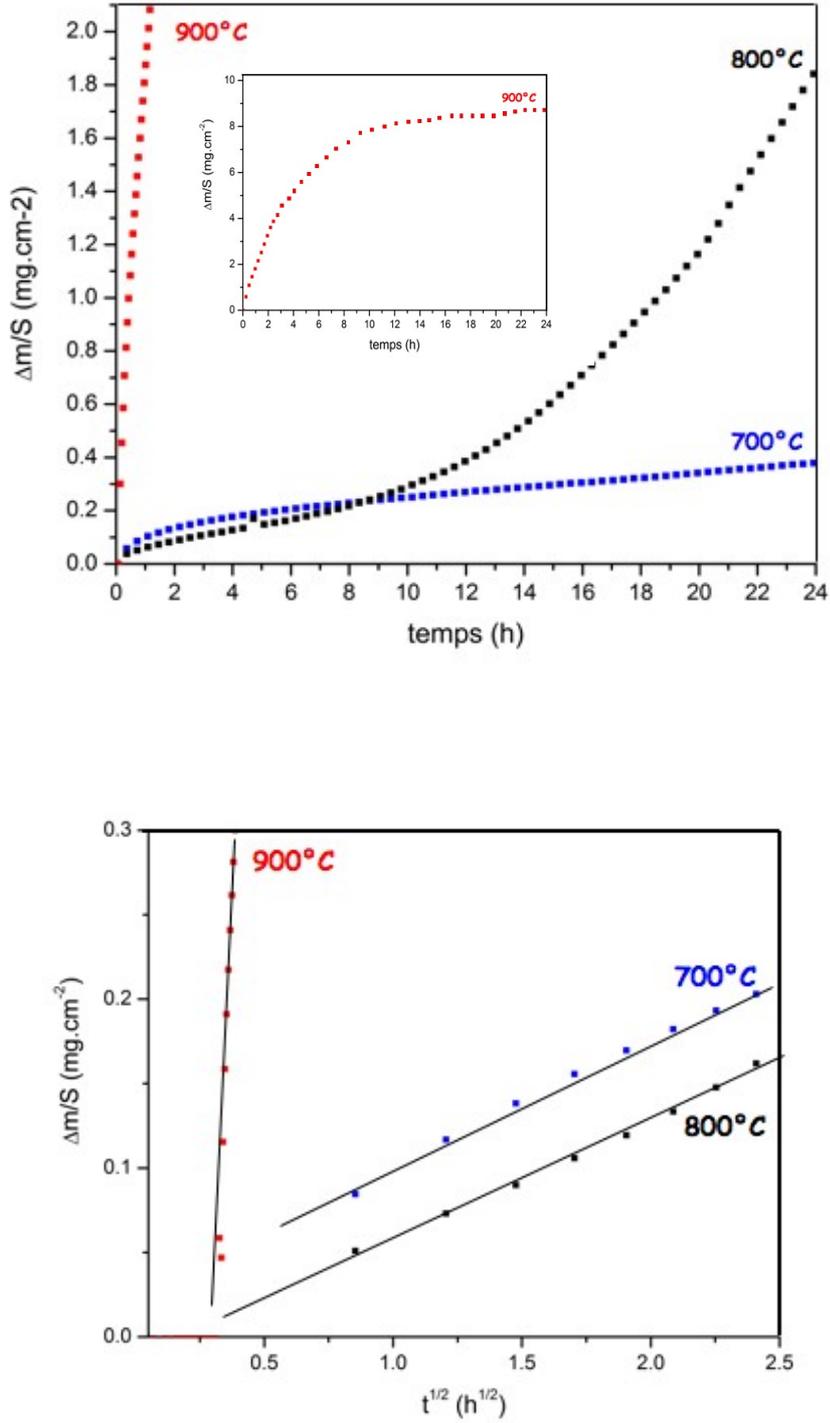


Figure IV.22 : Courbes d’avancement et transformées linéaires de l’oxydation du TA6V revêtu TiAl à 700°C, 800°C et 900°C pendant 24 h sous air de laboratoire

Température	900°C	800°C	700°C
k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl	$4 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
k_l ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl	/	$3,5 \cdot 10^{-8}$	/

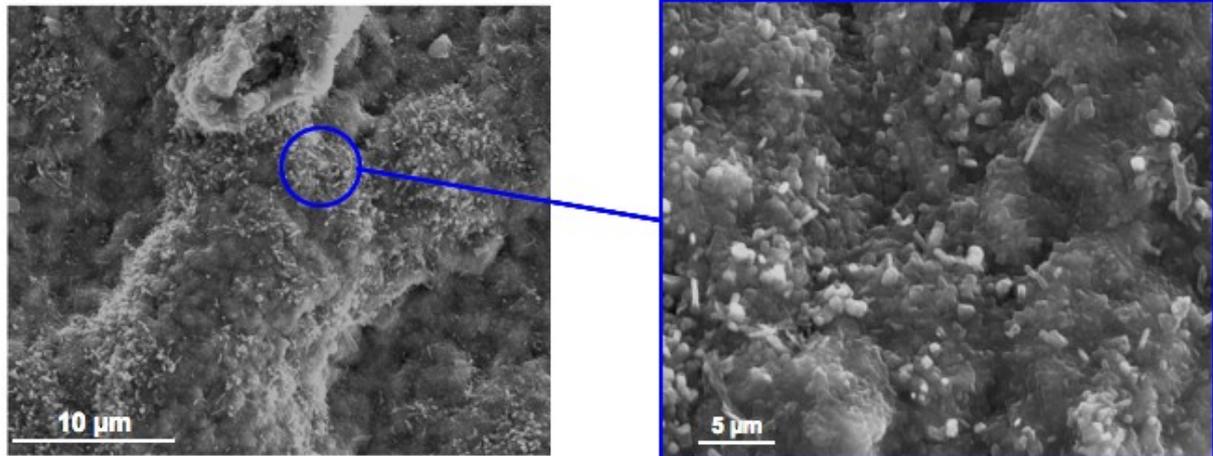
Tableau IV.6 : Valeurs des constantes paraboliques et/ou linéaire des vitesses d'oxydation du TA6V revêtu TiAl

A 700°C, le régime cinétique de la réaction est parabolique. A 800°C, le régime est parabolique pendant les 8 premières heures, puis il devient linéaire jusqu'au terme du test de 24 h. A 900°C, l'oxydation suit un régime parabolique (Figure IV.22). En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions sur le titane pur revêtu, on constate une différence importante pour les températures de 800°C et 900°C.

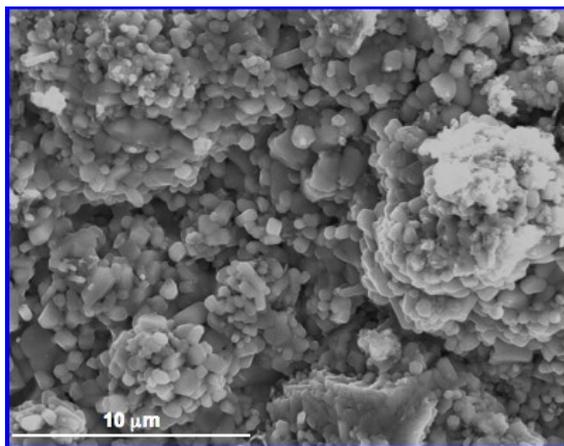
A 800°C un régime cinétique linéaire apparaît après 8 h d'oxydation sur le TA6V alors que sur le titane pur, la cinétique reste parabolique pendant la totalité du test. A 900°C, le régime cinétique pour le titane revêtu devient rapidement linéaire alors qu'il reste parabolique avec l'alliage TA6V revêtu pendant toute la durée de l'expérience.

Globalement, les valeurs des constantes cinétiques d'oxydation de l'alliage TA6V revêtu TiAl sont supérieures d'un ordre de grandeur à celles mesurées dans le cas du titane revêtu.

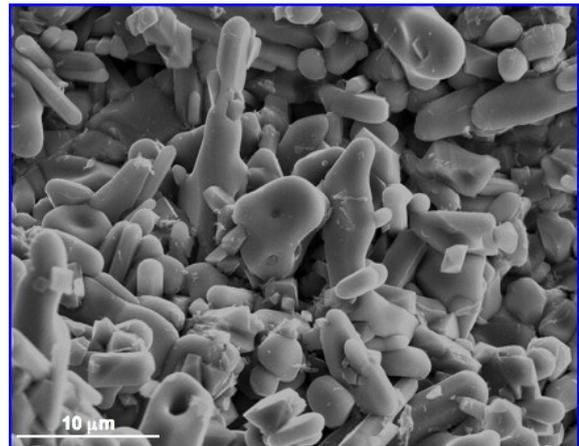
L'observation de la surface de TA6V revêtu oxydé à 700°C, montre un aspect uniforme composé d'un mélange d'alumine (petites taches blanchâtres sur la Figure. IV.23.a) et de rutile. A 800°C, la surface oxydée montre une surface également uniforme, composée de rutile et d'alumine qui apparaît sous forme de petits cristaux (Figure IV.23.b). A 900°C, la surface est composée de petits bâtonnets de rutile d'une taille moyenne de 10 μm de long pour 5 μm de large, qui n'ont pas de cohésion entre eux (Figure IV.23.c).



(a) – 700°C



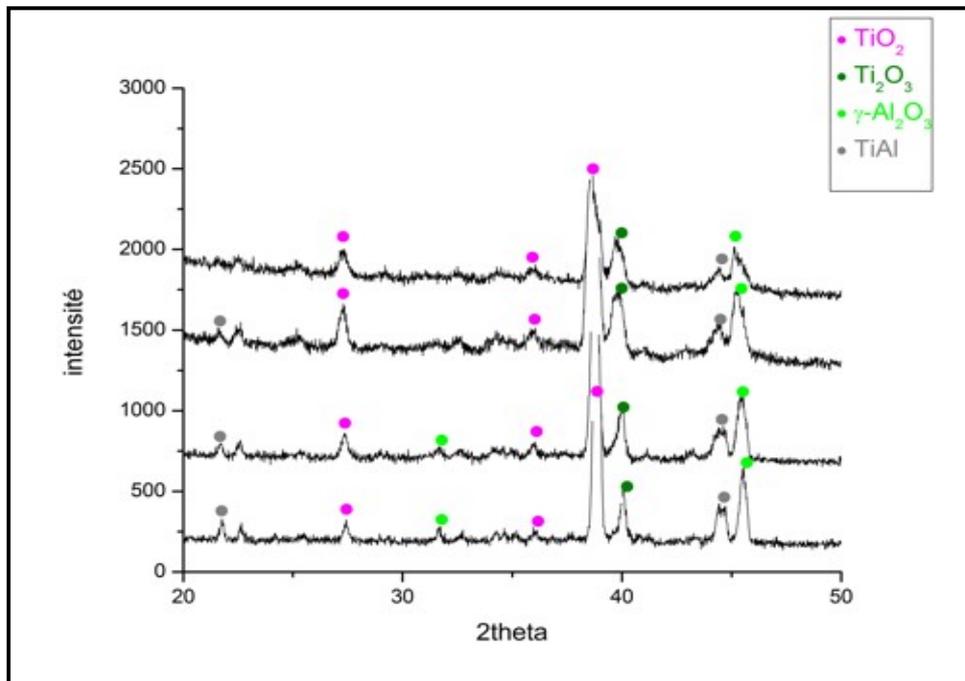
(b) – 800°C



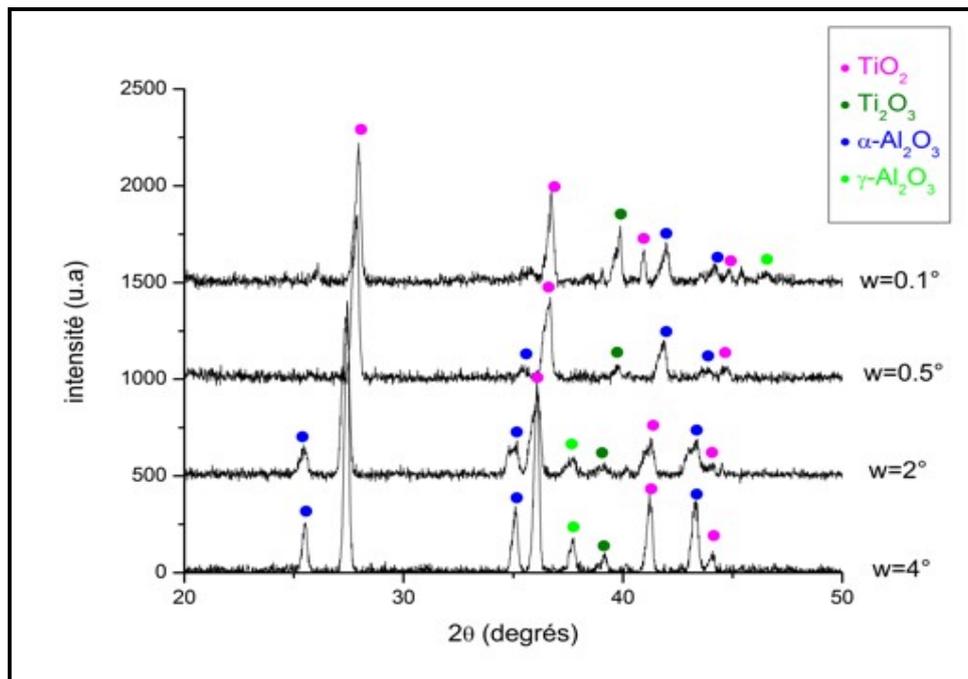
(c) – 900°C

Figure IV.23 : Images MEB de la surface de TA6V revêtu TiAl oxydé 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

L'analyse DRX de la surface effectuée en incidence rasante révèle principalement la présence d'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de TiO_2 rutile pour les échantillons oxydés à 700°C et 800°C. Les phases Ti_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (à 800°C seulement) ainsi que le revêtement de TiAl sont également identifiés (Figure IV.24) à 700°C et 800°C. A 900°C, on détecte seulement la phase rutile.



(a) – 700°C



(b) – 800°C

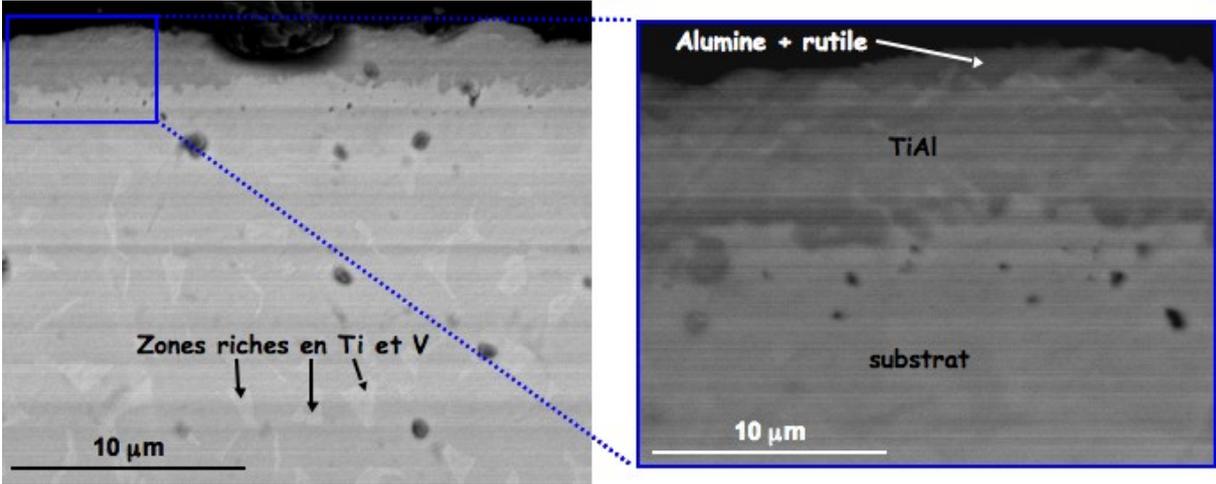
Figure IV.24 : Diffractogrammes de la surface de TA6V revêtu TiAl oxydé 24 h sous air à 700°C (a) et 800°C (b)

L'observation des sections transversales permet de suivre l'évolution du revêtement de TiAl pendant le test d'oxydation.

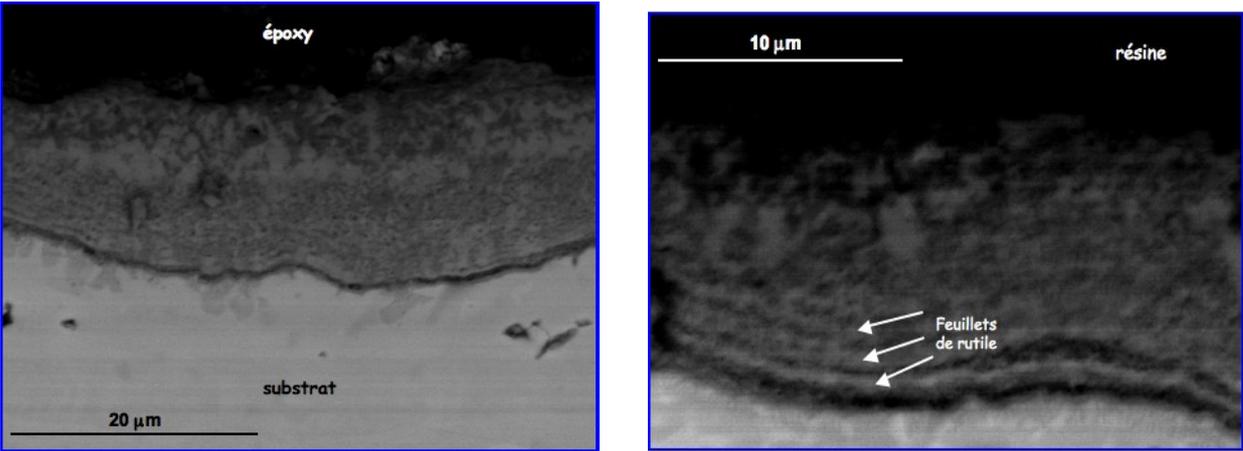
Pour l'échantillon oxydé à 700°C, on voit une couche compacte composée d'un mélange d'alumine et de rutile d'environ 1 µm d'épaisseur, qui surmonte une sous-couche de TiAl résiduel d'environ 7 µm. Puis on voit le substrat sous-jacent (Figure IV.25.a). L'épaisseur de la sous-couche de TiAl résiduel a peu varié par rapport à celle du revêtement initial. Contrairement au cas du titane, la sous-couche de Ti₃Al n'existe pas. On observe des zones plus claires au sein du substrat qui sont des zones plus riches en titane et en vanadium.

A la température de 800°C, on observe une couche poreuse d'environ 12 µm d'épaisseur composée d'un mélange de rutile et d'alumine, qui surmonte le substrat de TA6V. La première moitié de cette couche d'oxyde a un aspect morphologique différent de celui de la seconde moitié jouxtant le substrat, où l'oxyde est constitué d'un empilement de feuillets de rutile (Figure IV.25.b) comme cela a déjà été observé dans le cas de l'oxydation sous air à 900°C du titane revêtu TiAl₂. Cette analogie de comportement observée à 800°C se retrouve dans l'aspect des courbes cinétiques, qui présentent un aspect similaire pour les deux échantillons. La première moitié de la couche d'oxyde a la même composition que celle détectée en surface : elle est composée d'alumine dispersée dans le rutile. Elle présente un aspect assez compact. La croissance de cette partie de la couche correspond au début de la réaction, quand la cinétique obéit à un régime parabolique. Aucune trace du revêtement initial n'est plus observée sur ces sections transversales.

A 900°C, la couche d'oxyde de 250 µm environ d'épaisseur est composée de rutile (Figure IV.26.a). Elle est organisée en trois parties. Une première partie compacte d'environ 200 µm présentant des pores internes et une dispersion d'alumine à proximité de sa surface (Figure IV.26.b). On observe ensuite une zone d'environ 25 µm extrêmement poreuse, au point que la couche s'est décollée du reste de l'échantillon au niveau de cette sous-couche. Enfin, on observe une dernière sous-couche de rutile d'environ 25 µm, compacte et parfaitement adhérente au substrat (Figure IV 26.c).

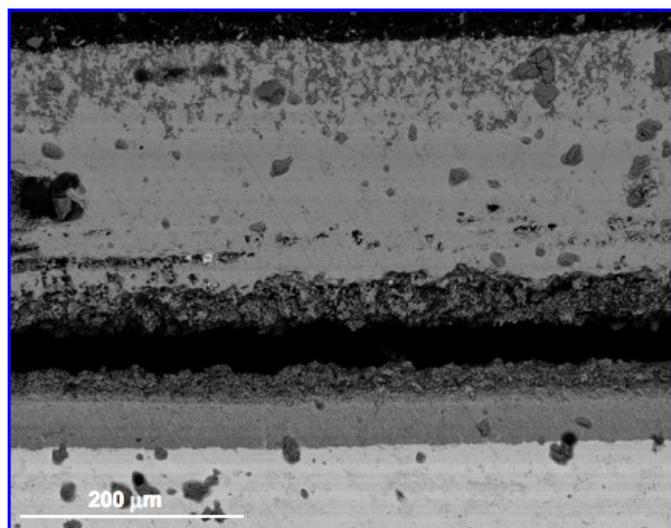


(a) -700°C

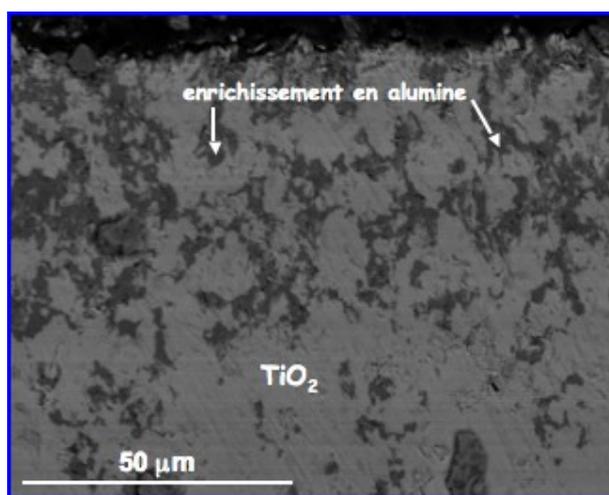


(b) - 800°C

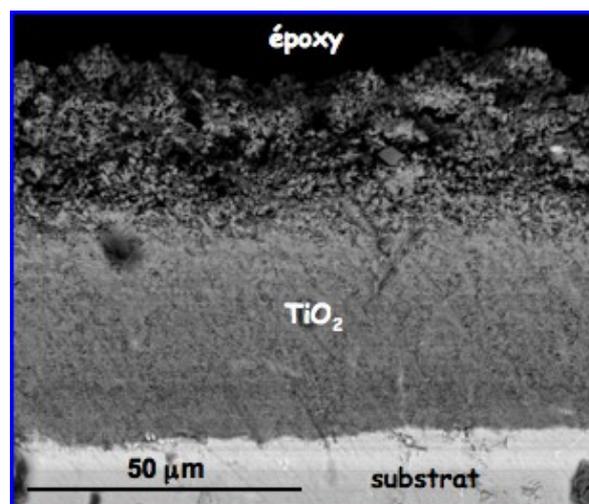
Figure IV.25 : Coupes transversales de TA6V revêtu TiAl oxydé 24 h sous air à 700°C (a) et 800°C (b)



(a)



(b)



(c)

Figure IV.26 : Coupes transversales de TA6V revêtu TiAl oxydé 24 h sous air à 900°C (a), agrandissement de la première couche d'oxyde (b) et agrandissement à l'interface oxyde/métal (c)

En résumé...

L'alliage TA6V revêtu TiAl a été oxydé sous air pendant 24 h. Comme pour le cas du titane revêtu, l'état de dégradation du matériau ne nécessite pas une étude du comportement pendant de plus longues durées. Les résultats les plus marquants sont les suivants :

- Pour les trois températures, la couche d'oxyde est principalement composée de TiO₂ rutile. L'alumine est également détectée sous forme dispersée au sein du rutile. La couche d'oxyde est épaisse et présente de nombreux pores internes. A 900°C, la porosité devient assez importante pour que la couche se rompe, probablement pendant la préparation de la section transversale.

- La croissance de la couche d'oxyde à 700°C et 900°C obéit à un régime cinétique parabolique. A 800°C, ce même comportement est observé durant 8 heures. Le régime cinétique devient ensuite linéaire. L'aspect de la couche observé en coupe transversale est similaire à celui observé dans le cas de l'oxydation du titane revêtu TiAl₂ à 900°C. Ce qui est en accord avec la similarité du régime cinétique observé dans les deux cas après la partie parabolique.

Le revêtement intermétallique de TiAl a évolué au cours du processus d'oxydation. Le revêtement initial présentait la phase TiAl en surface au-dessus d'une sous-couche de Ti₃Al. Après le traitement de 24h à 700°C, il reste un peu d'aluminium TiAl sous la couche d'oxyde formée, mais la phase Ti₃Al a disparu. En revanche, à 800°C et 900°C, le revêtement intermétallique a été entièrement consommé. L'aluminium a été oxydé en alumine, sans qu'il ne se forme jamais de couche compacte et protectrice.

I.2. Revêtement de $TiAl_3$

Les courbes cinétiques concernant l'oxydation de courte durée (24 h) de TA6V revêtu $TiAl_3$ sont exposées sur la Figure IV.27. Les valeurs des constantes de vitesse de croissance de la couche d'oxyde résultant de l'analyse de ces courbes, sont répertoriées dans le Tableau IV.7.

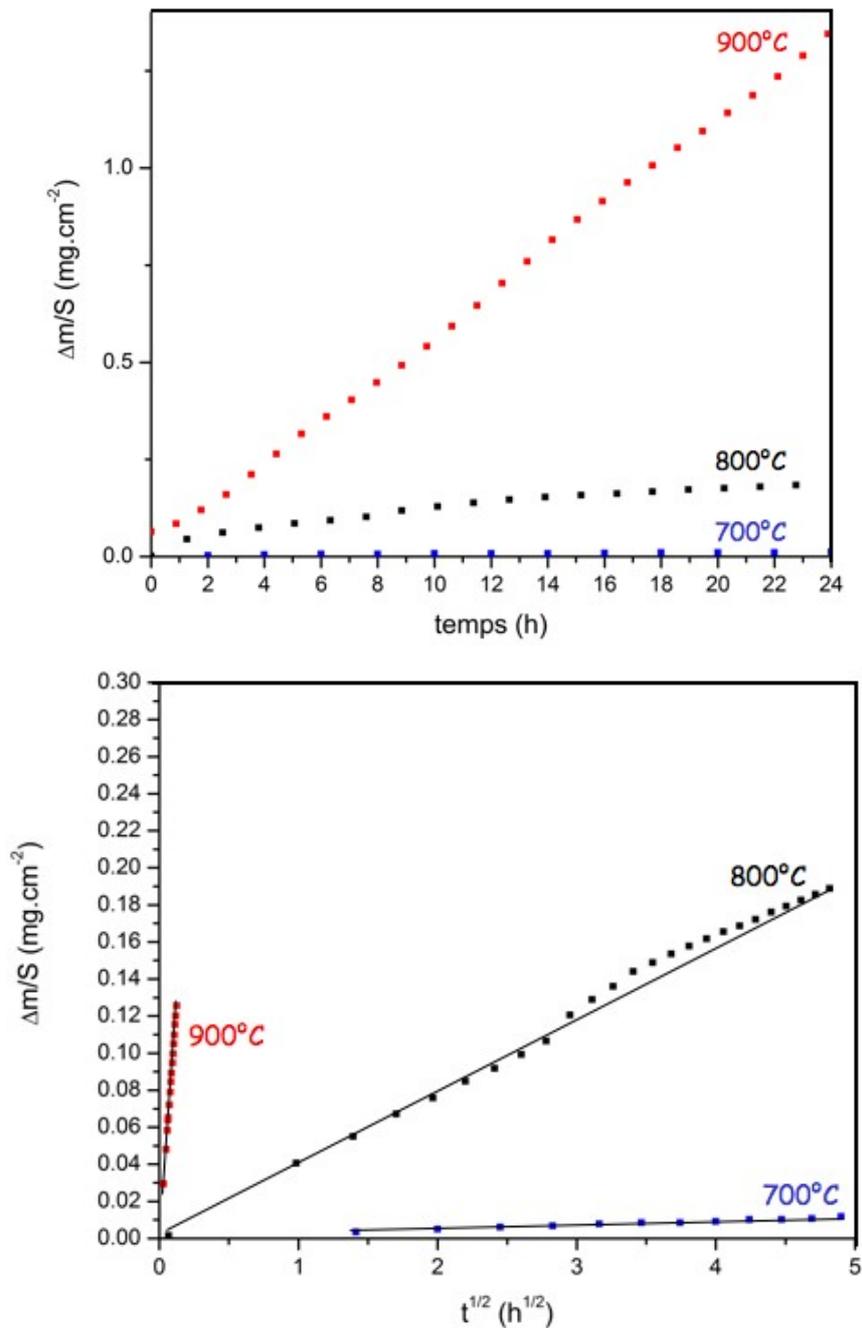


Figure IV.27 : Courbes cinétiques et transformées linéaires de l'oxydation de TA6V revêtu $TiAl_3$ réalisées à 700°C, 800°C et 900°C pendant 24 h sous air de laboratoire

Température	900°C	800°C	700°C
k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl ₃	2,8.10 ⁻¹⁰ sur 2h	4,5.10 ⁻¹³	1.10 ⁻¹⁵
k_l ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl ₃	1,5.10 ⁻⁸	/	/

Tableau IV.7 : Valeurs des constantes paraboliques et/ou linéaire des vitesses d'oxydation de TA6V revêtu TiAl₃

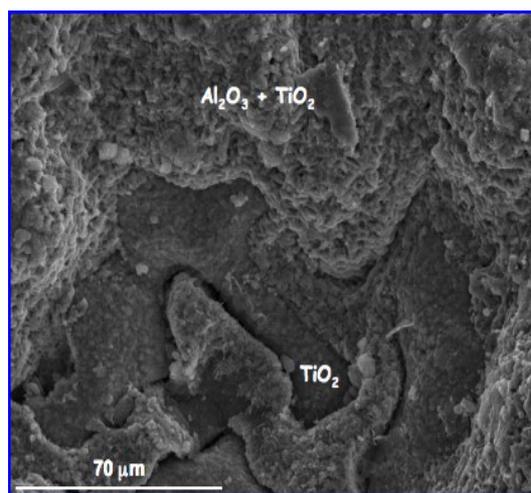
A 700°C et 800°C, la cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V revêtu TiAl₃ est parabolique. A 900°C, elle est d'abord parabolique les deux premières heures puis elle devient linéaire jusqu'à la fin du test. Ce changement de comportement est similaire à celui observé avec le TA6V revêtu TiAl à 800°C, avec une rupture dans les courbes d'avancement moins accentuée.

On se souvient que la cinétique d'oxydation du titane pur revêtu TiAl₃ à 900°C était parabolique et que ceci résultait de la formation d'une couche protectrice d'alumine. Il semble donc que sur l'alliage TA6V, l'aluminiure TiAl₃ ne forme pas de couche protectrice à cette température de 900°C. Par contre, et au contraire de ce qui a été observé pour le titane pur, les valeurs des constantes de vitesse d'oxydation à 700°C et 800°C laissent à penser qu'une couche d'alumine a pu être formée à partir de cet aluminiure sur l'alliage TA6V.

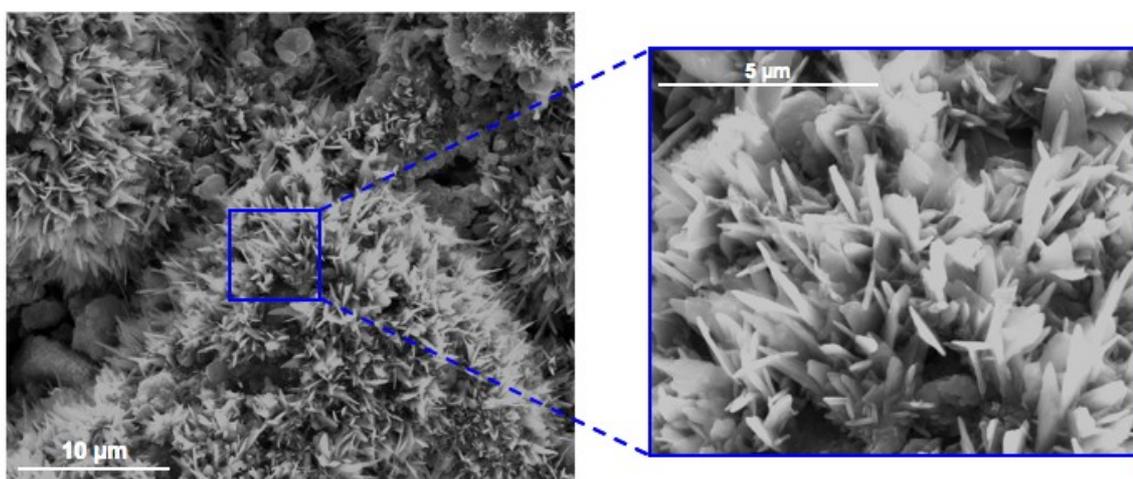
L'observation de la surface de TA6V revêtu TiAl₃ oxydée à 700°C montre que celle-ci est convoluée et composée d'un mélange d'alumine et de rutile. On observe même des zones constituées uniquement de rutile (Figure IV.28.c).

La surface oxydée à 800°C est uniformément couverte d'alumine se présentant sous forme de petits cristaux ou de whiskers (Figure IV.28.b).

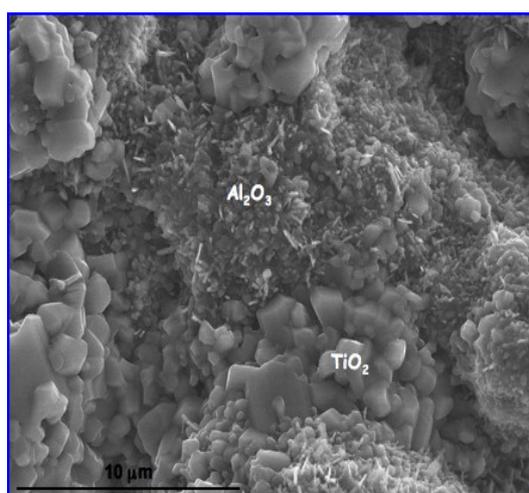
A 900°C, la surface est composée de cristaux de rutile et de quelques whiskers d'alumine (Figure IV.28 c).



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure IV.28 : Images MEB de la surface de TA6V revêtu TiAl_3 oxydés 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

L'analyse DRX de la surface effectuée en incidence rasante, confirme la formation d'alumines dont l'alumine α - Al_2O_3 . On observe également la présence des pics du revêtement de TiAl_3 ainsi que la phase Ti_2O_3 (Figure IV.29). La présence de l'alumine correspond aux plus petits angles donc à l'extrême surface de la couche d'oxyde. La phase TiAl_3 est détectée à une profondeur plus élevée.

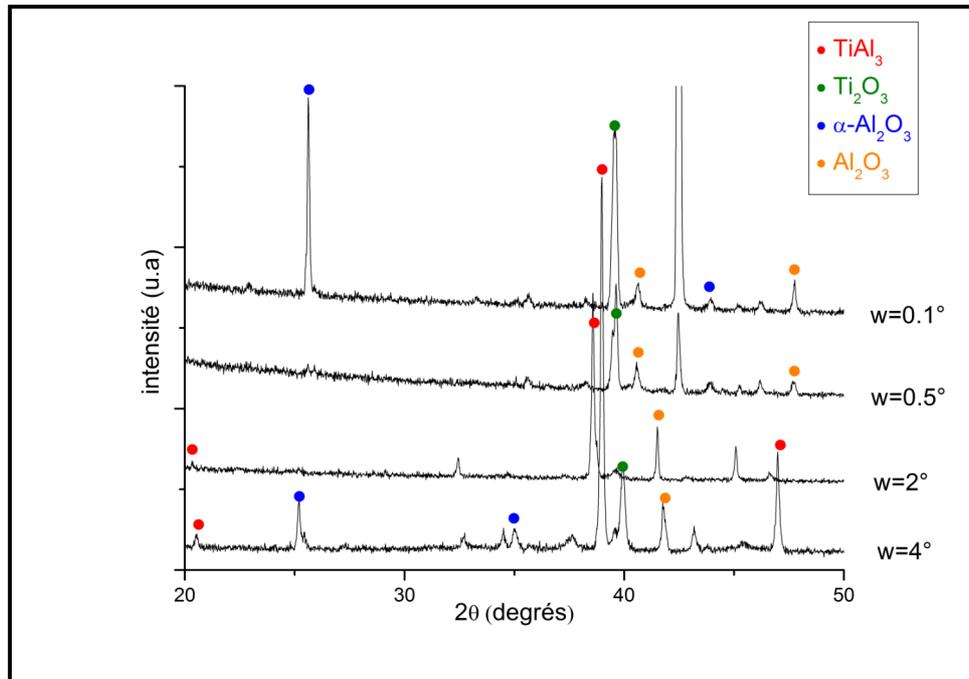


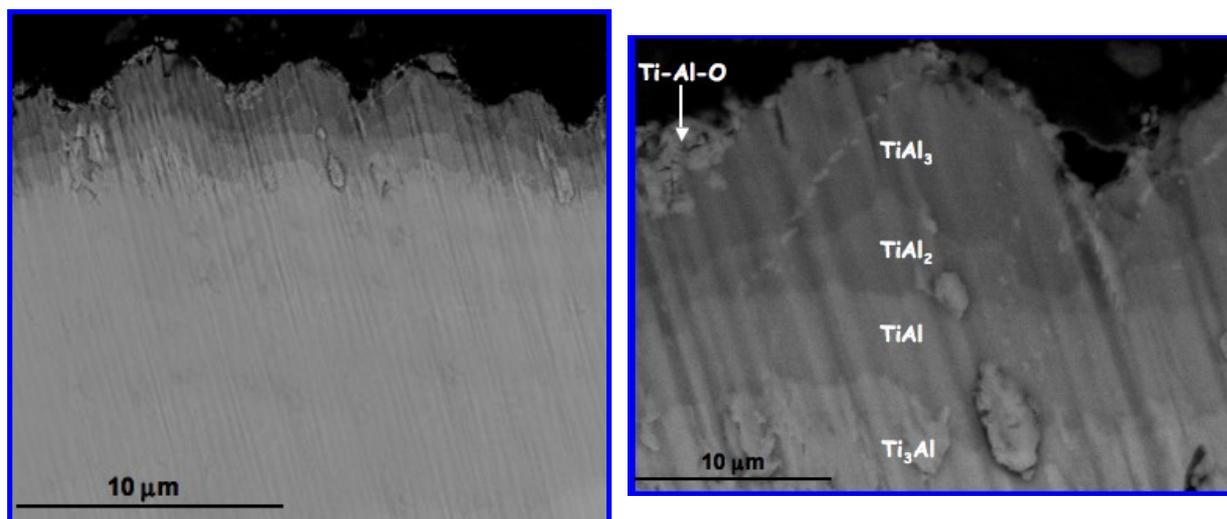
Figure IV.29 : Diffractogramme de la surface de TA6V revêtu TiAl_3 oxydé 24 h sous air à 800°C

L'observation des sections transversales permet de mettre en évidence l'évolution du revêtement initial de TiAl_3 après 24 h d'oxydation sous air.

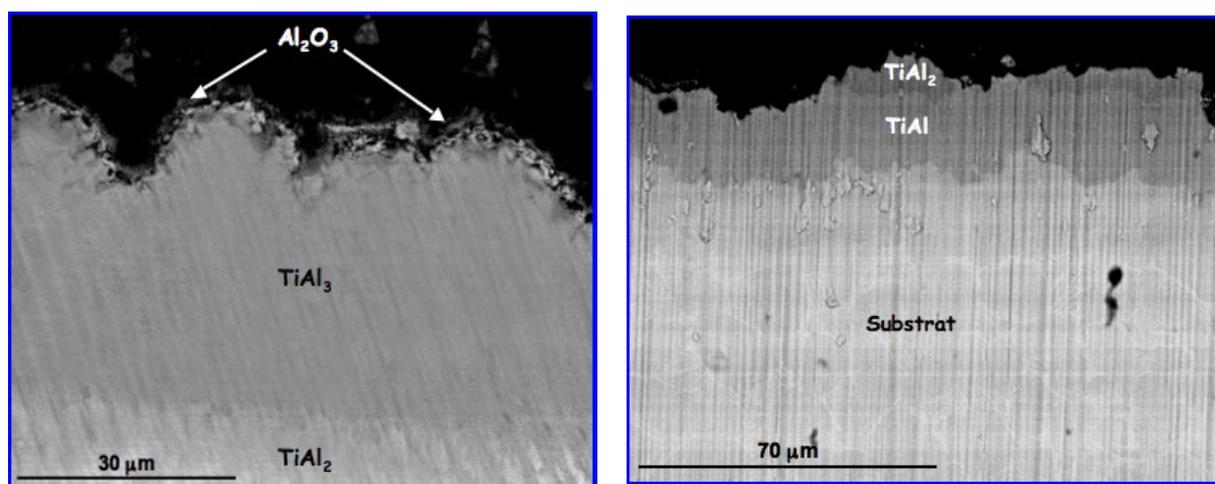
A 700°C , des amas d'oxyde mixte composé d'un mélange non-défini noté Ti-Al-O sont observés à l'extrême surface. Cet oxyde surmonte une sous-couche d'intermétallique TiAl_3 (environ $10\ \mu\text{m}$), qui surmonte elle-même une sous-couche de TiAl_2 (environ $3 - 4\ \mu\text{m}$), TiAl (environ $5\ \mu\text{m}$) et Ti_3Al (environ $5\ \mu\text{m}$) (Figure IV.30.a). Le revêtement initial a évolué et les différentes sous-couches présentes initialement ont épaissi durant les 24 h d'oxydation.

A 800°C, on observe une très fine couche d'alumine à l'extrême surface (environ 1 µm) qui est séparée du métal sous-jacent par des cristaux de rutil qui ne forment pas une couche compacte. Cette couche d'oxyde surmonte une sous-couche de TiAl₃ (environ 40 µm) et une sous-couche de TiAl₂ (environ 10 µm) (Figure IV.30.b). La couche d'oxyde formée se révèle protectrice pour le revêtement sous-jacent, ce qui est en accord avec le comportement parabolique observé dans l'étude cinétique. Le revêtement initial a globalement épaissi montrant une diffusion de l'aluminium entre les phases d'intermétalliques au cours de l'oxydation.

A 900°C, on n'observe pas de couche d'oxyde. Celle-ci a dû être arrachée pendant la préparation de la coupe transverse. En effet, l'allure linéaire du thermogramme obtenu à cette température laisse à penser que la couche d'oxyde est poreuse, donc friable et qu'elle a pu s'arracher au niveau de l'interface oxyde/métal. On observe une couche de TiAl₂ (environ 2 µm) surmontant une sous-couche de TiAl (environ 10 µm), et de Ti₃Al (10 µm) (Figure IV.30.c). Comme aux autres températures, le revêtement a évolué au cours du test d'oxydation et la phase intermétallique superficielle initiale (TiAl₃) a disparu au profit de l'épaississement des sous-couches des autres aluminures.



(a) – 700°C



(b) – 800°C

(c) – 900°C

Figure IV.30 : Coupes transversales de TA6V revêtu TiAl_3 oxydé 24 h sous air à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

En résumé...

L'oxydation sous air de l'alliage TA6V revêtu TiAl_3 montre les caractères suivants :

- La croissance de la couche d'oxyde à 700°C et 800°C suit un régime cinétique parabolique. A 900°C le régime est parabolique pendant les deux premières heures puis devient linéaire.

- A 700°C, la couche d'oxyde est compacte et composée de TiO_2 et d' Al_2O_3 . A 800°C, on observe une couche compacte d' Al_2O_3 (1 μm) en accord avec le régime cinétique parabolique observé. A 900°C, la couche d'oxyde n'a pas été observée. L'organisation des sous-couches formant le revêtement évolue pendant le test d'oxydation. On constate une diffusion importante de l'aluminium vers le substrat.

La résistance à l'oxydation sous air de l'alliage TA6V revêtu TiAl_3 se révèle moins bonne que celle du titane revêtu TiAl_3 . Ceci peut être lié au fait que le revêtement initial de TiAl_3 est trois fois plus épais dans le cas du titane pur, bien que les conditions d'élaboration de ceux-ci soient rigoureusement les mêmes. Le réservoir d'aluminium représenté par cette phase intermétallique TiAl_3 permet de former des couches d'alumine stable et protectrice plus facilement que sur l'alliage TA6V. Le vanadium pourrait également jouer un rôle dans ces différences de comportement. En effet il a été reporté par ROMANKOV [1] que des alliages de titane revêtu par $\gamma\text{-TiAl}$ et dopés au vanadium s'oxydaient plus rapidement que les mêmes alliages non dopés. De même, H. L. DU [2] rapporte que l'addition de vanadium à des alliages TA6V réduit l'activité de l'aluminium jusqu'à empêcher la formation d'une couche d'alumine entre 600°C et 850°C.

I.3. Revêtement de $TiAl_3$ (longue durée)

Après les observations réalisées sur le comportement à l'oxydation sous air pendant 24 h de l'alliage TA6V revêtu $TiAl_3$, des expériences de plus longue durée (100 h) ont été effectuées à 700°C pour confirmer l'effet du vanadium à une température médiane de la plage 600 – 850°C évoquée par DU [2]. La courbe d'avancement de la réaction d'oxydation sous air à 700°C pendant 100 h est représentée sur la Figure IV.31. Les valeurs des constantes de vitesse de croissance de la couche d'oxyde sont résumées dans le Tableau IV.8.

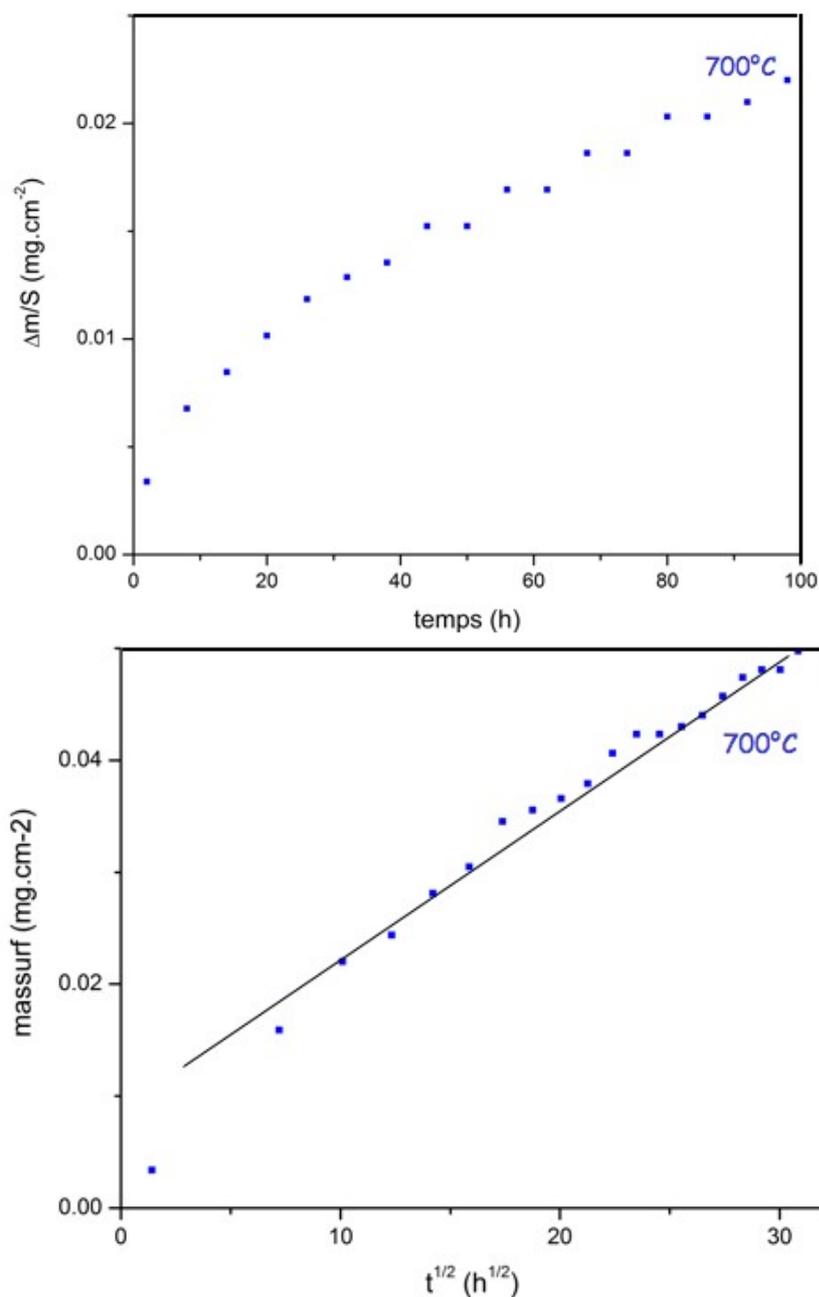


Figure IV.31 : Courbes cinétiques d'oxydation des revêtements $TiAl_3$ sur TA6V réalisées à 700°C pendant 100 h sous air de laboratoire

Température	700°C
k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) TiAl ₃	$1,4 \cdot 10^{-15}$

Tableau IV.8 : Valeur de la constante parabolique d'oxydation du TA6V revêtu TiAl₃ sous air à 700°C

La réaction d'oxydation obéit à un régime parabolique. La valeur de la constante parabolique est celle observée dans les mêmes conditions pour le test de 24 h. Ceci montre qu'il n'y a pas de rupture de comportement cinétique entre 24 h et 100 h.

L'observation de la surface montre une surface convoluée recouverte de whiskers blanchâtres identifiés comme étant de l'alumine (Figure IV.32). Mais on n'observe plus de rutile comme cela était le cas après 24 h.

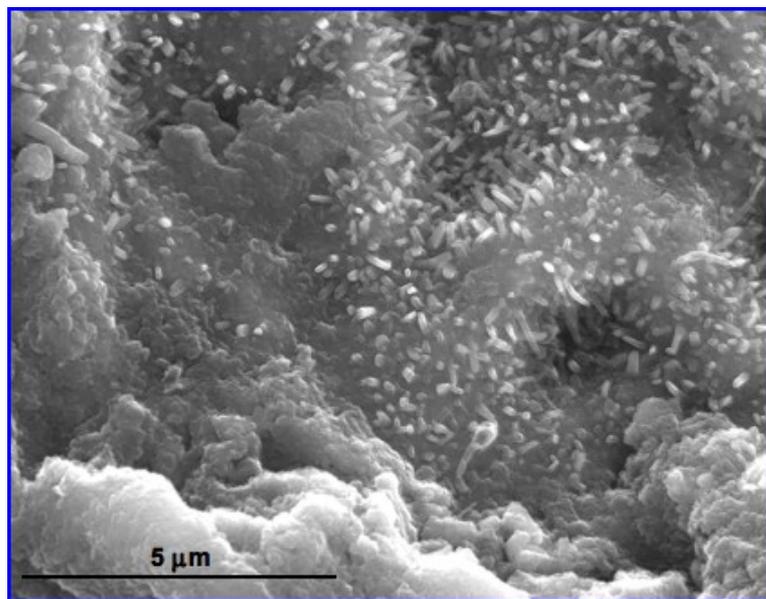


Figure IV.32 : Images MEB de la surface de TA6V revêtu TiAl₃ oxydé 100 h sous air à 700°C

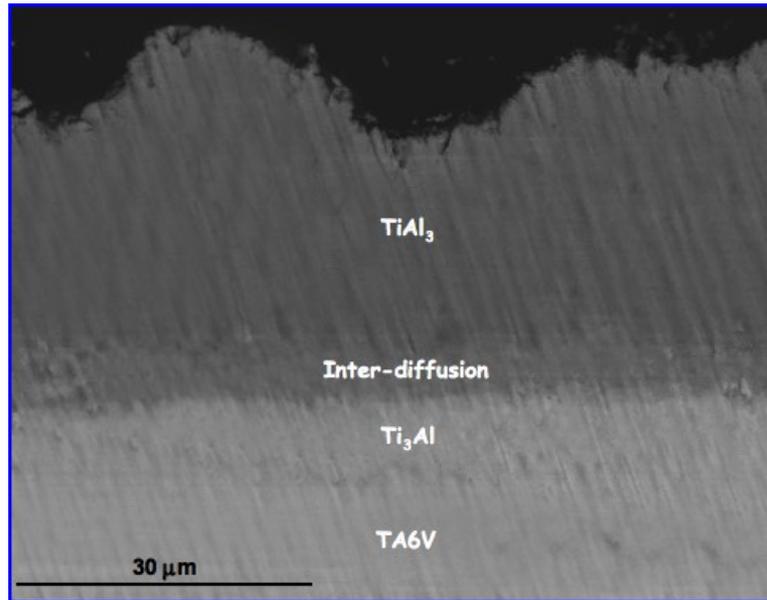


Figure IV.33 : Coupe transversale de TA6V revêtu TiAl₃ oxydé 100 h sous air à 700°C

La section transversale révèle un revêtement intermétallique résiduel épais. Aucune couche d'oxyde n'est identifiée en extrême surface. On trouve une sous-couche de TiAl₃ d'environ une trentaine de micromètres qui surmonte une sous-couche d'inter-diffusion contenant TiAl₂ et TiAl. On voit ensuite une sous-couche de Ti₃Al (environ 10 μm) puis le substrat de TA6V (Figure IV.33). Les épaisseurs des différentes sous-couches ont évolué au cours des 100 h du test d'oxydation. La phase TiAl₃ a triplé d'épaisseur (30 μm contre 10 μm après 24 h d'oxydation). Les phases de TiAl₂ et TiAl ne forment plus de sous-couches distinctes et sont détectées au sein d'une zone d'inter-diffusion qui n'existe pas après 24 h d'oxydation. La sous-couche formée par Ti₃Al a doublé en épaisseur (10 μm contre 5 μm sur 24 h). La rétrodiffusion de l'aluminium s'amplifie avec l'augmentation de la durée du test d'oxydation. Ceci pourrait être lié au vanadium contenu dans le substrat de TA6V. Cet effet plutôt néfaste du vanadium est cohérent avec les observations de ROMANKOV [1] et DU [2].

REFERENCES

1. S. Romankov et al., *Characterization of interdiffusion growth of aluminized layer on Ti alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 2007. **429**(1-2): p. 143-155.
2. H. L. Du et al., *Air oxidation behaviour of Ti-6Al-4V alloy between 650 and 850°C*, Corrosion Science, 1994. **36**(4): p. 631- 642.

Chapitre V.

Influence de la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante

Les expériences d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau ont été réalisées à l'aide du dispositif expérimental décrit précédemment dans le chapitre II.III.2. Ce dispositif permet d'effectuer des tests d'oxydation à température et teneur en vapeur d'eau contrôlée, mais n'est pas disponible avec une enceinte thermogravimétrique autorisant une étude cinétique. Nous présenterons uniquement la caractérisation des produits de corrosion formés sur les différents échantillons testés.

L'atmosphère agressive est constituée d'air sec contenant 12,5% vol. de vapeur d'eau. Soit une pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange circulant sous la pression atmosphérique de :

$$P_{H_2O} = 126,6 \text{ kPa} = 0,125 p_0$$

I. Oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau entre 700°C et 900°C des échantillons de titane revêtus d'aluminiures

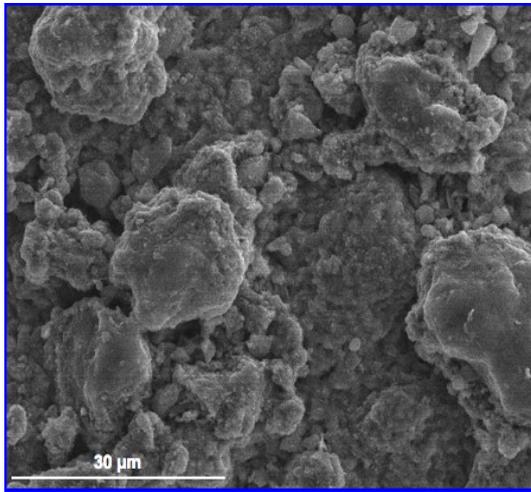
I.1. Revêtement de TiAl

Les résultats portant sur le comportement du titane revêtu TiAl dans le cas de l'oxydation sous air sec n'étaient pas encourageants. L'effet de la présence de vapeur d'eau est néanmoins envisagé maintenant.

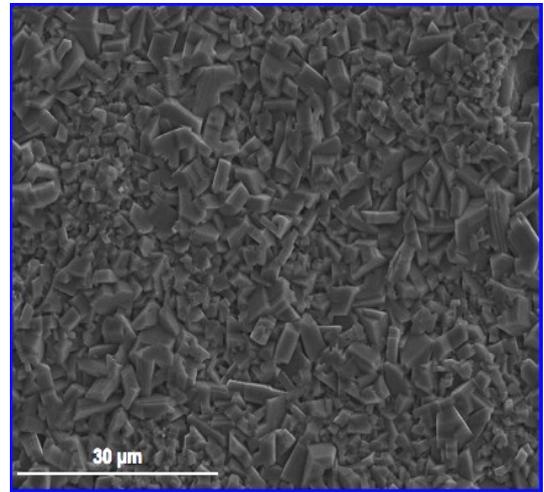
L'observation de la surface des échantillons de titane revêtu TiAl oxydé dans le mélange air/12,5 % vol. de vapeur d'eau à 700°C pendant 24 h montre que la surface est entièrement couverte (Figure V.1.a) par une couche composée d'aluminium, de titane et d'oxygène. Son aspect morphologique ne suggère pas la présence d'alumines de transition ou de cristaux de rutile. Des amas plus ou moins gros sont collés sur la surface. Ce sont des résidus d'alumine du ciment qui se sont collés pendant la cémentation.

A 800°C, la surface est composée de cristaux de rutile qui couvrent totalement l'échantillon initial (Figure V.1.b). C'est aussi le cas à 900°C. Cependant l'aspect morphologique de la surface est différent de celui observé à 800°C ou sous air sec. Les

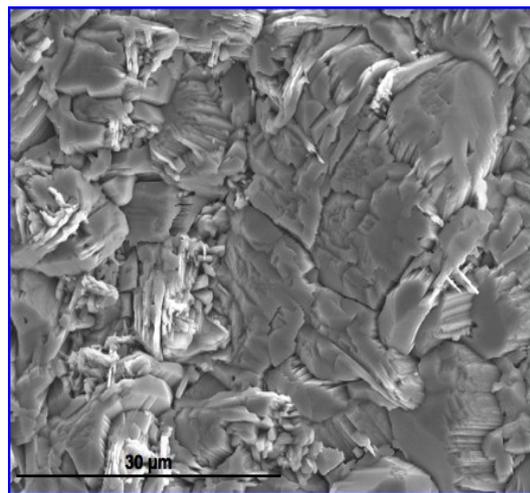
cristaux semblent être constitués par un empilement de feuillets superposés (Figure V.1.c), ce qui donne à la surface une allure “d'engrenages” de cristaux.



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure V.1 : Images MEB de la surface du titane revêtu TiAl oxydés 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H₂O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

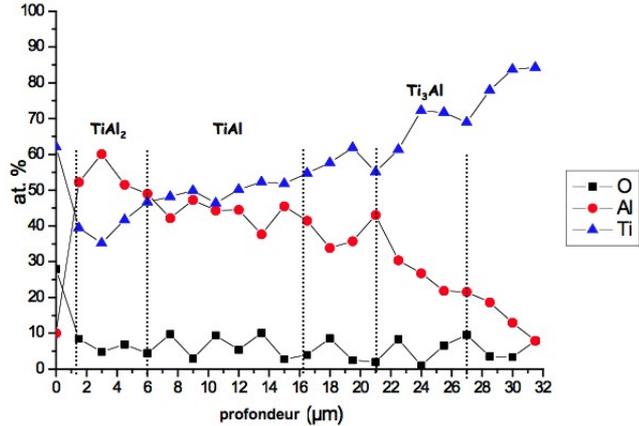
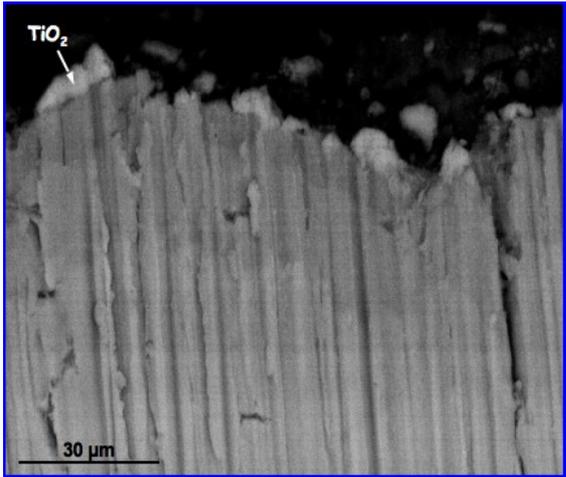
L'étude de la section transversale conduit aux observations suivantes :

A 700°C, on voit de l'oxyde en extrême surface qui ne forme pas une couche compacte et qui apparaît comme des îlots dispersés, qui sont identifiés à de l'oxyde de titane TiO_2 . L'oxyde surmonte une sous-couche de 4 μm d'épaisseur contenant un composé intermétallique dont la composition est proche de la phase TiAl_2 .

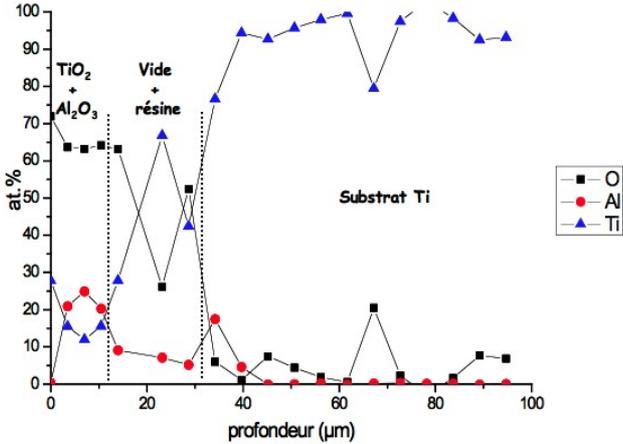
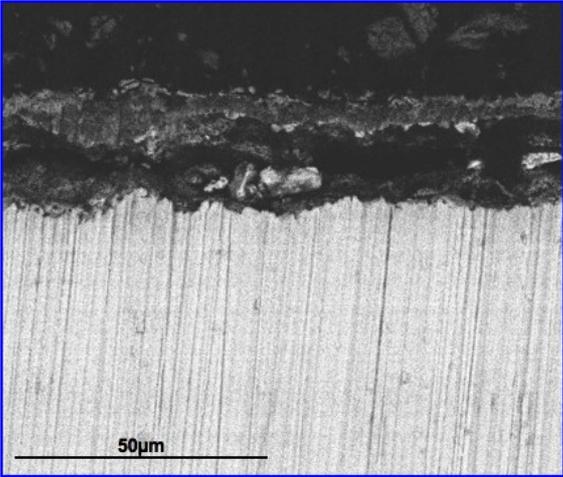
Cette sous-couche en surmonte une autre d'environ 10 μm d'épaisseur formée de TiAl , qui surmonte elle-même une zone d'interdiffusion de 5 μm et une sous-couche d'environ 5 μm d'épaisseur de Ti_3Al (Figure V.2.a). Le revêtement initial de 15 μm a épaissi après 24 h d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau pour atteindre environ 20 μm . C'est la sous-couche de TiAl qui a le plus évolué puisqu'elle mesure environ 10 μm d'épaisseur contre 5 μm initialement. La migration vers l'intérieur de l'aluminium issue de la phase TiAl_2 conduit à l'épaississement de la sous-couche de TiAl .

A 800°C, on observe une couche d'oxyde de 15 μm d'épaisseur composée de rutile en extrême surface, surmontant une zone enrichie en alumine sous forme d'îlots dispersés. On observe aussi des îlots de rutile en dessous de cette zone. La couche d'oxyde est entièrement décollée du substrat ; on voit quelques résidus accrochés à la surface du métal. Le substrat de titane est situé sous la couche d'oxyde. Le revêtement intermétallique a été entièrement consommé (Figure V.2.b). L'aluminium de celui-ci a servi à former les amas d'alumine dispersés au sein de la couche d'oxyde, qui est moins épaisse (15 μm) que celle observée sous air sec (environ 125 μm).

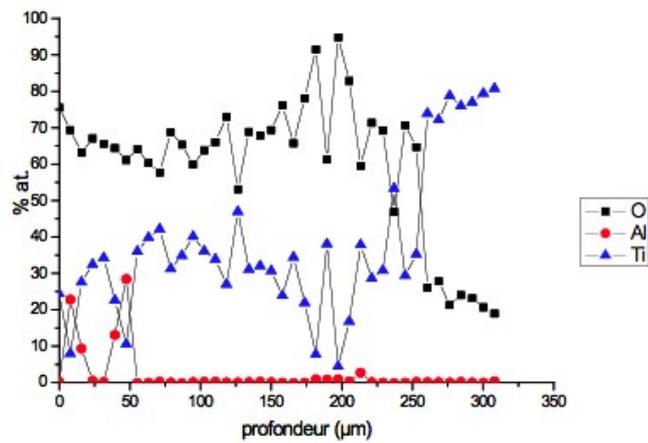
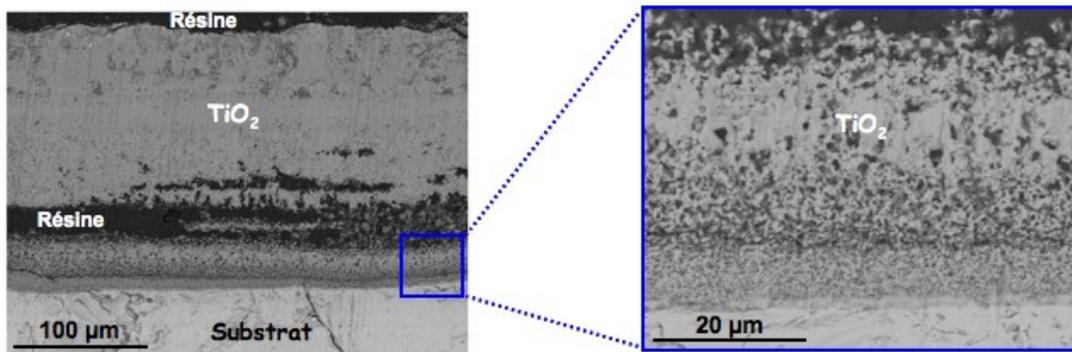
A 900°C, une couche d'oxyde de 200 μm d'épaisseur a été formée. Elle est constituée d'une sous-couche relativement compacte d'environ 160 μm de rutile où l'on identifie de l'alumine sous forme dispersée dans les cinquante premiers μm . Elle présente une porosité importante qui est à l'origine du détachement constaté au niveau d'une seconde sous-couche interne également composée par l'oxyde TiO_2 , qui mesure environ 30 μm d'épaisseur et reste adhérente au métal sous-jacent. Elle est, elle-même, organisée en deux sous-couche. Une première de 25 μm d'épaisseur, présente des pores de taille importante. Une seconde sous-couche, de 5 μm d'épaisseur, est également poreuse, mais avec des pores de taille inférieure. (Figure V.2.c). Finalement on constate peu de différence selon que l'environnement est sec ou enrichi en vapeur d'eau dans la dégradation du titane revêtu TiAl à 900°C.



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

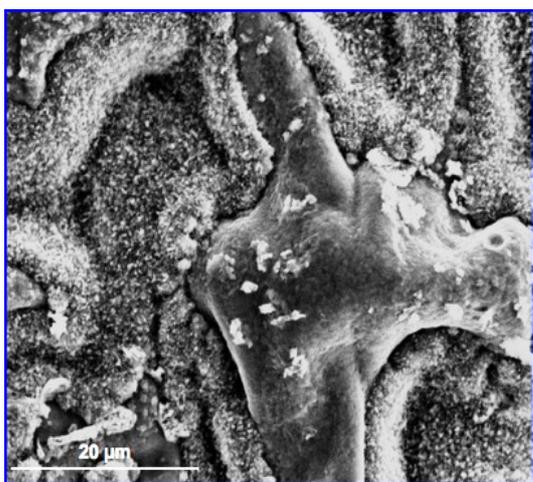
Figure V.2 : Coupes transversales du titane revêtu TiAl oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5 % vol. H₂O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

I.2. Revêtement de TiAl₂

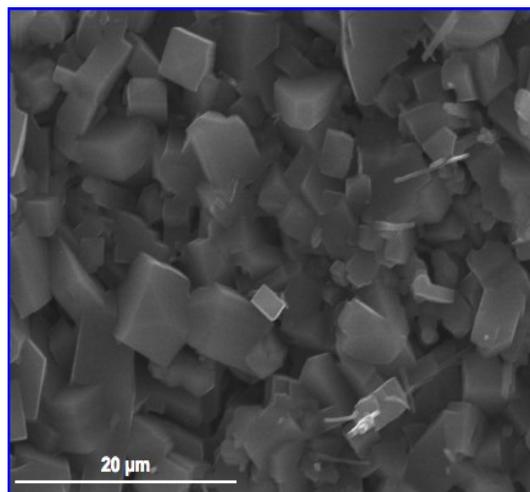
La surface de la couche d'oxyde formée à 700°C en présence de vapeur d'eau est convoluée. L'analyse chimique EDX indique la présence d'alumine et de rutile (Figure V.3.a).

A 800°C, la surface de la couche d'oxyde est constituée de cristaux de rutile d'environ 2 – 3 µm de large (Figure V.3.b). Un peu d'aluminium est détecté par analyse EDX. L'analyse DRX en incidence rasante confirme la présence de rutile et d'alumine alpha en surface (Figure V.4.a).

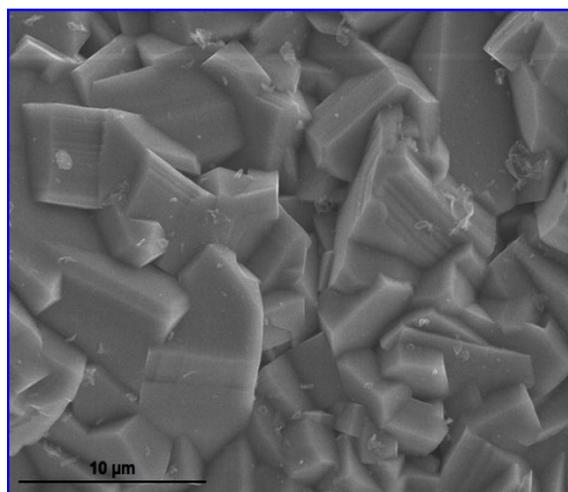
A 900°C, la surface de la couche d'oxyde est constituée par de gros cristaux de rutile bien imbriqués entre eux (Figure V.3.c). L'analyse DRX ne montre que la phase rutile, même pour les plus grands angles d'incidence (Figure V.4.b). Ce qui signifie que l'alumine, s'il s'en est formé, ne se trouve pas dispersée au sein de la couche externe de rutile d'épaisseur appréciable.



(a) – 700°C

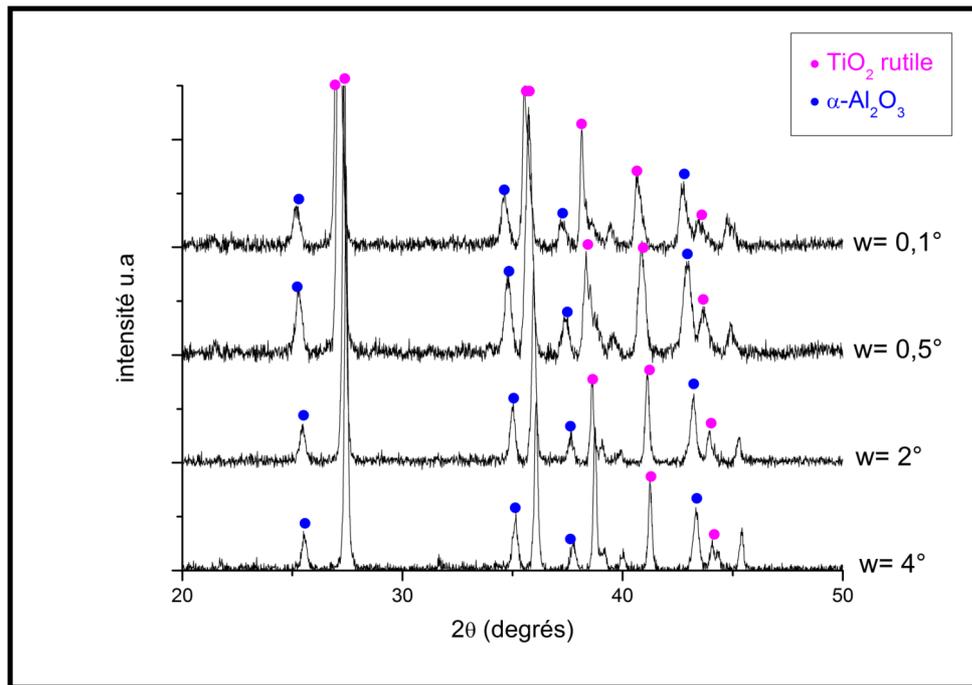


(b) – 800°C

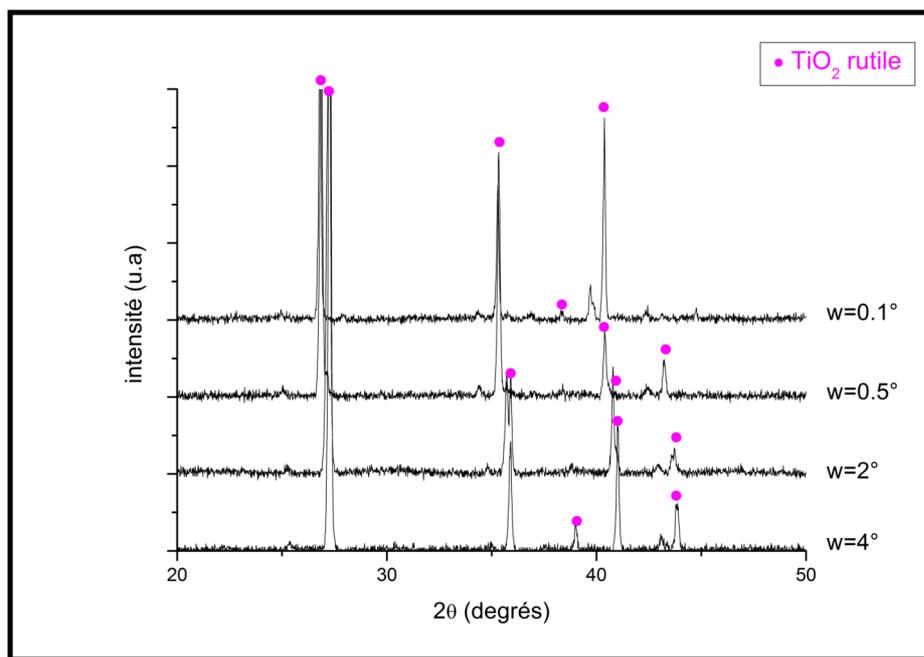


(c) – 900°C

Figure V.3 : Images MEB de la surface du titane revêtu TiAl₂ oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H₂O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)



(a) – 800°C



(b) – 900°C

Figure V.4 : Diffractogramme de la surface du titane revêtu TiAl₂ oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H₂O à 800°C (a) et 900°C (b)

L'observation des sections transversales permet de confirmer ces informations en même temps qu'elle permet de voir l'évolution du revêtement initial d'alumine.

A 700°C, il subsiste encore quelques morceaux de la couche externe d'oxyde de titane. Le revêtement initial est encore présent après 24 h d'oxydation ; on voit une sous-couche d'environ 6 μm d'épaisseur composée de TiAl_2 qui surmonte une sous-couche de 4 μm de TiAl . On observe ensuite une zone d'interdiffusion d'environ 10 μm avant le substrat (Figure V.5.a).

L'organisation des différentes sous-couches du revêtement TiAl_2 après le test d'oxydation sous air humide est presque identique à celle observée après le test réalisé sous air sec. Seule la phase Ti_3Al observée sous air sec n'est pas strictement identifiée dans la zone d'interdiffusion apparaissant avec l'air humide. Les épaisseurs des différentes sous-couches sont semblables sous air sec ou humide. La présence de vapeur dans l'atmosphère affecte peu le comportement vis-à-vis de l'oxydation à 700°C du titane revêtu TiAl_2 .

A 800°C, la section transversale montre une couche plus contrastée avec des contours accidentés. Elle couvre la totalité de la surface. Son épaisseur varie fortement car elle suit la forme "en vagues" du substrat sous-jacent. Elle alterne entre des valeurs de 1 – 2 μm (sommet de vague) jusqu'à 10 – 15 μm de profondeur (creux de la vague). Quelques nodules clairs sont observés, ils sont composés de rutil à l'extrême surface comme le suggérait l'observation de la surface, exposée plus haut. Les zones plus profondes et plus sombres sont composées d'un mélange d'alumine et de rutil. On observe ensuite les restes du revêtement intermétallique avec une sous-couche de TiAl (10 μm) surmontant une zone d'interdiffusion d'environ 4 μm puis une sous-couche de Ti_3Al (10 μm) (Figure V.5.b).

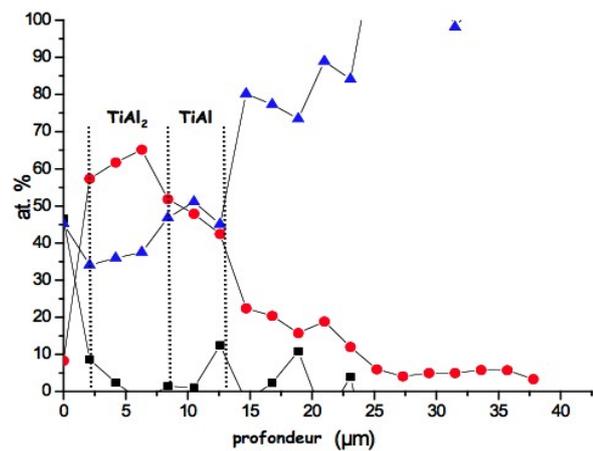
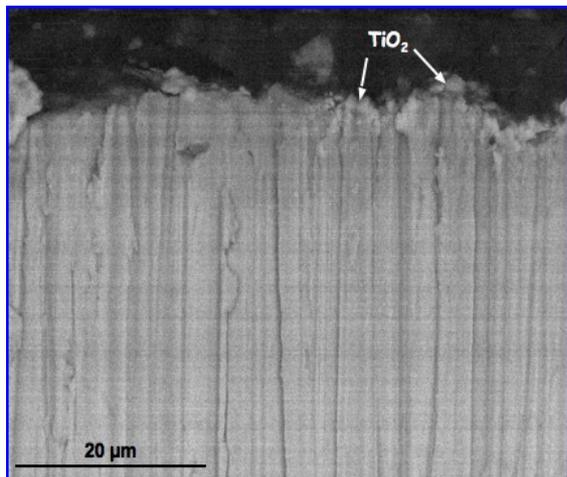
Le rôle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante est plus important à 800°C qu'à 700°C, au moins pour les tests de 24 h. Ainsi, sous air sec, la couche d'oxyde formée en extrême surface n'est composée que de rutil. L'épaisseur de la couche est constante sur toute la surface. Sous air enrichi en vapeur d'eau, l'aspect de la couche d'oxyde est beaucoup plus accidenté et la profondeur affectée plus importante. De l'alumine est formée sous vapeur d'eau, sans pour autant constituer une couche continue. Globalement la dégradation subie à 800°C sous air humide est plus importante que sous air sec.

En effet, sous air sec la sous-couche de TiAl_2 n'a pas été totalement détruite. Sous air humide, elle a disparu au profit des autres sous-couches qui ont épaissi. Les épaisseurs des sous-couches de TiAl et Ti_3Al sont respectivement de 10 μm et de 10 μm sous air humide. Tandis que sous air sec elles mesurent respectivement 4 μm et 6 μm . On peut en déduire que

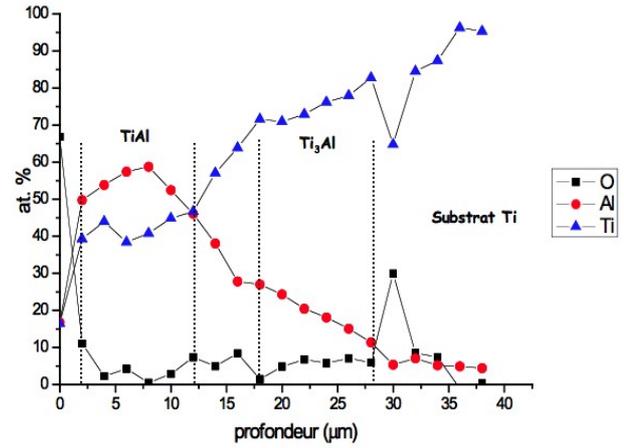
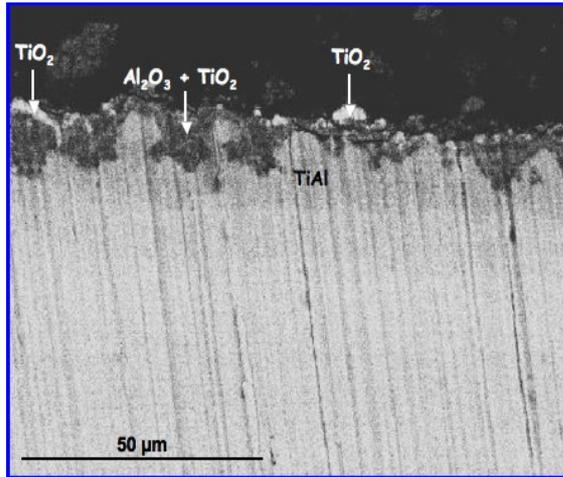
le processus de rétro-diffusion de l'aluminium aux dépens de $TiAl_2$ est favorisé par la présence de la vapeur d'eau dans le gaz oxydant.

Enfin, à $900^\circ C$, une couche compacte et épaisse d'oxyde de $60\ \mu m$ est observée et elle est composée de rutil. Conformément aux observations DRX, l'alumine apparaît sous forme dispersée au sein de la couche de rutil environ $10\ \mu m$ en dessous de la surface. La couche d'oxyde est décollée au niveau de l'interface oxyde/métal (Figure V.5.c) et présente une porosité qui semble s'organiser en feuillets parallèles à l'interface réactionnelle oxyde/métal. Le revêtement initial a été totalement détruit. Il ne subsiste pas d'aluminiure.

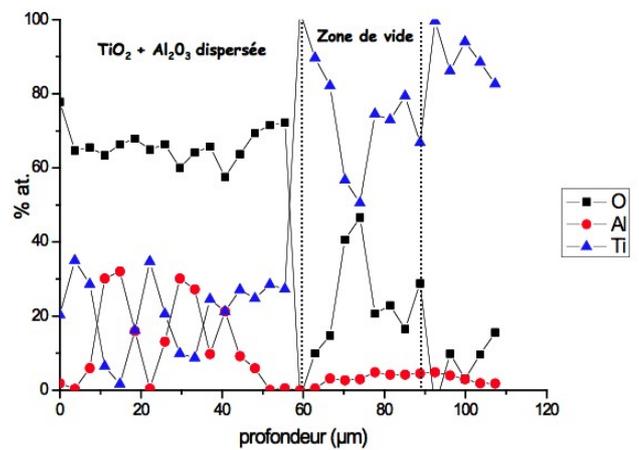
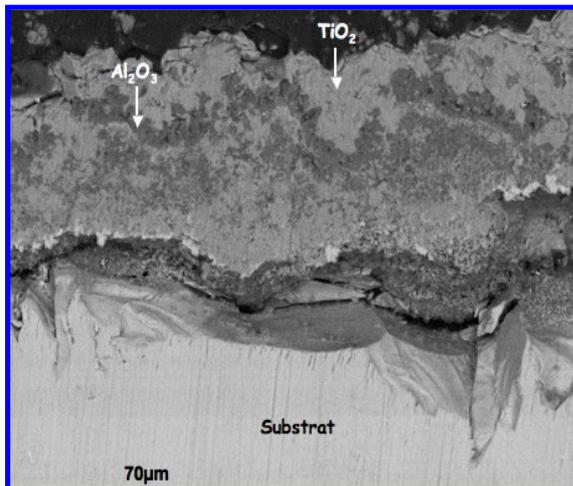
Les produits de corrosion observés sous air sec à $900^\circ C$ sont assez peu différents de leurs homologues en air enrichi en vapeur d'eau. L'épaisseur totale de la couche d'oxyde est sensiblement la même ($60\ \mu m$). L'alumine est également présente sous forme dispersée dans une couche compacte de rutil. La couche est également décollée à l'interface oxyde/métal et tout le revêtement initial a été détruit. L'organisation en feuillets du rutil au niveau de l'interface oxyde/métal est bien visible sous air sec. Cette structuration spécifique du rutil est en train d'apparaître dans le cas de l'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau. Elle semble retardée par rapport au test sous air sec.



(a) – $700^\circ C$



(b) – 800°C



(c) – 900°C

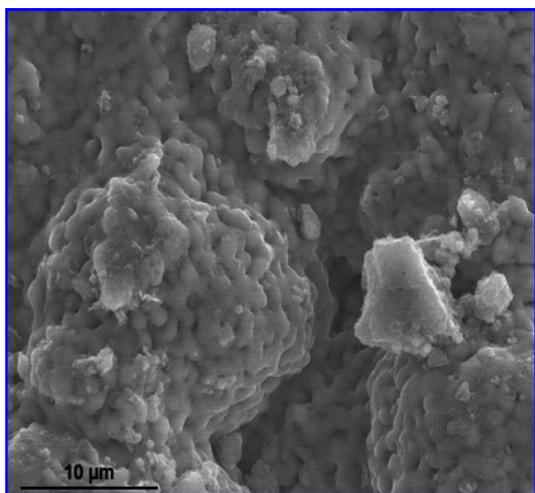
Figure V.5 : Coupes transversales du titane revêtu $TiAl_2$ oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5 % vol. H_2O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

I.3. Revêtement de $TiAl_3$

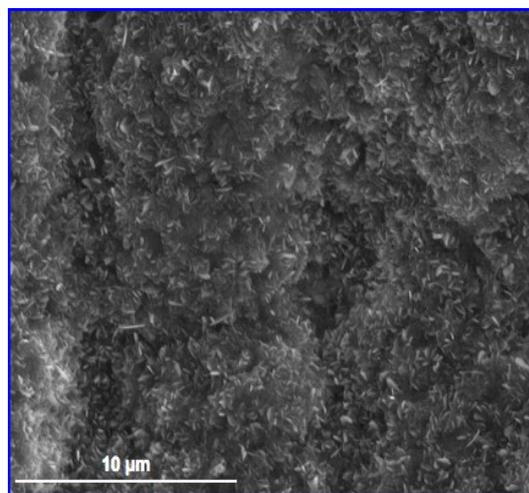
La surface des échantillons de titane revêtus de $TiAl_3$ oxydés sous air enrichi en vapeur d'eau à $700^\circ C$ est convoluée et formée de petits cristaux accolés. La couche superficielle est composée d'un mélange de rutile et d'alumine (Figure V.6.a). L'aspect visuel de cette surface est similaire à celle observée sur le revêtement $TiAl_3$ oxydé 24 h sous air sec à $700^\circ C$.

A $800^\circ C$, la surface est couverte de petites plaquettes d'alumine (Figure V.6.b). Son aspect est identique à celui observé sous air sec. L'analyse DRX en incidence rasante confirme la présence d'alumine $\alpha-Al_2O_3$ ainsi que d'alumine de transition $\gamma-Al_2O_3$ (Figure V.7.a). Elle montre également l'existence d'un peu d'oxydes de titane TiO_2 et Ti_2O_3 et l'on détecte également de l'aluminiure $TiAl_3$, ce qui laisse à penser que si l'alumine de surface forme une couche compacte, celle-ci doit être assez fine.

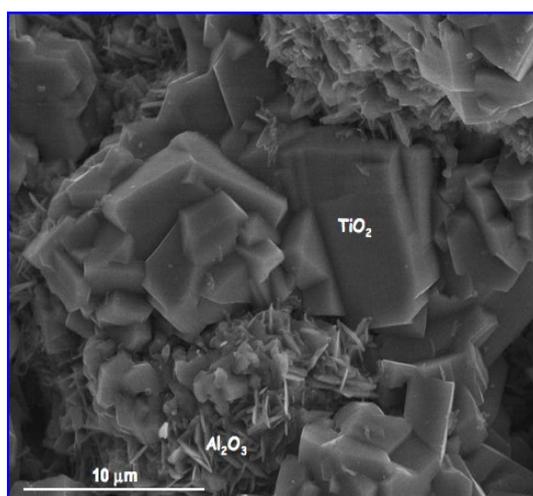
A $900^\circ C$, la surface est convoluée et formée par un mélange de gros cristaux de rutile et de plaquettes d'alumine (Figure V.6.c). L'analyse DRX en incidence rasante étaye l'observation microscopique en confirmant la présence de rutile et d'alumine stable $\alpha-Al_2O_3$ (Figure V.7.b). Cependant le revêtement de $TiAl_3$ oxydé sous air enrichi en vapeur d'eau diffère de celui oxydé sous air sec par l'émergence de cristaux de rutile entre les zones recouvertes d'alumine.



(a) – 700°C

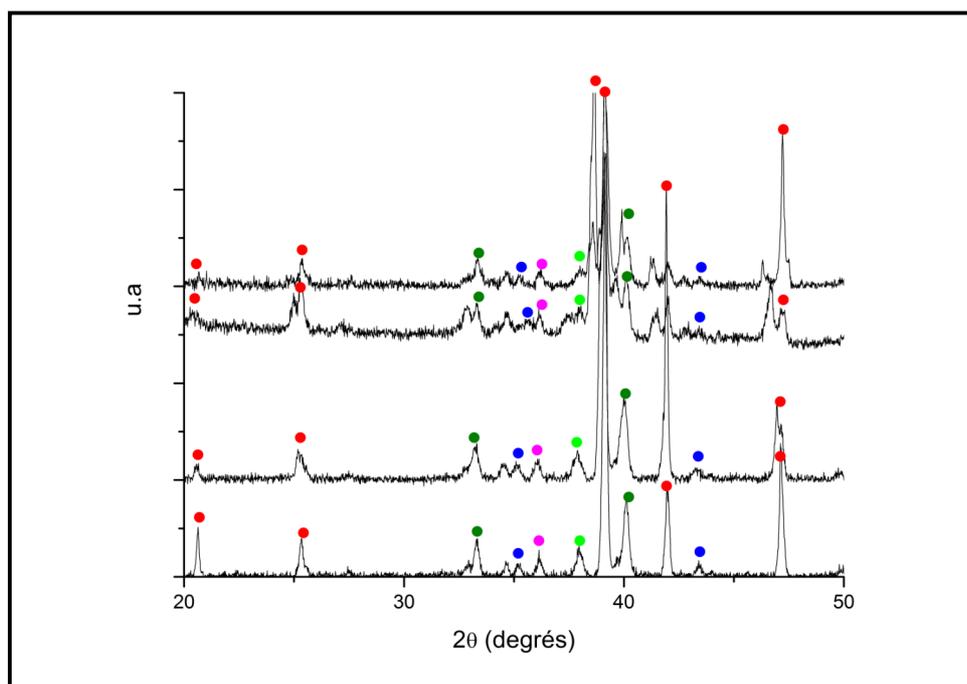


(b) – 800°C

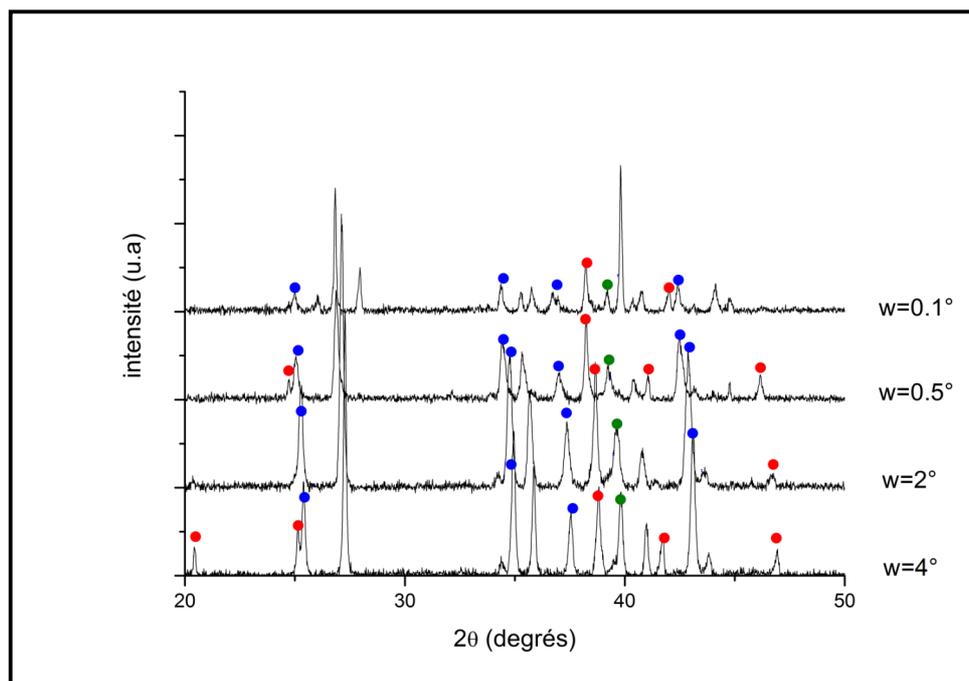


(c) – 900°C

Figure V.6 : Images MEB de la surface du titane revêtu TiAl_3 oxydés 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H_2O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)



(a) – 800°C



(b) – 900°C

Figure V.7 : Diffractogramme de la surface du titane revêtu TiAl₃ oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H₂O à 800°C (a) et 900°C (b)

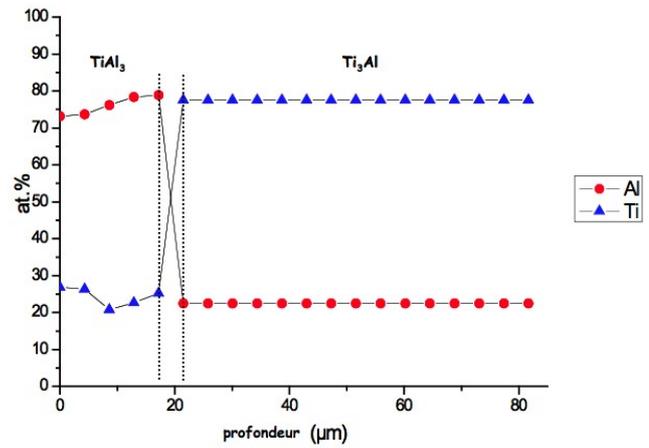
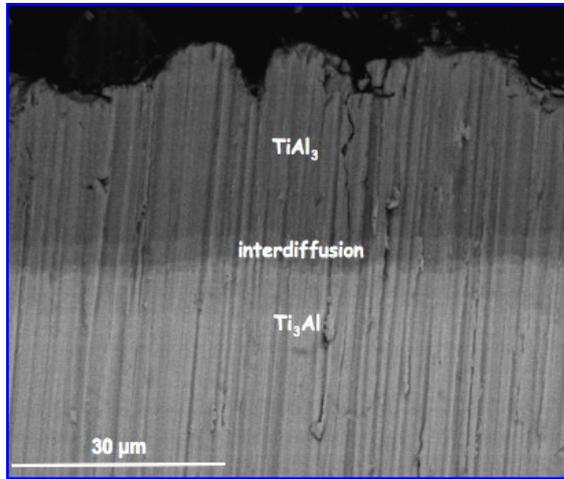
La section transversale des échantillons oxydés 24 h à 700°C ne montre pas de couche d'oxyde en extrême surface. Mais on voit qu'une sous-couche d'environ 20 μm de TiAl_3 est encore présente. Celle-ci surmonte une zone d'interdiffusion d'environ 4 μm d'épaisseur, qui surmonte elle-même une sous-couche de 60 μm de Ti_3Al (Figure V.8.a). Si l'aspect de la surface oxydée est identique à celle observée après oxydation sous air sec, l'organisation des sous-couches est différente. Sous air sec, on voit toutes les sous-couches des différents composés intermétalliques formées lors de l'aluminisation. Sous air enrichi en vapeur d'eau, les phases TiAl_2 et TiAl ont disparu au profit de la croissance de la sous-couche de TiAl_3 et de la sous-couche de Ti_3Al . Il semble que le processus d'interdiffusion de l'aluminium est favorisé par la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante.

A 800°C, la couche d'alumine attendue n'est pas observée, il n'en subsiste que quelques morceaux arrachés, de moins de 1 μm d'épaisseur. Encore une fois, ceci est certainement lié à la préparation métallographique et à la fragilité de la couche d'oxyde. Le revêtement résiduel sous-jacent est formé par une sous-couche de TiAl_3 (22 μm) surmontant dans l'ordre une sous-couche de TiAl_2 (10 μm), une sous-couche de TiAl (environ 5 μm) et une sous-couche de Ti_3Al (5 μm) (Figure V.7.b). L'organisation des différentes sous-couches d'aluminiures est identique à celle que l'on observe sous air sec excepté que la sous-couche externe de TiAl_3 est encore présente avec l'air humide.

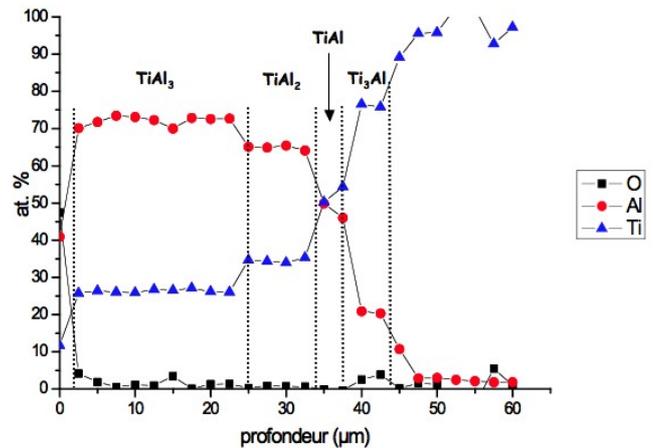
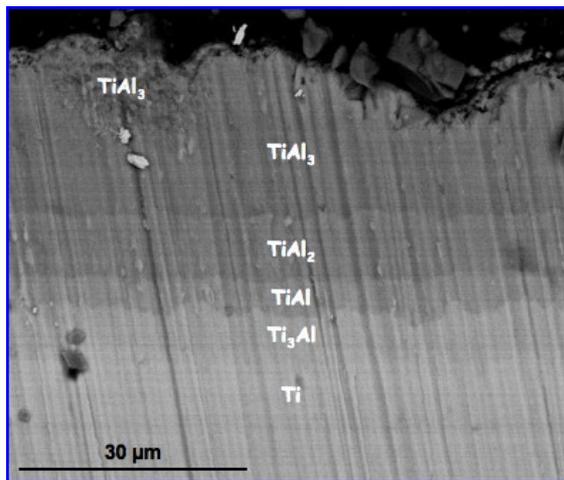
A 900°C, une couche d'oxyde est observée aux contours très accidentés, qui mesure environ 10 μm d'épaisseur et est principalement composée d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cependant cette couche d'oxyde ne forme pas de couche compacte. Elle présente de nombreux pores et quelques amas de rutile sont décelés au sein de celle-ci. Le revêtement résiduel s'organise avec une sous-couche externe de TiAl_3 d'épaisseur variable (de 5 μm à 15 μm). Elle surmonte dans l'ordre une sous-couche de TiAl_2 (12 μm), une sous-couche de TiAl (5 μm) puis une sous-couche de Ti_3Al (10 μm) (Figure V.7.c).

A cette température, nous observons une influence importante de la présence de vapeur d'eau dans le gaz oxydant. En effet, il se forme sous air sec une couche compacte et protectrice d'alumine d'environ 2 μm d'épaisseur tandis qu'en présence de vapeur d'eau, la couche d'alumine est d'épaisseur irrégulière, poreuse et elle contient du rutile dispersé dans

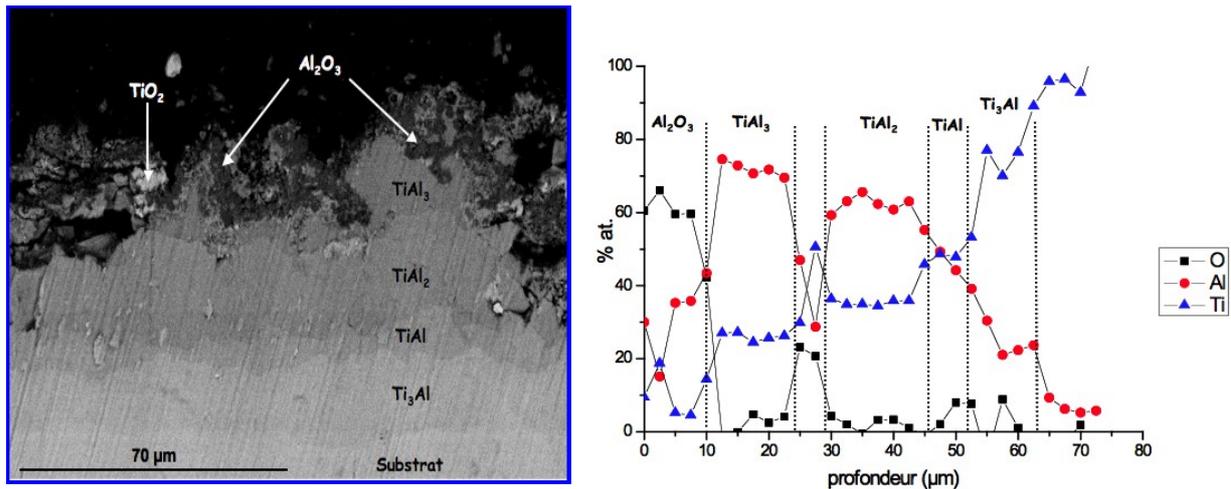
l'épaisseur. De plus la sous-couche de $TiAl_3$ résiduelle est plus épaisse dans l'air sec ($25\ \mu m$) que dans l'air "humide". La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère agressive est un facteur néfaste aux propriétés protectrices potentielles de l'aluminiure $TiAl_3$.



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure V.8 : Coupes transversale du titane revêtu TiAl₃ oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5 % vol. H₂O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

En résumé...

L'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau des revêtements de TiAl, TiAl₂ et TiAl₃ sur le titane pur pendant 24 h a permis la mise en évidence des points suivants :

- Le titane revêtu TiAl oxydé à 700°C, 800°C et 900°C présente globalement les mêmes produits de corrosion que sous air sec. Tout l'aluminium du revêtement de départ est oxydé en alumine dispersée dans la couche d'oxyde, majoritairement composée de rutile, excepté à 700°C où il persiste un peu d'aluminiure. La dégradation la plus sévère est observée à 800°C et 900°C avec le détachement de la couche d'oxyde du substrat métallique. Quelle que soit la température, il ne se forme pas de couche protectrice d'alumine; le revêtement de TiAl ne peut pas constituer un revêtement protecteur dans une atmosphère oxydante contenant de la vapeur d'eau.

- Le titane revêtu TiAl₂ se comporte différemment vis-à-vis de l'oxydation sous air enrichi ou en présence de vapeur d'eau. Globalement, l'interdiffusion de l'aluminium dans le substrat apparaît plus importante en atmosphère humide. L'effet le plus marquant de la vapeur d'eau est observé à 800°C.

En effet, la couche d'oxyde formée dans ce cas a des contours irréguliers et elle affecte une profondeur plus importante que sous air sec. Comme précédemment, le revêtement TiAl_2 ne peut pas être retenu pour protéger le titane de l'oxydation à haute température en présence de vapeur d'eau.

- Bien qu'à 700°C et 800°C , la phase intermétallique TiAl_3 soit encore présente après le traitement d'oxydation, l'interdiffusion de l'aluminium est favorisée par la présence de la vapeur d'eau. Ceci empêche la formation d'une couche compacte et protectrice d'alumine, au contraire de ce qui était observé dans l'air sec. La présence de la vapeur d'eau est néfaste au comportement protecteur potentiel des revêtements d'aluminiures de titane.

- Il est connu que la présence de vapeur d'eau augmente la cinétique d'oxydation. Elle augmente également le nombre de défauts cristallographiques au sein des couches d'oxyde. Celles-ci présentent d'avantage de pores et la diffusion des espèces oxydantes (O^{2-} et OH^- entre autres) au sein de ces couches est accélérée. Ceci a pour effet de diminuer l'espérance de vie du revêtement par rapport à l'oxydation sous air sec.

II. Oxydations sous air enrichi en vapeur d'eau entre 700°C et 900°C des alliages TA6V revêtus

Une étude similaire à la précédente a été effectuée sur l'alliage TA6V revêtu des différents aluminures de titane, et dans les mêmes conditions (24 h).

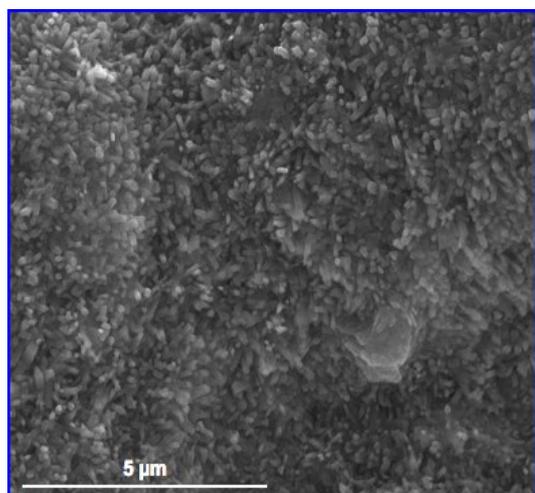
II.1. Revêtement de TiAl

L'alliage TA6V revêtu TiAl oxydé à 700°C dans le mélange air/12,5% H₂O présente une surface entièrement couverte de fins petits bâtonnets enchevêtrés (Figure V.9.a). L'oxyde superficiel est composé d'un mélange de rutile et d'alumine.

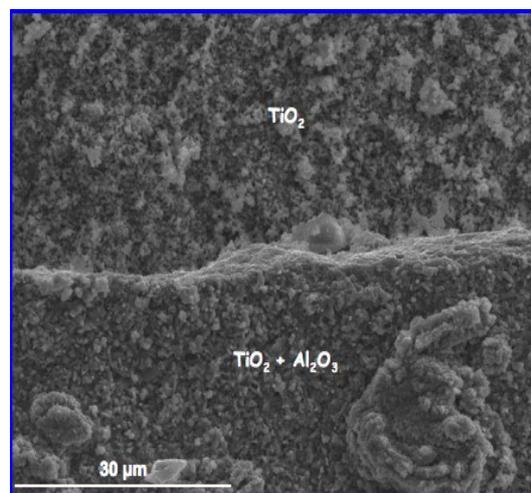
A 800°C, la surface est recouverte d'un mélange de rutile et d'alumine. Un décollement partiel de la couche superficielle montre une couche de rutile sous-jacent à la surface (Figure V.9.b). L'analyse par DRX en incidence rasante confirme que la couche d'oxyde formée en surface est principalement composée par TiO₂ rutile et l'alumine α -Al₂O₃ (Figure V.10.a).

A 900°C, la surface est recouverte d'un enchevêtrement de bâtonnets d'oxyde de tailles différentes (Figure V.9.c). Ils apparaissent moins associés entre eux qu'à 700°C. Ils sont majoritairement composés de rutile. L'analyse DRX en incidence rasante montre que la surface est composée de rutile, mais de l'alumine α -Al₂O₃ est aussi détectée, comme à 800°C (Figure V.9.b).

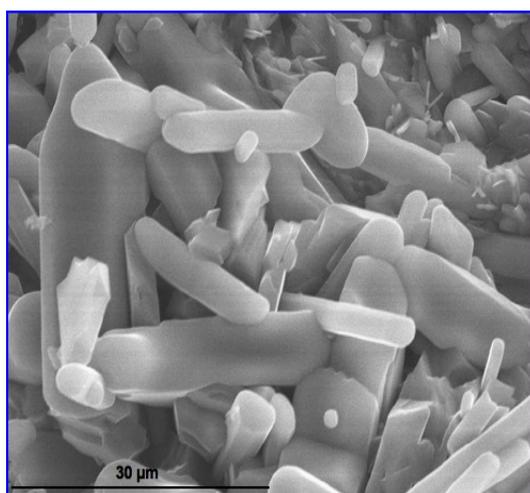
La morphologie de surface de l'alliage TA6V revêtu de TiAl et oxydé sous air enrichi en vapeur d'eau est assez peu différente de celle observée sous air sec. La nature de l'oxyde formé en surface est aussi similaire dans les deux types d'atmosphère.



(a) – 700°C

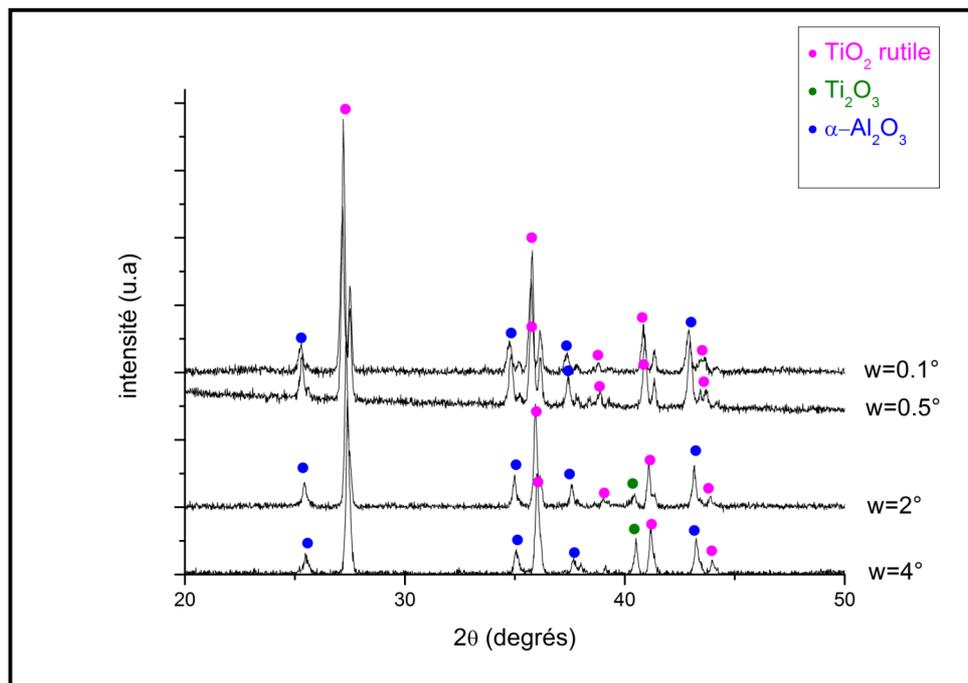


(b) – 800°C

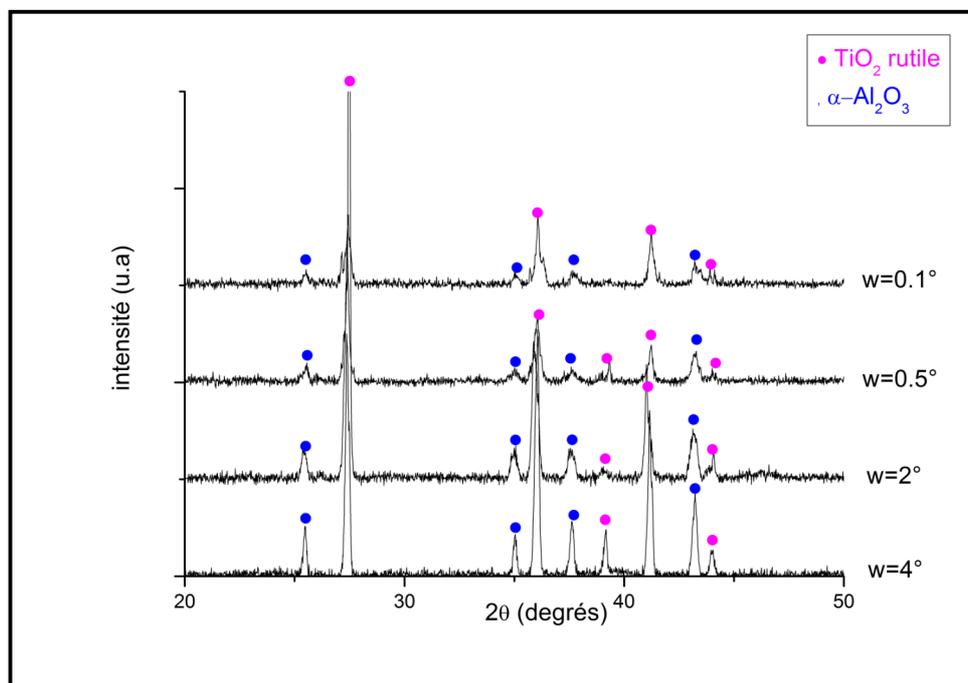


(c) – 900°C

Figure V.9 : Images MEB de la surface de TA6V revêtu TiAl oxydés 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H_2O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)



(a) – 800°C



(b) – 900°C

Figure V.10 : Diffractogrammes de la surface de TA6V revêtu TiAl oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H₂O à 800°C (a) et 900°C (b)

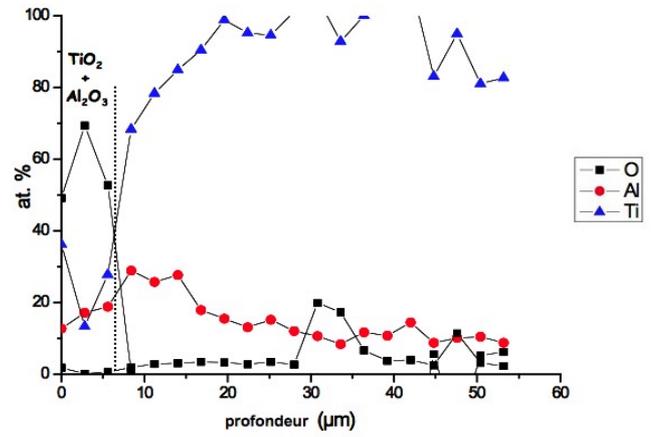
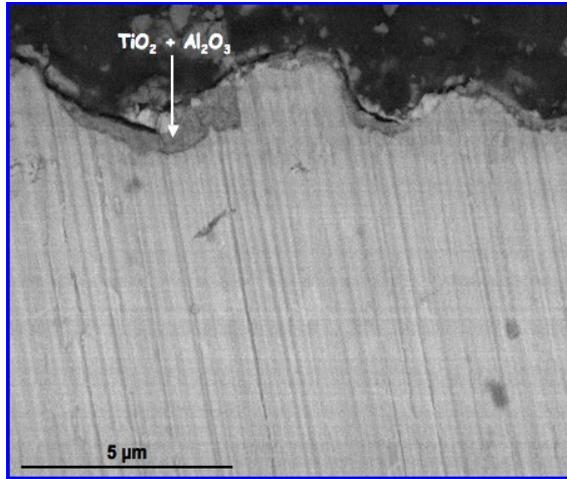
L'observation de la section transversale des échantillons oxydés à 700°C montre une couche d'oxyde compacte et couvrante, qui n'est pas d'épaisseur constante sur tout l'échantillon. Elle mesure de 1 à 2 μm et présente des zones plus épaisses (jusqu'à 5 μm) localement. Elle est composée de rutile et d'aluminium présent sous forme d'alumine dispersée au sein du rutile. Une zone d'interdiffusion de 5 μm contenant la phase Ti_3Al est observée sous la couche d'oxyde (Figure V.11.a). Contrairement aux constatations réalisées sous air sec, où une sous-couche de TiAl persistait sous une couche d'oxyde, le revêtement TiAl a totalement disparu sous air humide. Encore une fois, l'interdiffusion de l'aluminium est favorisée par la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante.

A 800°C, la couche d'oxyde formée est assez épaisse (environ 20 μm) et très poreuse. Elle est composée d'un mélange de rutile et d'alumine proche de la surface. En dessous on voit une zone plus épaisse de rutile qui surmonte une zone très enrichie en alumine, mais qui ne forme pas une couche compacte. On retrouve sous cette zone riche en alumine, à nouveau une zone de rutile d'environ 10 μm d'épaisseur. A l'interface oxyde/métal, on observe une forte porosité qui conduit à un décollement partiel de la couche d'oxyde après le test de 24 h. Aucun résidu du revêtement initial de TiAl n'est observé. Il a été consommé pour former l'alumine dispersée au sein de la couche d'oxyde (Figure V. 11.b).

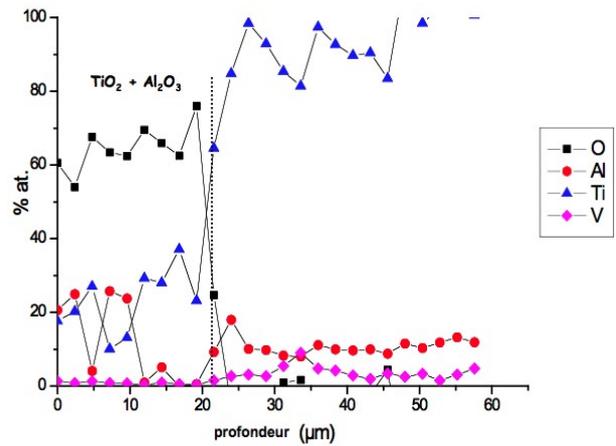
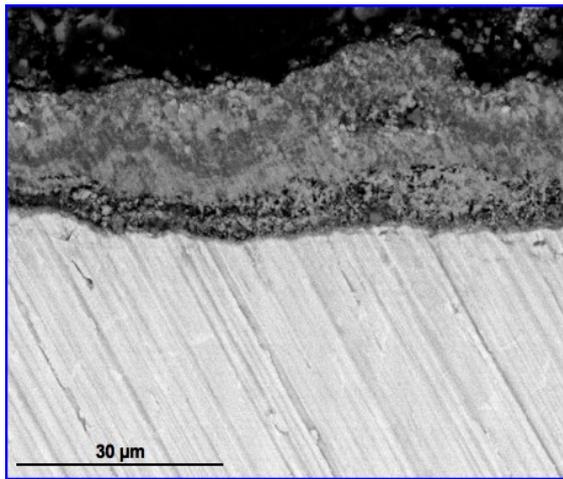
Comme sous air sec, la couche formée sous air enrichi en vapeur d'eau est poreuse, mais plus épaisse avec une organisation différente. Sous air sec, un empilement de feuillets de rutile est observé au niveau de l'interface oxyde/métal qui n'existe pas sous air enrichi en vapeur d'eau. Dans les deux cas, un décollement partiel de la couche au niveau du substrat après 24 h d'oxydation confirme l'absence de potentiel protecteur de ce revêtement.

A 900°C, une couche de rutile de 260 μm s'est formée sous air enrichi en vapeur d'eau. Elle est organisée en deux parties. Une première partie de 125 μm de rutile compacte avec de l'alumine dispersée sur 50 μm de profondeur. La seconde partie est toujours composée de rutile avec de l'alumine sous forme dispersée ; elle est adhérente au niveau de l'interface oxyde/métal après 24 h de test (Figure V.11.c). Le revêtement intermétallique initial a entièrement été consommé et le substrat TA6V se trouve en contact direct avec la couche d'oxyde.

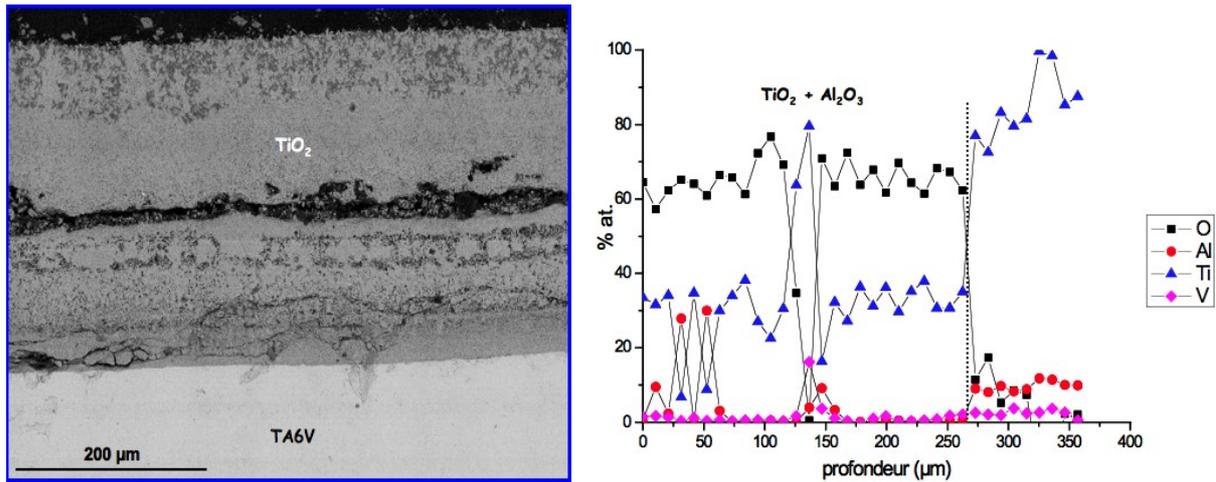
L'organisation de la couche d'oxyde est similaire à celle observée sous air sec et dans les deux cas, le revêtement d'aluminium initial a été consommé après 24 h de test.



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

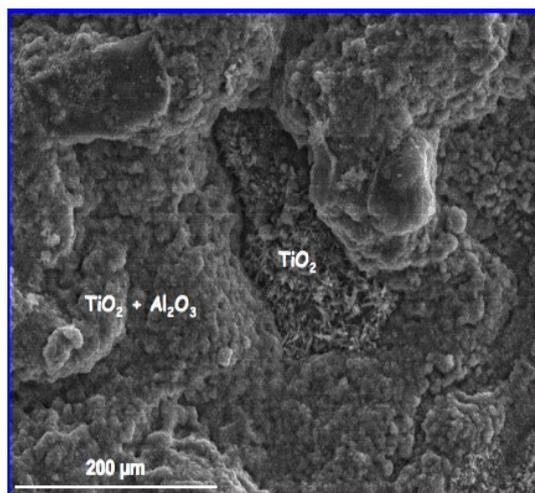
Figure V.11 : Coupes transversales de TA6V revêtu TiAl oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5 % vol. H₂O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

II.2. Revêtement de TiAl₃

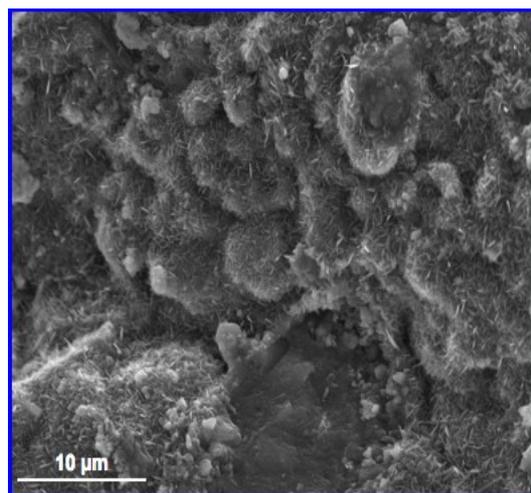
Le TA6V revêtu de TiAl₃ oxydé à 700°C présente une surface convoluée composée d'un mélange de rutile et d'alumine d'où il émerge parfois des bâtonnets de rutile (Figure V.12.a).

A 800°C, la surface est uniformément recouverte de plaquettes d'alumine (Figure V.12.b). La taille des plaquettes est plus faible que celle observée à 800°C sous air sec. Des zones sont également observées ressemblant plus à des grains d'alumine.

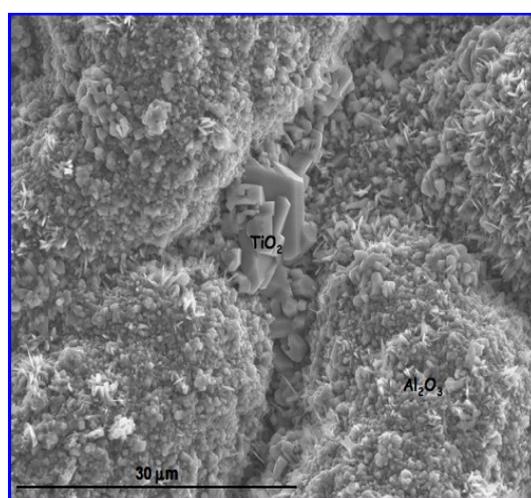
La surface oxydée à 900°C présente les mêmes caractéristiques morphologiques que sous air sec. On retrouve une surface convoluée recouverte de petits cristaux de rutile et quelques zones formées de plaquettes d'alumine. L'émergence de plus gros cristaux de rutile est aussi observée entre les convolutions (Figure V.12.c). L'analyse DRX en incidence rasante détecte également la présence d'alumine de transition γ -Al₂O₃ ainsi que du Ti₂O₃ et la phase intermétallique TiAl₃ en plus du rutile et de l'alumine α -Al₂O₃ (Figure V.13).



(a) – 700°C



(b) – 800°C



(c) – 900°C

Figure V.12 : Images MEB de la surface de TA6V revêtu $TiAl_3$ oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H_2O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

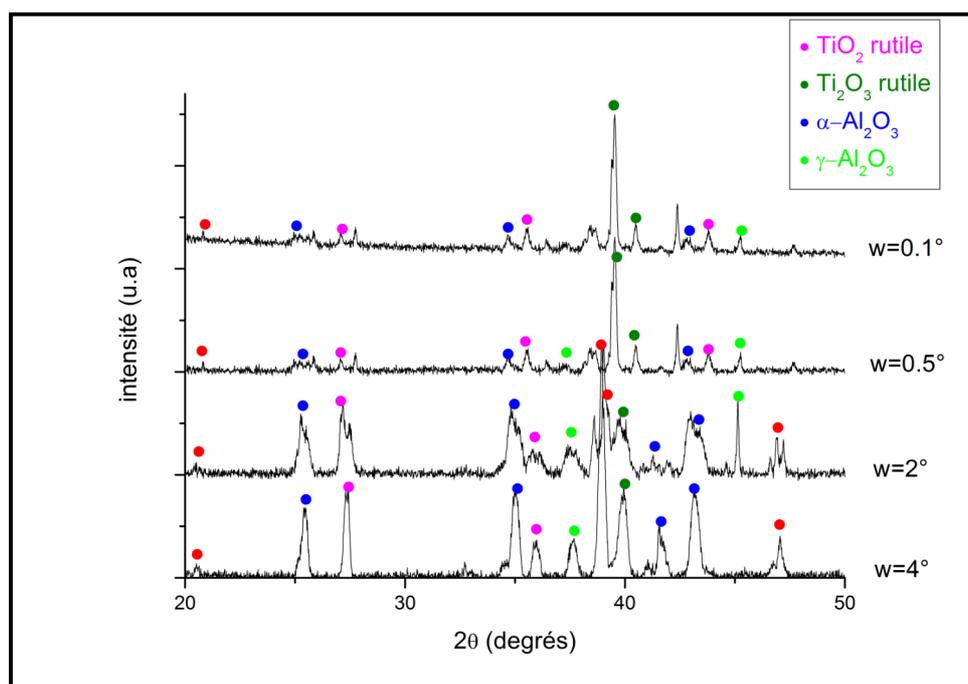


Figure V.13 : Diffractogramme de la surface de TA6V revêtu TiAl_3 oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5% vol. H_2O à 900°C

L'observation de la section transversale des échantillons oxydés permet de suivre l'évolution du revêtement de TiAl_3 et l'épaisseur des couches et sous-couches après 24 h de test.

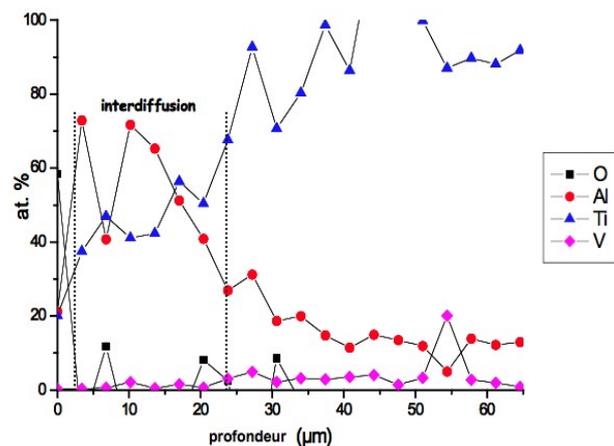
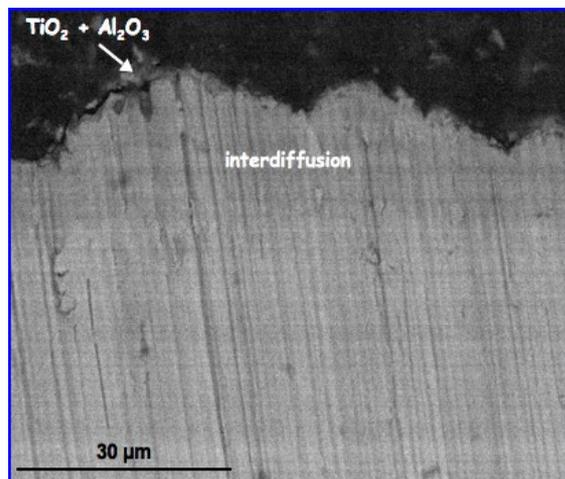
A 700°C , la couche duplexe de rutile et d'alumine formée en extrême surface est peu visible car elle mesure de 1 à 2 μm d'épaisseur. Sous cette couche d'oxyde, se trouve une zone d'interdiffusion d'environ 25 μm constituée des phases TiAl et Ti_3Al (Figure V.14 a). Le revêtement initial de TiAl_3 (3 μm) et les sous-couches de TiAl_2 et TiAl sous-jacentes ont disparu. L'interdiffusion de l'aluminium qui se produit pendant le test d'oxydation est caractérisée par l'apparition de la phase Ti_3Al . Il en résulte l'apparition d'une zone d'interdiffusion d'épaisseur plus conséquente (25 μm) que l'épaisseur totale du revêtement initial (10 μm).

Sous air sec au contraire, la sous-couche formée par la phase TiAl_3 s'est épaissie pour constituer encore un important réservoir d'aluminium. Encore une fois, la présence de vapeur d'eau est néfaste aux qualités protectrices de TiAl_3 à 700°C .

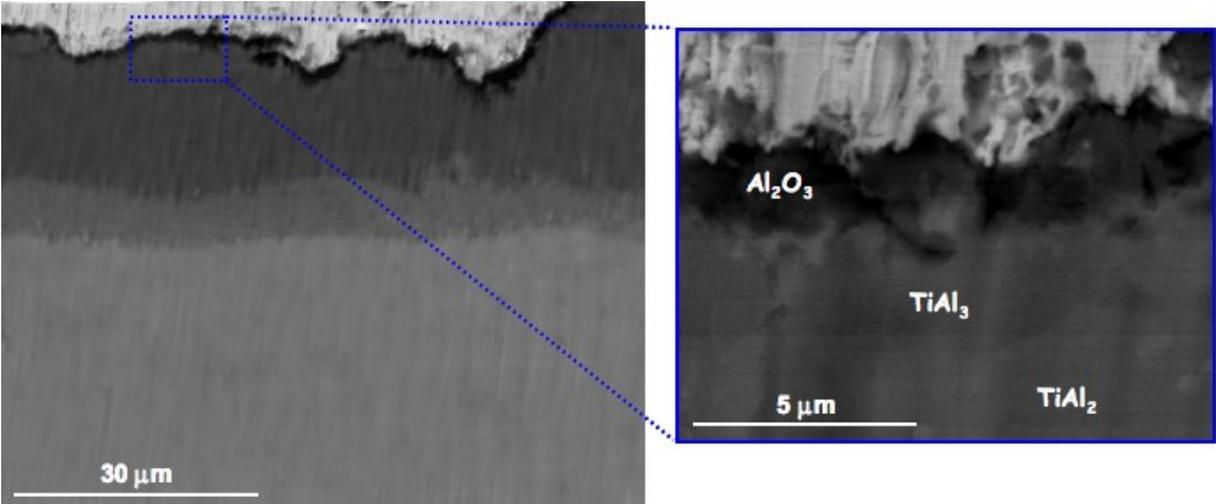
Le revêtement de $TiAl_3$ oxydé 24 h à $800^\circ C$ est constitué d'une couche compacte et protectrice d'alumine de 2 – 3 μm . On observe dessous, une sous-couche de $TiAl_2$ (environ 20 μm) qui surmonte une sous-couche de $TiAl$ (environ 10 μm) puis une sous-couche de Ti_3Al (environ 10 μm) (Figure V.14.b). La sous-couche initiale de $TiAl_3$ a disparu après le test de 24 h. Une partie de l'aluminium a été consommée pour former la couche compacte d'alumine en surface. Le reste de l'aluminium a rétro-diffusé vers le substrat en faveur de la sous-couche de $TiAl_2$ et pour former celle de Ti_3Al .

Sous air sec à $800^\circ C$, une couche d'alumine d'épaisseur plus faible et une sous-couche de $TiAl_3$ plus épaisse que la sous-couche initiale, avait été observée après l'oxydation.

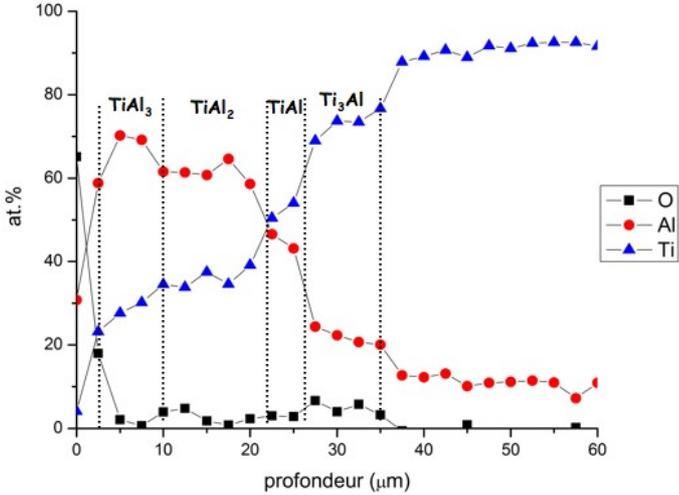
A $900^\circ C$, la couche d'oxyde formée mesure environ 5 μm . Elle couvre toute la surface et est compacte. Elle est composée d'alumine. Toutefois on peut observer localement des nodules de rutile. L'organisation du revêtement résiduel est la suivante : une sous-couche de $TiAl_3$ de 15 μm d'épaisseur qui surmonte une sous-couche de $TiAl_2$ (10 μm) puis une sous-couche de $TiAl$ (environ 5 μm) et enfin une sous-couche de Ti_3Al (environ 5 μm) (Figure V.14.c).



(a) – $700^\circ C$



(b) – 800°C



(b) – 800°C

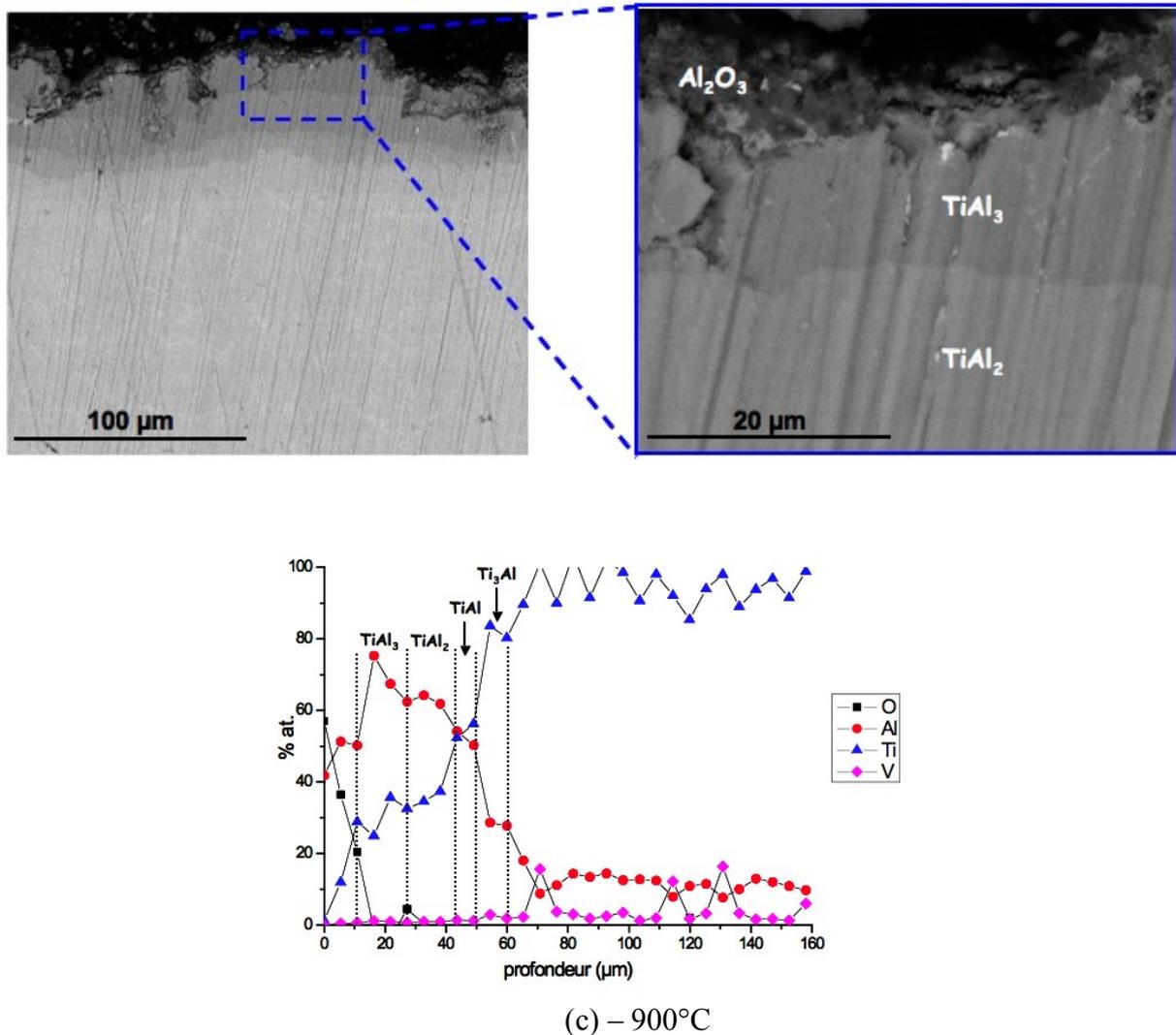


Figure V.14 : Coupes transversales de TA6V revêtu $TiAl_3$ oxydé 24 h sous air enrichi à 12,5 % vol. H_2O à 700°C (a), 800°C (b) et 900°C (c)

En résumé...

L'étude de l'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau de l'alliage TA6V revêtu $TiAl$ et $TiAl_3$ sur l'alliage TA6V pendant 24 h a permis la mise en évidence des points suivants :

- Pour TA6V revêtu $TiAl$, les produits de corrosion sont globalement les mêmes que sous air sec. Une grande partie de l'aluminium du revêtement de départ forme de l'alumine dispersée dans la couche d'oxyde majoritairement composée de rutile. A 800°C et 900°C la couche d'oxyde est partiellement ou complètement décollée du

substrat métallique. Il n'apparaît pas de couche protectrice d'alumine. Le revêtement TiAl ne présente pas de caractère protecteur à haute température sous air enrichi en vapeur d'eau.

- Pour TA6V revêtu TiAl₃, la sous-couche initiale de composé intermétallique a totalement disparu après le traitement d'oxydation à 700°C et 800°C. L'interdiffusion de l'aluminium est favorisée par la vapeur d'eau. A 800°C il se forme une couche compacte et protectrice d'alumine. Une couche d'alumine est également formée à 900°C.

De façon générale, la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante est néfaste aux qualités de protection du revêtement vis-à-vis de l'oxydation.

Chapitre VI.

**Sulfuration isotherme du titane revêtu TiAl_x
($x=1, 2, 3$) par la vapeur de soufre**

Afin de tester le rôle éventuel du soufre contenu dans l'environnement gazeux, des expériences ont été réalisées avec de la vapeur de soufre. Les résultats de cette étude sont décrits dans ce chapitre.

Le soufre est une espèce plus corrosive que l'oxygène et il est contenu dans les gaz rejetés lors de la combustion d'hydrocarbures. Or les revêtements testés sont destinés à des applications à haute température, en particulier sur les pales de turbine des moteurs en aéronautique. Pour cette étude, nous avons mis en œuvre l'appareillage expérimental permettant le suivi thermogravimétrique des échantillons revêtus d'intermétalliques sous une atmosphère contrôlée de soufre qui a été décrit dans le chapitre II.III.3.

Malgré de grandes précautions, l'étude de la sulfuration des revêtements d'aluminium de titane a posé un problème car le titane comme l'aluminium ont une grande affinité pour l'oxygène. La pression partielle d'oxygène résiduelle dans le montage qui ne peut pas être quantifiée, suffit pour l'oxydation de ces deux éléments. De plus, le dispositif ne permet pas de réaliser des expériences suffisamment longues pour que le soufre diffuse à travers l'oxyde et produise des composés soufrés. On retrouve donc quasiment les mêmes produits de corrosion sur le titane revêtu et le TA6V revêtu d'aluminium, que lors de l'étude de l'oxydation sous air de laboratoire exposée plus tôt. Ce montage thermogravimétrique expérimental convient mieux pour l'étude de composé ferreux (aciers inoxydables par exemple), moins sensible à l'oxygène que le titane ou l'aluminium. Nous avons donc réalisé un dispositif permettant de mener des études de vieillissement de longue durée en conditions statiques, dans une atmosphère de vapeur de soufre. Son principe est décrit dans le chapitre II. III.4.

I. Caractérisations des produits de corrosion d'échantillons sous vapeur de soufre en conditions statiques

Nous avons choisi de fixer la pression partielle de vapeur de soufre à 883 Pa correspondant à une température du bain de soufre du générateur de vapeur d'environ 300°C. La sulfuration des métaux (Mn et acier) évoqués précédemment a permis de vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage. Nous avons réalisé une expérience de sulfuration du titane

pur non revêtu, pendant 200 h à 900°C sous 883 Pa de vapeur de soufre pour vérifier que le soufre avait un effet à plus long terme que lors du test réalisé dans le montage thermogravimétrique.

Malheureusement constaté, le rutile TiO_2 était encore le produit de corrosion majoritaire après 200 h de vieillissement ; ceci est probablement lié à un taux de fuite de l'enceinte encore trop important, qui autorise l'accès de l'oxygène dans le système en quantité suffisante pour que le rutile puisse se former.

On voit sur la section transversale du titane non revêtu et "sulfuré" 200 h à 900°C sous 883 Pa de soufre (Figure VI.1) une couche compacte de rutile d'environ 12 – 13 μm d'épaisseur et une fine sous-couche compacte de sulfure de titane à l'interface oxyde/métal. Si la couche d'oxyde s'est formée au début de la réaction et a grossi pendant la durée de celle-ci, on doit considérer que le soufre a diffusé à travers la couche d'oxyde pour former le sulfure de titane à l'interface oxyde/substrat. La sous-couche de sulfure est parfaitement adhérente au métal.

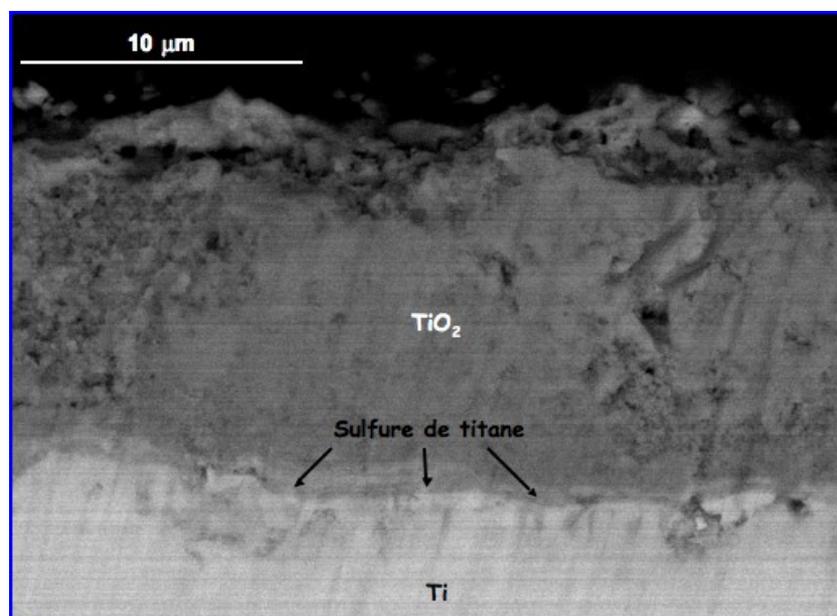


Figure VI.1 : Coupe transversale d'un échantillon de titane non revêtu sulfuré sous 883 Pa de pression de vapeur de soufre après 200 h à 900°C

Malgré les inconvénients que nous venons de décrire, et après l'examen des résultats obtenus sur le comportement des revêtements d'aluminiure de titane dans l'air sec et/ou

humide, nous avons tout de même envisagé l'étude du titane pur revêtu $TiAl$ et $TiAl_3$ sous cette atmosphère. Un essai de 1000 h à $700^\circ C$ sous 883 Pa de vapeur de soufre a été réalisé, puis les échantillons ont été préparés pour l'observation de leur section transversale.

I.1. Titane revêtu $TiAl$

L'observation du revêtement $TiAl$ sulfuré 1000 h à $700^\circ C$ sous 883 Pa de vapeur de soufre révèle une surface composée d'un mélange d'alumine et de rutile sous la forme de petites cristallites et d'îlots de gros cristaux (Figure VI.2).

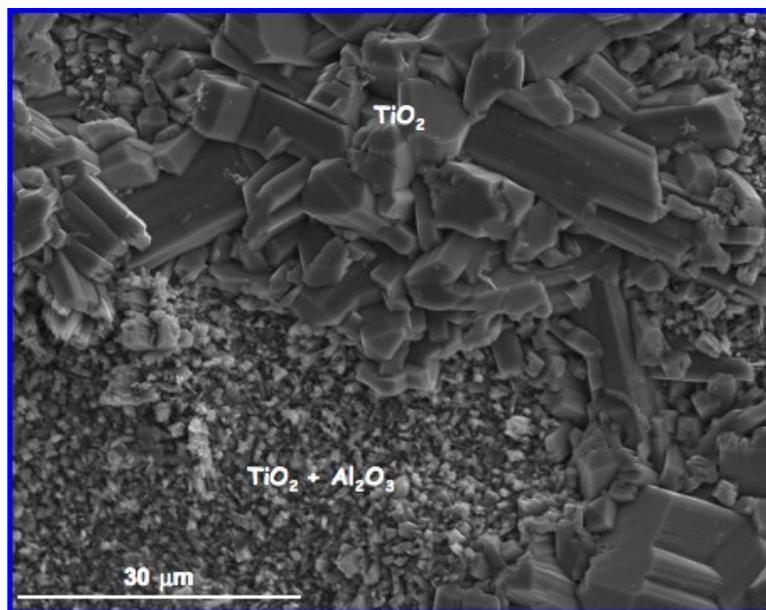


Figure VI.2 : Surface d'un échantillon de titane revêtu $TiAl$ et sulfuré sous 883 Pa de pression de vapeur de soufre pendant 1000 h à $700^\circ C$

L'observation de la section transversale montre une couche épaisse de rutile de $60\ \mu m$ environ d'épaisseur, qui comporte des zones de porosité. Des zones enrichies en alumine sont observées entre $10\ \mu m$ et $20\ \mu m$ de profondeur, mais il n'apparaît jamais une couche homogène d'alumine. Sous cette couche de rutile, on voit une sous-couche de sulfure de titane d'environ $5\ \mu m$ d'épaisseur. Son analyse EDX n'a pas permis de préciser la stœchiométrie du sulfure. La sous-couche de sulfure est parfaitement adhérente au substrat de titane sous-jacent (Figure VI.3).

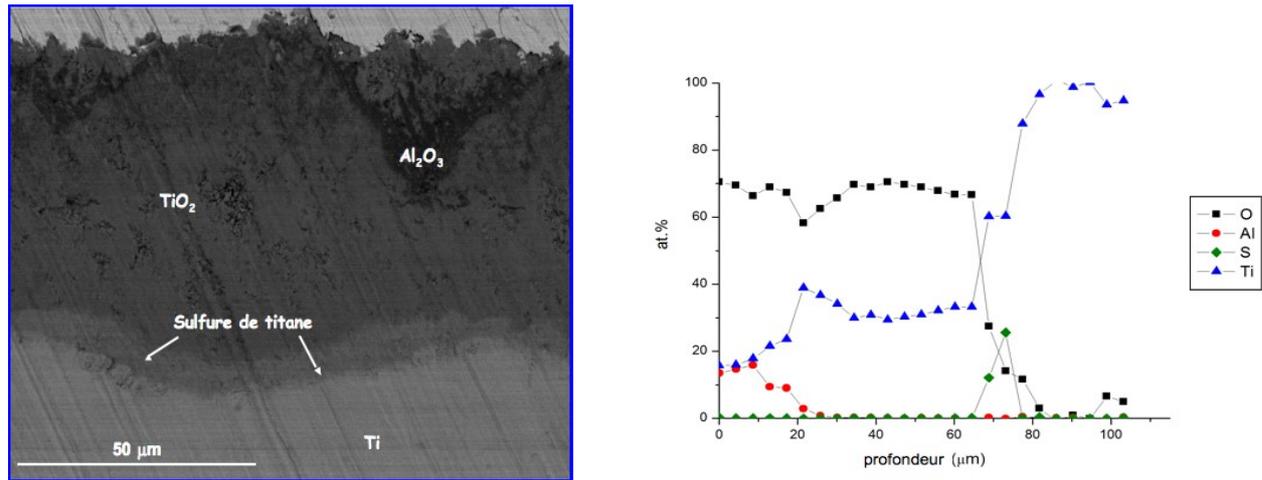


Figure VI.3 : Coupe transversale d'un échantillon de titane revêtu $TiAl$ et sulfuré sous 883 Pa de pression de vapeur de soufre pendant 1000 h à $700^\circ C$

Une cartographie X (Figure VI.4) montre la répartition des éléments formant la couche de corrosion. On voit que le soufre est localisé au sein de la sous-couche de sulfure détectée par EDX. Quelques rares îlots de soufre apparaissent toujours localement dans le substrat de titane, ce qui indique que du soufre a été transporté jusque là malgré la présence de la couche d'oxyde. On observe que l'aluminium est resté à la surface de la couche. L'oxygène est présent dans toute la couche d'oxyde, qui forme du rutile et de l'alumine.

Le revêtement initial n'existe plus après ce test. Il est complètement inefficace pour constituer une barrière de diffusion au soufre comme il l'était pour l'oxygène.

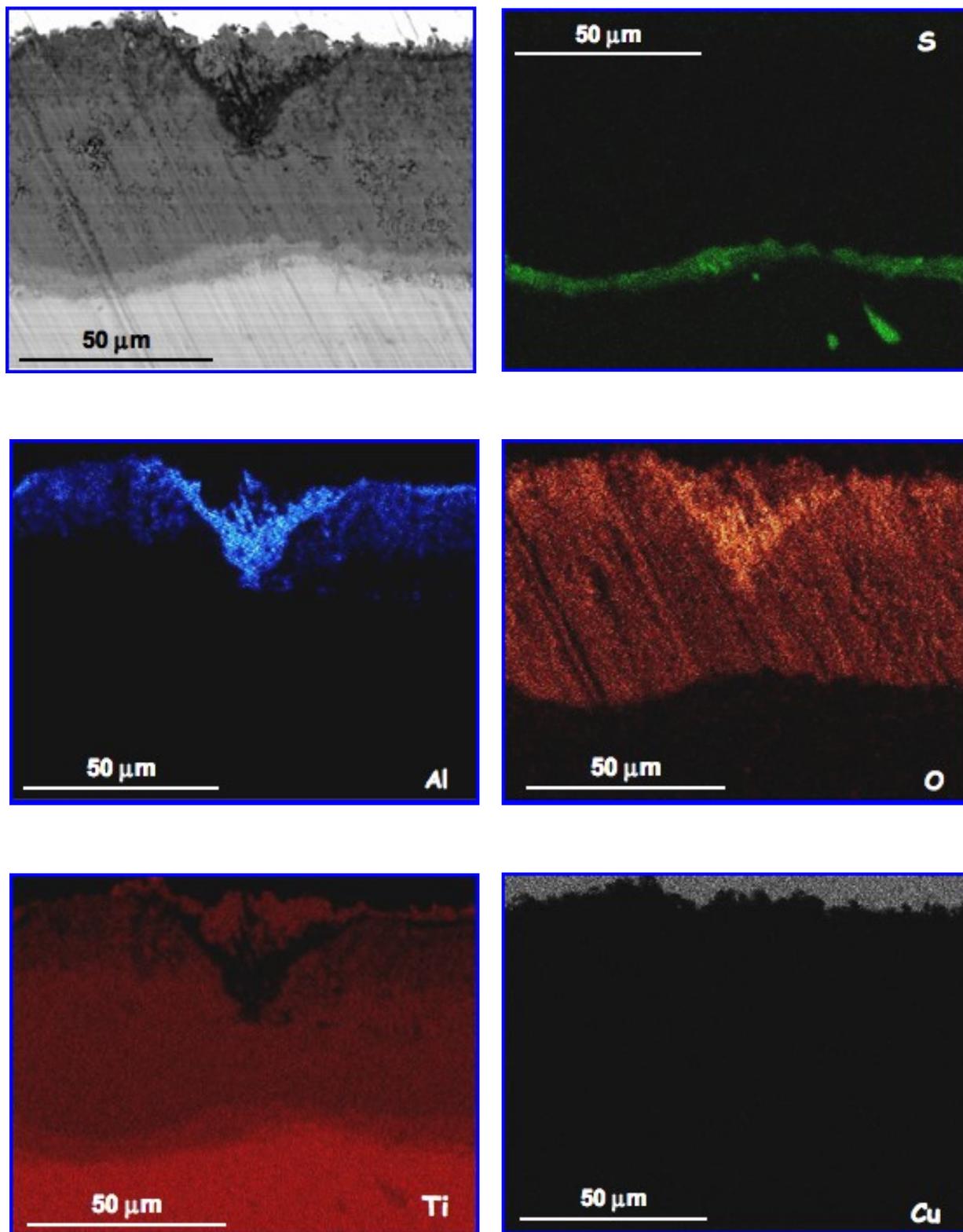


Figure VI.4 : Cartographie X des éléments de la coupe transverse d'un échantillon de titane revêtu TiAl et sulfuré sous 883 Pa de pression de vapeur de soufre pendant 1000 h à 700°C

I.2. Titane revêtu $TiAl_3$

Le titane revêtu $TiAl_3$ obtenu sur le titane a été soumis au même traitement. Après 1000 h à 700°C sous 883 Pa de pression de vapeur de soufre, la surface est convoluée et entièrement recouverte d'alumine. On observe aussi quelques whiskers de cet oxyde par endroits (Figure VI.6). Contrairement au revêtement de $TiAl$ "sulfuré" pour lequel on observait du rutile en surface, le revêtement initial de $TiAl_3$ de 25 μm d'épaisseur a conduit uniquement à la formation superficielle d'alumine.

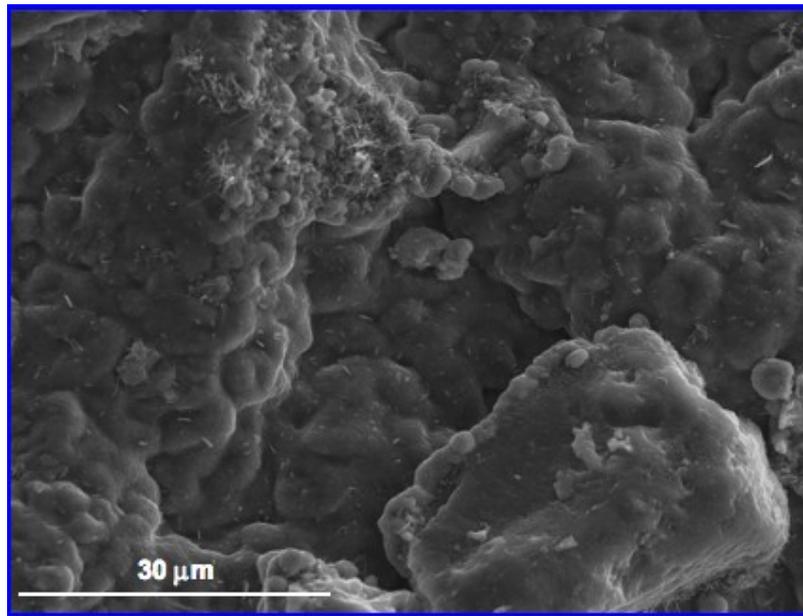


Figure VI.6 : Surface d'un échantillon de titane revêtu $TiAl_3$ et sulfuré sous 883 Pa de pression de vapeur de soufre pendant 1000 h à 700°C

L'observation de la section transversale montre effectivement la formation d'une couche superficielle compacte et entièrement couvrante d'alumine qui mesure environ 2 μm d'épaisseur. On trouve au dessous de la couche d'oxyde une sous-couche d'aluminiure $TiAl_2$ de 15 μm qui surmonte une sous-couche de $TiAl$ (5 μm) puis une sous-couche de Ti_3Al (10 μm) (Figure VI.7). Le revêtement de $TiAl_3$ initial a évolué au cours du traitement thermique par l'interdiffusion de l'aluminium. On ne voit plus de trace de la sous-couche initiale de $TiAl_3$.

Enfin, aucune trace de soufre n'est décelée dans l'échantillon. La couche d'alumine formée au début du test fait office de barrière de diffusion au soufre. Celui-ci ne diffuse à

travers la couche d'oxyde en quantité suffisante pour former du sulfure de titane comme, dans le cas, de la sulfuration du revêtement de TiAl.

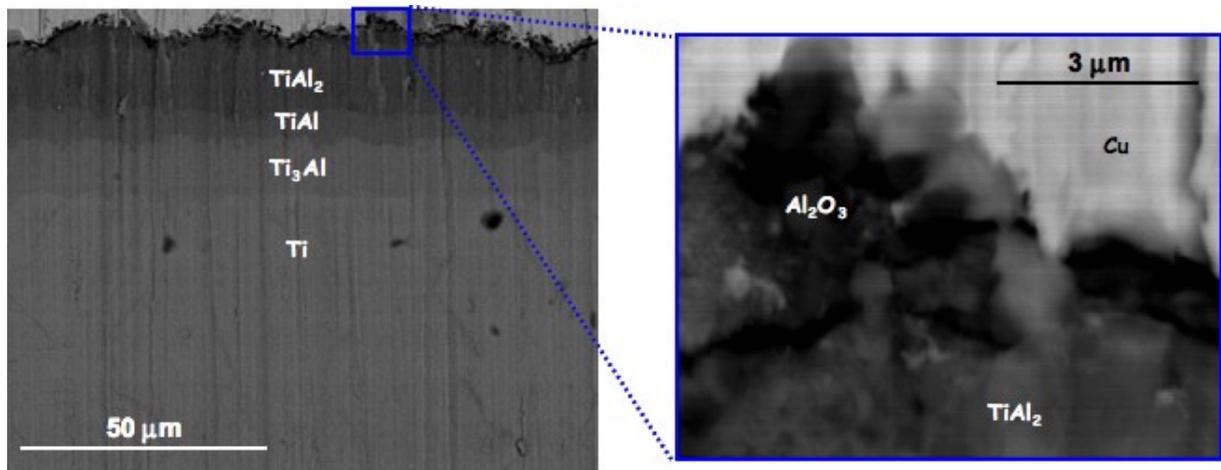


Figure VI.7 : Coupe transverse d'un échantillon de titane revêtu $TiAl_3$ et sulfuré sous 883 Pa de pression de vapeur de soufre pendant 1000 h à $700^\circ C$

En résumé...

La corrosion en présence de vapeur de soufre (883 Pa) et de traces d'air des revêtements de TiAl et $TiAl_3$ sur le titane pur pendant 1000 h à $700^\circ C$ a permis la mise en évidence des points suivants :

- Le revêtement de TiAl testé à $700^\circ C$ présente, comme sous air sec sous la pression atmosphérique, une épaisse couche compacte de rutile ($60 \mu m$). L'aluminium du revêtement initial produit de l'alumine dispersée dans la couche de rutile, vers la surface et il ne reste plus d'aluminiure. Une couche de sulfure de titane s'est formée entre le substrat et la couche de rutile. L'absence de formation d'une couche protectrice d'alumine ne confère pas au revêtement de TiAl de propriété protectrice vis-à-vis du soufre. La dégradation du matériau reste très importante. Cependant, on n'observe pas de décollement de la couche d'oxyde, comme cela est le cas sous air sec ou même sous air enrichi en vapeur d'eau pour des durées de traitement beaucoup plus courtes. La couche de sulfure offre une meilleure adhérence de la couche de corrosion sur le substrat.

- Le revêtement de $TiAl_3$ était déjà le plus intéressant pour s'opposer à la dégradation du titane sous air sec et humide. Il confirme son intérêt si l'atmosphère oxydante contient aussi de la vapeur de soufre. Il se forme la même couche protectrice d'alumine que sous air sec qui forme une barrière à la diffusion efficace pour le soufre. Aucun sulfure n'est observé avec ce type de revêtement sous vapeur de soufre S_2 . Mais le revêtement d'aluminium a évolué, avec la disparition de la phase $TiAl_3$ et l'augmentation de l'épaisseur des autres sous-couches du revêtement initial. On ne connaît pas cependant la durée de l'efficacité de ce revêtement dans ces conditions, au-delà du test de 1000 h.

Chapitre VII.

Voie d'amélioration des revêtements

Les résultats décrits dans les chapitres précédents suggèrent quelques pistes pour améliorer la qualité des revêtements, que nous énumérerons ci-dessous.

- 1) Modifier les paramètres expérimentaux du processus de cémentation (durée, température, composition du ciment...)
- 2) Modifier les éléments à déposer
- 3) Effectuer des traitements thermiques préalablement à la mise en service

Nous avons pu réaliser quelques essais préalables pour tester l'efficacité de celles-ci. Le revêtement de $TiAl_3$ apparaissant le plus prometteur, nous avons recherché une composition du ciment favorisant la formation de cette phase dans la partie externe du revêtement. Nous avons conduit des essais d'aluminisation sur le titane pendant des durées plus longues, à la même température de $1000^\circ C$. Nous avons également tenté quelques expériences en remplaçant la poudre d'aluminium du ciment par différentes poudres bimétalliques comme $Si88\%Al$ ou $Cr15\%Al$. Ces expériences ont été envisagées dans le but d'introduire conjointement deux éléments (Si et Al) ou (Cr et Al) qui sont connus pour présenter de bonnes propriétés vis-à-vis de la corrosion à hautes températures.

Les paragraphes ci-dessous décrivent les premières caractérisations des revêtements réalisés dans ces conditions. Malheureusement les échantillons revêtus n'ont pas encore fait l'objet de test de corrosion.

I. Traitement de cémentation de plus longue durée

Des essais de cémentation avec la composition du ciment indiquée dans le Tableau III.1 condition 1-a ont été réalisés avec une durée de traitement de 8 h, au lieu de 5 h, à $1000^\circ C$. Les profils élémentaires de l'aluminium et du titane sont présentés Figure VII.1.

La phase intermétallique $TiAl_3$ est formée superficiellement. La sous-couche a une épaisseur d'environ $35 \mu m$. Elle surmonte une zone d'interdiffusion d'environ $30 \mu m$ d'épaisseur au-dessus du substrat.

Ainsi, en augmentant la durée du traitement d'aluminisation l'épaisseur de la sous-couche de $TiAl_3$ est augmentée. Elle passe de 25 μm d'épaisseur à 35 μm d'épaisseur. De plus, les sous-couches de $TiAl_2$ et $TiAl$ qui apparaissent sous la sous-couche de $TiAl_3$ après un traitement de 5 h ont disparu. Ces phases sont présentes dans la sous-couche d'interdiffusion. On peut penser qu'avec un réservoir en aluminium plus important, la durabilité du revêtement vis-à-vis de la corrosion sera améliorée. Cependant des tests d'oxydation doivent être effectués pour confirmer cette hypothèse.

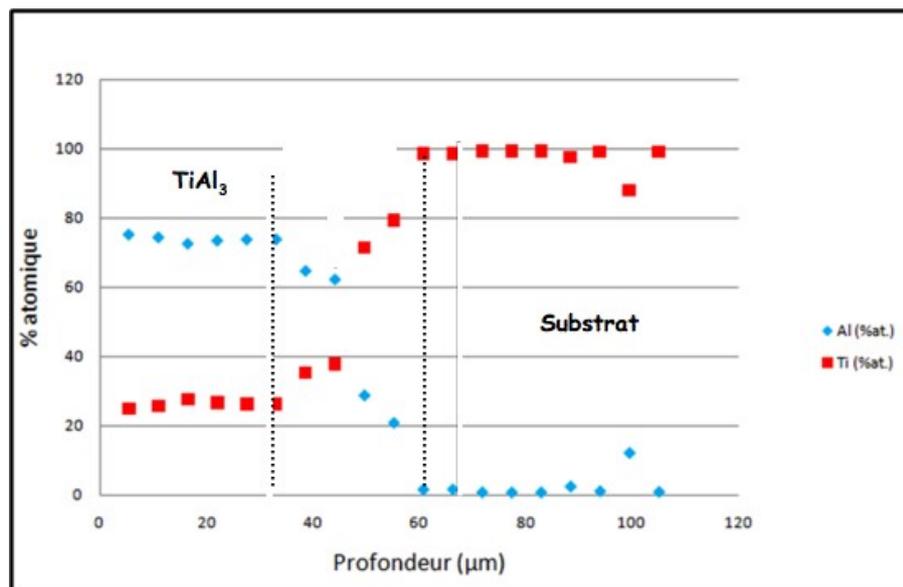


Figure VII.1 : Profil élémentaire du titane pur aluminisé 8 h à 1000°C

II. Co-déposition : Cas de la poudre bimétallique Cr(15Al)

Des essais ont été menés avec une poudre bimétallique Cr(15Al) pour introduire du chrome et de l'aluminium dans le revêtement. Il s'agit d'un mélange de poudre commerciale composé de chrome et de 15 % en masse d'aluminium. Le reste du ciment est toujours constitué de chlorure d'ammonium comme activateur thermique et d'alumine comme agent inerte. La composition du ciment est la suivante : 40% Cr(15Al)- 2% NH_4Cl - 58% Al_2O_3 (en % massique). L'opération est toujours conduite à 1000°C sous courant d'argon pendant 8h ou 12h.

Les profils des éléments dans les revêtements formés sont représentés sur la Figure VII.2 pour un essai de 8 h et sur la Figure VII.3 pour celui de 12 h.

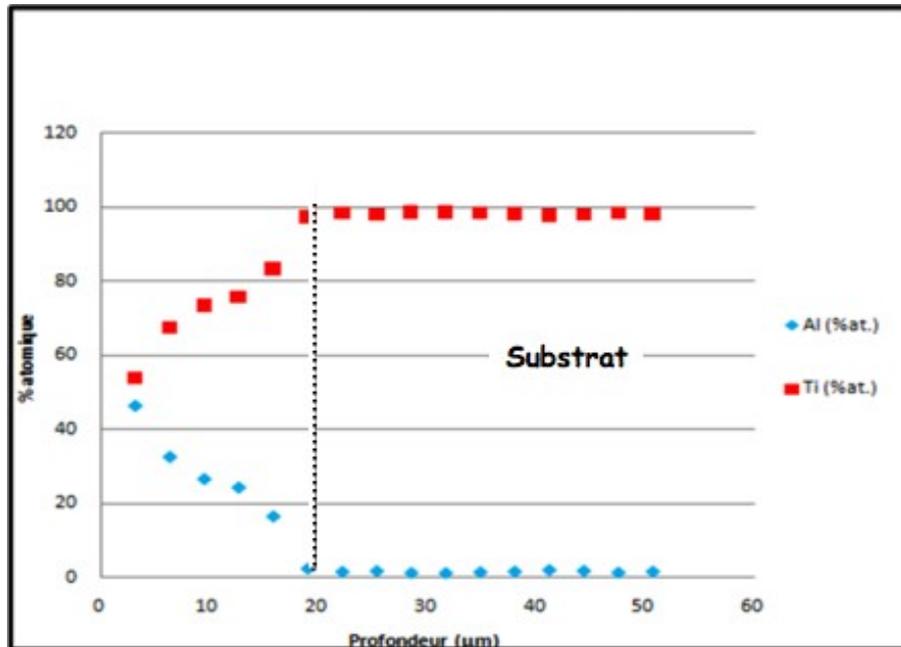


Figure VII.2 : Profil élémentaire du titane pur aluminisé par une poudre bi-métallique Cr(15Al) 8 h à 1000°C

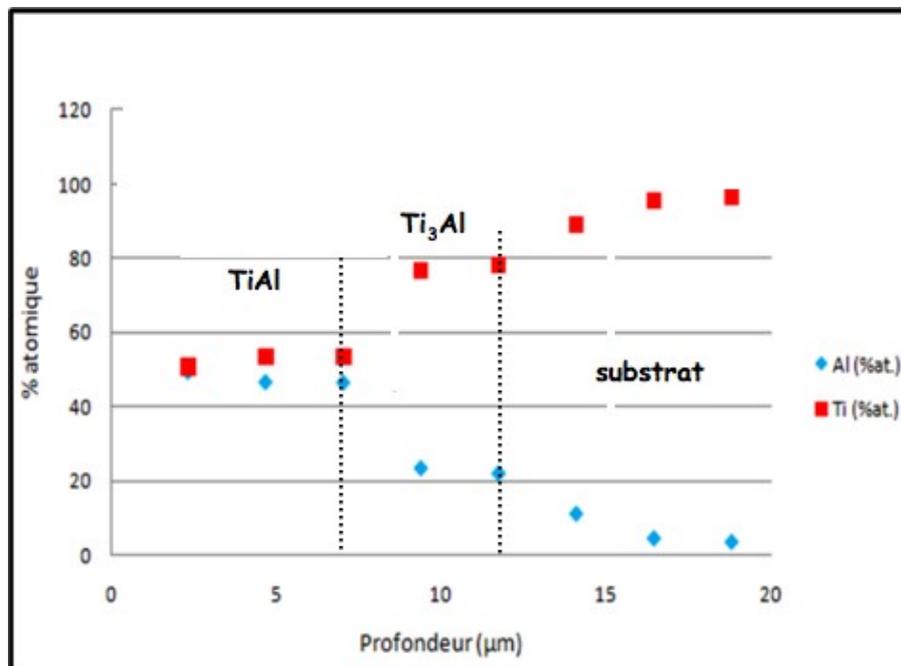


Figure VII.3 : Profil élémentaire du titane pur aluminisé par une poudre bi-métallique Cr(15Al) 12h à 1000°C

Dans le cas de l'essai de 8 h, il apparaît une couche d'interdiffusion d'environ 20 μm d'épaisseur qui est adjacente au substrat de titane pur.

Le chrome n'est pas observé au sein du revêtement réalisé et la phase intermétallique souhaitée TiAl_3 n'est pas présente.

Pour l'essai de 12 h, on voit une sous-couche de TiAl d'environ 5 μm d'épaisseur à la surface, qui surmonte une sous-couche de Ti_3Al de même épaisseur.

L'organisation du revêtement formé est différente, mais la phase TiAl_3 souhaitée n'est toujours pas formée. Le chrome n'apparaît toujours pas dans le revêtement. L'usage de la poudre bimétallique Cr15Al ne permet pas d'introduire du chrome dans les conditions opératoires retenues. De plus, la faible teneur en aluminium ne permet pas la formation de l'aluminiure TiAl_3 . Cette évolution n'apporte pas de résultat positif, tout du moins dans les conditions de mise en œuvre.

III. Co-déposition : Cas de la poudre bimétallique Si(88Al)

Une autre série d'essai a été menée avec une poudre bimétallique Si(88Al). Il s'agit encore d'un mélange de poudre commerciale composé de silicium et de 88 % en masse d'aluminium. Le reste du ciment est encore constitué de chlorure d'ammonium NH_4Cl comme activateur thermique et par de l'alumine comme agent inerte. La composition du ciment est la suivante : 17% Si(88Al)- 3% NH_4Cl - 80% Al_2O_3 (en % massique). Le processus de cémentation a duré 8 h.

Les profils des éléments dans le revêtement formé est présenté sur la Figure VII.4.

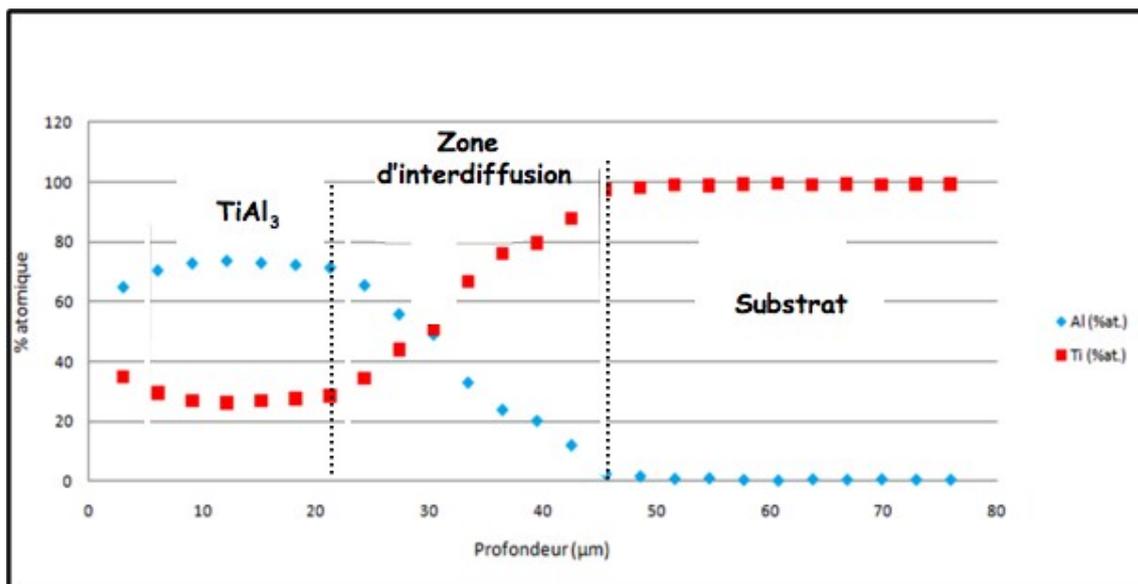


Figure VII.4 : Profil élémentaire du titane pur aluminisé par une poudre bi-métallique Si(88Al) 8 h à 1000°C

Dans ces conditions, le revêtement est constitué par une sous-couche superficielle de $TiAl_3$ d'environ 20 µm d'épaisseur, qui surmonte une sous-couche d'interdiffusion d'environ 25 µm d'épaisseur avant le substrat.

Le silicium de la poudre du ciment n'est pas décelé au sein du revêtement formé ni dans le substrat. Dans ce cas, la phase $TiAl_3$ souhaitée est bien présente en extrême surface. Son épaisseur est sensiblement la même que celle formée avec la poudre d'aluminium pur, mais les sous-couches d'aluminiures $TiAl_2$ et $TiAl$ sont remplacées par une zone d'interdiffusion entre le titane et l'aluminium.

L'objectif d'apporter l'élément silicium n'est pas atteint ; à priori l'usage de la poudre bimétallique n'apporte pas d'amélioration, dans nos conditions, aux résultats obtenus avec la poudre d'aluminium pur.

En résumé...

- L'augmentation de la durée du processus d'aluminisation aboutit à l'obtention d'un revêtement d'épaisseur plus importante. Toutefois d'autres durées de test devront être envisagées pour confirmer ce phénomène, et vérifier s'il existe une limite de l'épaisseur du revêtement pour qu'il reste cohérent avec le substrat.

- L'utilisation d'une poudre bimétallique de type Cr(15Al) dans le ciment ne conduit pas à la phase $TiAl_3$, et elle ne permet pas d'introduire le chrome dans le revêtement ou dans le substrat.

- L'utilisation d'une poudre bimétallique de type Si(88Al) dans le ciment permet de former une sous-couche superficielle de $TiAl_3$ dont l'épaisseur est sensiblement la même que celle de la sous-couche formée avec l'aluminium pur. Le silicium n'est pas détecté au sein du revêtement.

On peut s'interroger sur l'absence du co-élément dans le revêtement. On peut invoquer des volatilités trop différentes entre les éventuels composés $SiCl_4$, $CrCl_3$ ou $AlCl_3$ susceptibles de se former, la nature de l'activateur mis en œuvre et/ou sa concentration dans le ciment.

Pour l'heure, nos expériences ne permettent pas d'apporter d'éléments de réponse. Il se peut cependant que des traces de chrome ou de silicium, non détectables, soient présentes au sein des revêtements et qu'elles puissent contribuer à modifier son comportement vis-à-vis de la corrosion à hautes températures, comme on le constate pour les éléments réactifs (Cf. REE). Il a été notamment observé que l'yttrium introduit par MOCVD joue un rôle sur la diminution du phénomène de rétrodiffusion de l'aluminium vers le substrat sous-jacent.

Cette fois encore, nous ne pouvons apporter d'éléments de réponse puisqu'aucun test de corrosion à hautes températures n'a été effectué, faute de temps.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, des revêtements intermétalliques $TiAl_x$ ($x=1,2,3$) ont été élaborés sur des substrats à base titane : le titane pur et l'alliage commercial, TA6V. L'objectif était de réaliser des revêtements d'aluminiure en surface et d'étudier le comportement matériaux revêtus vis-à-vis de l'oxydation à haute température sous air, sous air enrichi en vapeur d'eau et en présence de soufre. Les matériaux revêtus ont été testés à trois températures : 700°C, 800°C et 900°C.

Les revêtements ont été réalisés à 1000°C par la méthode de cémentation en caisse. Les revêtements réalisés par ce procédé sont toujours adhérents au substrat revêtu. On n'observe jamais de porosité, de fissuration ou de décollement. Pour le titane pur, on observe différents comportements en oxydation sous air sec selon la nature de la phase intermétallique qui est présente à la surface du dépôt. Mais, elles sont toutes marquées par l'existence d'un processus de rétrodiffusion de l'aluminium pendant la réaction d'oxydation, qui modifie la nature des phases et l'organisation du revêtement. Les phases $TiAl$ et $TiAl_2$ ne sont pas suffisamment riches en aluminium pour promouvoir la formation d'une couche d'alumine protectrice quelle que soit la température d'oxydation. Lorsque ce sont ces phases qui sont à la surface du revêtement, on assiste toujours à la formation d'une couche superficielle de rutil TiO_2 . L'aluminium est dispersé sous forme d'alumine au sein de la couche de rutil. Celle-ci est souvent poreuse et généralement décollée au niveau de l'interface oxyde/substrat. Quand elle constitue la sous-couche externe du revêtement, la phase $TiAl_3$ est assez riche en aluminium pour former une couche d'alumine $\alpha-Al_2O_3$ couvrante, compacte et protectrice.

L'effet de la présence d'humidité dans l'air confirme les conclusions tirées des résultats des tests d'oxydation sous air sec. Le revêtement composé superficiellement des phases $TiAl$ et $TiAl_2$ n'est pas adapté pour une protection en usage à haute température. Il se forme toujours une couche épaisse de rutil souvent poreuse, où l'aluminium du revêtement se retrouve sous la forme d'alumine dispersée dans la couche d'oxyde. Une délamination de l'interface oxyde/substrat est également souvent observée. Néanmoins, le revêtement qui présente la phase $TiAl_3$ en surface conduit encore à la formation d'une couche d'alumine protectrice à 900°C. Mais, celle-ci n'est pas parfaitement compacte comme dans l'air sec. L'effet de la vapeur d'eau est néfaste à la capacité protectrice de la couche d'alumine formée

avec le revêtement de TiAl_3 . On observe encore, dans l'air humide, la modification de l'organisation du revêtement par le phénomène de rétrodiffusion de l'aluminium.

L'étude du comportement de TiAl_3 en présence de vapeur de soufre a montré que la formation d'une couche d'alumine protectrice empêche la diffusion du soufre dans l'échantillon même après 1000 h à 700°C . L'étude du titane revêtu est avant tout une référence de comportement dans cette étude. En effet, il a permis de mettre au point le processus de réalisation des différents types de revêtements qui ont ensuite été testés sur l'alliage commercial TA6V.

Le comportement de l'alliage TA6V vis-à-vis de l'oxydation sous air, présente des résultats assez similaires à ceux obtenus dans le cas du titane pur. On ne constate pas d'amélioration du comportement à haute température, lié à la présence des éléments d'alliage. Ceci est certainement lié au fait que les épaisseurs des revêtements d'aluminium sont plus faibles que sur le titane pur. Le processus de rétrodiffusion de l'aluminium est toujours présent.

Sous air sec, il se forme une couche de rutile souvent poreuse contenant une dispersion d'alumine sur le TA6V revêtu TiAl , comme pour le titane. La phase TiAl_3 conduit toujours à la formation d'une couche protectrice d'alumine dans certaines conditions de température comme pour le titane.

Le rôle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère corrosive est le même que dans le cas du titane. Le vanadium de l'alliage TA6V ne semble pas être un élément favorable pour la réalisation du revêtement par le procédé utilisé, puisque toute chose étant égale par ailleurs, les dépôts sont moins épais que sur le titane pur. Ils sont également moins épais quel que soit le substrat, si l'agent inerte du ciment est l'yttrine Y_2O_3 . Cette observation reste inexpiquée pour le moment. La modification de la structure du dépôt est un des facteurs limitant leur durée de vie ; elle est malheureusement toujours observée quand l'échantillon est à la température d'oxydation.

La question qui reste posée à l'issue de ce travail est de savoir si ces revêtements d'aluminiures permettront une protection pendant des durées longues. Quelques pistes pour l'amélioration de leurs propriétés ont été proposées. Mais, la question garde toute son acuité. L'ajout d'éléments pour empêcher ou retarder la rétrodiffusion de l'aluminium peut également être envisagé. Le soufre est également un facteur important et il conviendrait d'envisager de réaliser d'autres essais dans des atmosphères mixtes oxygène/soufre à teneur contrôlée pour mieux comprendre l'impact du soufre sur le processus de corrosion.

Au cours de ce travail, des revêtements intermétalliques TiAl_x ($x=1,2,3$) ont été élaborés sur des substrats à base titane : le titane pur et l'alliage commercial, TA6V. L'objectif était de réaliser des revêtements d'aluminiure en surface et d'étudier le comportement des matériaux revêtus vis-à-vis de l'oxydation à haute température sous air, sous air enrichi en vapeur d'eau et en présence de soufre. Les matériaux revêtus ont été testés à trois températures : 700°C , 800°C et 900°C . Les revêtements ont été réalisés à 1000°C par la méthode de cémentation en caisse. Les revêtements réalisés par ce procédé sont toujours adhérents au substrat. Pendant la réaction d'oxydation, l'existence d'un processus de rétrodiffusion de l'aluminium modifie la nature des phases et l'organisation du revêtement. Les phases TiAl et TiAl_2 ne sont pas suffisamment riches en aluminium pour promouvoir la formation d'une couche d'alumine protectrice quelle que soit la température d'oxydation. Lorsque ce sont ces phases qui sont à la surface du revêtement, on assiste toujours à la formation d'une couche superficielle de rutil TiO_2 . Quand elle constitue la sous-couche externe du revêtement, la phase TiAl_3 est assez riche en aluminium pour former une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ couvrante, compacte et protectrice.

Mots-clés : revêtements d'aluminiures; TiAl_3 ; pack-cementation; oxydation haute température

During this study, intermetallic coatings TiAl_x ($x=1,2,3$) were performed on titanium substrates: pure titanium and the commercial alloy, TA6V. The aim of this study was to elaborate aluminiure coatings on the surface and characterize the behaviour of these coated materials in oxidation at high temperature under air laboratory, under air enriched with water vapour and with sulfur. The coated materials were tested at three temperatures: 700°C , 800°C and 900°C . The coatings were realized at 1000°C by the pack-cementation process. The coatings realized are always adherent to the substrate. During oxidation the retrodiffusion of aluminium changes the nature of the phases and the organisation of the coating. TiAl and TiAl_2 phases are not enough rich in aluminium to promote the formation of a protective alumina layer, whatever the temperature. When these phases are present on the surface of the coating, we always observe the formation of a TiO_2 rutil top layer. When TiAl_3 is the external sub-layer of the coating, this phase is rich enough in aluminium to form an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ alumina layer, which is covering, compact and protective.

Keywords: aluminide coatings; TiAl_3 ; pack-cementation;; high-temperature oxidation