



HAL
open science

Développement d'une barrière environnementale à tenue thermo-chimique et mécanique accrue pour des températures de fonctionnement de 2700°F

Marie Salles

► **To cite this version:**

Marie Salles. Développement d'une barrière environnementale à tenue thermo-chimique et mécanique accrue pour des températures de fonctionnement de 2700°F. Matériaux. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0081 . tel-03231181

HAL Id: tel-03231181

<https://theses.hal.science/tel-03231181v1>

Submitted on 20 May 2021

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par **Marie SALLES**

**Développement d'une barrière environnementale
à tenue thermo-chimique et mécanique accrue
pour des températures de fonctionnement de 2700°F**

Sous la direction de : Francis REBILLAT et Yann LE PETITCORPS

Soutenue le 19/03/2021

Membres du jury :

M. P. LOURS, Professeur, Université de Toulouse, IMT Mines d'Albi	Président du jury
Mme C. PASCAL, Maître de conférences, Université de Grenoble Alpes, SIMaP	Rapporteur
M. F. PEDRAZA DIAZ, Professeur, Université de La Rochelle, LaSIE	Rapporteur
Mme F. ANSART, Professeur, Université de Toulouse, CIRIMAT	Examineur
Mme L. PIN, Ingénieur Matériaux & Procédé, Safran Ceramics	Examineur
M. G. PUJOL, Responsable d'expertise et d'essais matériaux moteurs, DGA	Examineur
M. F. REBILLAT, Professeur, Université de Bordeaux, LCTS	Directeur de thèse
M. Y. LE PETITCORPS, Professeur, Université de Bordeaux, LCTS	Directeur de thèse

Remerciements

Une thèse peut sembler à première vue un exercice solitaire, mais c'est en réalité une expérience riche en échanges et en collaborations. Je souhaite par le biais de ces remerciements témoigner ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidée au cours de ces années de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Gérard Vignoles, directeur du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) où s'est déroulée cette thèse, pour son accueil chaleureux. Je remercie vivement Jérôme Roger, qui m'a en premier ouvert les portes du laboratoire dans le cadre de mon stage de fin d'études. Je souhaite remercier Safran Ceramics et la Direction Générale de l'Armement (DGA) qui ont financé ces travaux de thèse.

Mes sincères remerciements sont ensuite adressés à l'ensemble des membres du jury ayant évalué mes travaux, pour leurs retours sur le manuscrit et pour la richesse des discussions au cours de la soutenance de thèse. Merci à Philippe Lours de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et d'avoir été présent à ma soutenance. Je suis reconnaissante à Céline Pascal et à Fernando Pedraza Diaz, les rapporteurs de cette thèse, d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit et de m'avoir apporté leur regard extérieur et avisé sur mes travaux. Je souhaite remercier Florence Ansart pour sa participation à mon jury de thèse et pour les différents échanges que nous avons pu avoir au cours de réunions d'avancement communes. Lisa Pin, ingénieure à Safran Ceramics et Guillaume Pujol, ingénieur à la DGA ont été bien plus que de simples membres de mon jury puisqu'ils ont également suivi mes travaux de thèse. Je les remercie pour leur participation à mon jury, pour leurs retours et pour leurs conseils tout au long de mes travaux. Un grand merci à Lisa Pin pour avoir partagé avec moi ses connaissances sur les barrières environnementales et pour ses nombreux retours sur le manuscrit de thèse.

J'ai eu l'opportunité au cours des réunions d'avancements, d'échanger à propos de mes travaux avec Eric Bouillon, Emilie Mendez et Simon Arnal (côté Safran Ceramics), avec Philippe Gomez (côté DGA) et avec Sandrine Duluard (côté Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)). Je les remercie pour nos discussions constructives m'ayant permis d'avoir un point de vue extérieur à celui du LCTS.

Bien sûr, je souhaite remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse sans qui ces travaux ne seraient pas ce qu'ils sont aujourd'hui. Je tiens à remercier Francis Rebillat pour sa grande disponibilité, pour ses conseils et pour sa bienveillance. J'adresse également mes remerciements à Yann Le Petitcorps, qui avait encadré mon stage de Master 2 au laboratoire et qui m'a accordé toute sa confiance pour réaliser cette thèse. Merci à lui d'avoir toujours su faire une place dans son emploi du temps pour échanger sur mes travaux.

Je souhaite également remercier les personnes qui ont contribué à mes travaux de thèse. Pour la phase amont, recherche et approvisionnement, je remercie Christian Duhau, qui a toujours accepté que j'emprunte des livres à la bibliothèque du laboratoire, même s'il savait très bien qu'il ne les reverrait pas de sitôt. Merci à Florence Ducasse et Roger Fischer d'avoir toujours validé mes commandes de matériel. Pour la phase élaboration, je tiens à remercier U-Chan Chung, pour ses conseils précieux sur le frittage flash, et pour avoir toujours répondu favorablement à mes demandes de réservation de créneaux. Pour la phase essais, je souhaite remercier Olivier Antonin et Sébastien Couthures, qui ont toujours fait en sorte que les moyens d'essais soient opérationnels. Pour la phase préparation d'échantillon, je remercie Muriel Alrivie, qui a toujours accepté de changer le fil de découpe ou encore les disques de polissage que j'ai bien usés pendant mes travaux. Pour la phase caractérisation, je remercie chaleureusement l'équipe pluridisciplinaire du laboratoire : Julien Danet (microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X), Georges Chollon (spectroscopie Raman), Hervé Plaisantin (microscopie électronique à transmission) et Laurine Lapuyade (pycnométrie).

J'adresse également mes remerciements aux permanents qui se sont particulièrement investis à la reprise des activités après l'épidémie de coronavirus et à la mise en place des procédures conformes aux normes sanitaires. Je pense notamment à Michael Boisserie, à l'ensemble des responsables de salles et à Thierry Malard qui a mis en place tous les outils informatiques pour le télétravail. Sans tout cet investissement, ma soutenance de thèse aurait été assurément beaucoup plus tardive. Je remercie de façon globale l'ensemble des permanents du laboratoire que je n'ai pas précédemment cités, pour leurs conseils et leurs encouragements tout au long de mes travaux.

Passons maintenant aux membres non permanents : stagiaires, doctorants, post-doctorants, apprentis et agents en contrat à durée déterminée, qu'il m'est impossible de tous nommer dans ces quelques lignes au vu de leur nombre. Je remercie l'ancienne génération de m'avoir si bien accueillie au sein du laboratoire et d'avoir suivi ma soutenance de thèse à distance. Merci plus particulièrement à Manon, Clémence et Floriane pour leur soutien infaillible pendant ces années de thèse. Je souhaite un bon courage et une bonne continuation pour la suite de leur thèse au reste de ma génération et aux nouvelles générations. Je tiens à les remercier pour la bonne ambiance et l'aspect collaboratif de la recherche qu'ils ont contribué à faire perdurer au laboratoire. Je remercie en particulier Nicolas Delanoe, que j'ai eu le plaisir d'encadrer dans le cadre de son stage de Master 2, pour son implication et son aide. Merci également à Thomas, mon collègue de bureau de fin de thèse, pour sa bonne humeur et sa gentillesse.

Enfin, je souhaite remercier mes proches. Merci à mes amis de lycée et mes amis d'école d'ingénieurs qui ont suivi ma soutenance de thèse par visioconférence et qui se sont abstenus de me poser des questions sur l'avancée de ma rédaction. Un immense merci à ma famille d'avoir toujours été là pour moi au cours de mes études, et d'avoir assisté à ma soutenance de thèse. Je veux dire un grand merci à Arnaud, qui a su me soutenir pendant toute la fin de ma thèse. J'ai une pensée pour ma grand-mère, qui s'est éteinte l'année dernière. Elle était toujours admirative de mon parcours et me demandait souvent quand mes études seraient terminées. Je souhaite aujourd'hui lui dédier ce manuscrit qui marque l'achèvement de mes études supérieures.

Sommaire

Sigles et abréviations	10
Introduction	13
Chapitre I : Synthèse bibliographique et contexte de la thèse	17
1. Contexte industriel	20
1.1. Un secteur aéronautique en pleine mutation	20
1.2. De nouveaux matériaux envisagés : les CMC.....	20
1.3. De la nécessité de protéger les CMC contre l'oxydation	21
2. Généralités sur les systèmes de barrière environnementale	22
2.1. Les propriétés d'une barrière environnementale	22
2.2. Les procédés d'élaboration.....	23
2.3. Historique des différentes générations de barrière environnementale	28
2.4. Les limites des systèmes actuels de barrière environnementale.....	39
3. Vers de nouvelles générations de barrière environnementale	48
3.1. Modification de la couche supérieure	49
3.2. Modification de la sous-couche.....	53
3.3. Bilan sur les enjeux des nouvelles générations de barrière environnementale et objectif de la thèse	61
4. Identification des matériaux de sous-couche	62
4.1. Cahier des charges du matériau de sous-couche	62
4.2. Choix des éléments d'ajouts au silicium de la sous-couche pour une utilisation à 1300°C.....	63
4.3. Choix des matériaux de sous-couche pour une utilisation à 1400°C	68
4.4. Bilan des systèmes de sous-couche retenus et démarche de la thèse	71
Chapitre II : Techniques expérimentales	73
1. Mise en forme des matériaux	75
1.1. Poudres initiales	75
1.2. Broyage des poudres et préparation des mélanges	76
1.3. Frittage flash.....	78
2. Essais d'oxydation/corrosion	84
2.1. Moyen d'essais et conditions	84
2.2. Suivi de la variation de masse et de la variation d'épaisseur d'oxyde	85
2.3. Analyse des comportements et détermination des constantes d'oxydation.....	86
3. Caractérisations physico-chimiques	88
3.1. Analyses morphologiques	88
3.2. Analyses structurales.....	89
4. Bilan	90

Chapitre III : Comportement en oxydation humide des systèmes à base de silicium dopé avec un élément chimique (bore) ou un composé (borure d'hafnium, oxyde d'hafnium).....	91
1. Présentation des systèmes	93
1.1. Choix des éléments d'ajouts et des compositions	93
1.2. Géométrie des matériaux modèles et conditions d'oxydation.....	94
2. Systèmes à base de silicium avec ajout non oxyde (groupe I).....	94
2.1. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles non revêtus et revêtus	95
2.2. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus	98
2.3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus	111
2.4. Analyse de l'influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du silicium.....	115
3. Systèmes à base de silicium avec ajout oxyde (groupe II).....	123
3.1. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles revêtus et non revêtus	123
3.2. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus	125
3.3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus	135
3.4. Analyse de l'influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du silicium.....	140
4. Bilan.....	147
Chapitre IV : Comportement en oxydation humide des systèmes à base de carbure de silicium avec ajout d'oxyde d'hafnium ou d'un mélange d'oxyde d'hafnium et de diborure d'hafnium	149
1. Présentation des systèmes	151
1.1. Choix des éléments d'ajouts et des compositions	151
1.2. Problématiques de fissuration des matériaux revêtus.....	153
1.3. Géométrie des matériaux modèles et conditions d'oxydation.....	155
2. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles non revêtus	155
3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus.....	158
3.1. Cinétique d'oxydation.....	158
3.2. Microstructure après oxydation.....	162
4. Analyse de l'influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du carbure de silicium	186
4.1. Influence des éléments d'ajouts sur la cinétique d'oxydation.....	186
4.2. Influence des éléments d'ajouts sur la microstructure et la structure cristalline de la couche d'oxyde.....	187
5. Bilan.....	192

Chapitre V : Comportement en oxydation humide du système SiAlON.....	193
1. Présentation du système.....	195
1.1. Choix du SiAlON et de sa composition	195
1.2. Géométrie des matériaux modèles et conditions d'oxydation.....	195
2. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles non revêtus et revêtus	196
3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus.....	199
3.1. Cinétique d'oxydation	199
3.2. Microstructure après oxydation.....	203
4. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus	207
4.1. Cinétique d'oxydation	207
4.2. Microstructure après oxydation.....	208
5. Analyse du comportement en oxydation humide du SiAlON.....	211
5.1. Cinétique d'oxydation	211
5.2. Microstructure et structure cristalline de la couche d'oxyde.....	212
6. Bilan.....	215
Conclusion et perspectives.....	217
Annexes	221
Références bibliographiques.....	245

Sigles et abréviations

Sigles et abréviations

Eléments chimiques

Al : aluminium
B : bore
Hf : hafnium
N : azote
O : oxygène
Si : silicium
Y : yttrium
Yb : ytterbium

Composés chimiques

3Al₂O₃.2SiO₂ ou Al₆Si₂O₁₃ : mullite
B₂O₃ : oxyde de bore
CO / CO₂ : monoxyde / dioxyde de carbone
DSY : disilicate d'yttrium (Y₂Si₂O₇)
DSYb : disilicate d'ytterbium (Yb₂Si₂O₇)
HfB₂ : diborure d'hafnium
HfO₂ : oxyde d'hafnium
HfSiO₄ : silicate d'hafnium
MSY : monosilicate d'yttrium (Y₂SiO₅)
MSYb : monosilicate d'ytterbium (Yb₂SiO₅)
N₂ : diazote
RE : Rare Earth, terre rare
SiAlON : solution solide formée par substitution du silicium par l'aluminium et de l'azote par l'oxygène dans la structure du nitrure de silicium
SiC : carbure de silicium
SiO₂ : silice

Matériaux, propriétés, compositions

CMC : Composite à Matrice Céramique
EBC : Environmental Barrier Coating, barrière environnementale
CET : Coefficient d'Expansion Thermique
% mol : pourcentage molaire
% vol : pourcentage volumique
% at : pourcentage atomique

Techniques de caractérisation

BSED : Backscattered Electron Detector, détecteur d'électrons rétrodiffusés
DRX : Diffraction des Rayons X
EDS : Energy Dispersive Spectroscopy, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
ETD : Everhart-Thornley Detector, détecteur Everhart-Thornley
JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Procédés d'élaboration

CVD : Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur
PVD : Physical Vapor Deposition, dépôt physique en phase vapeur
SPS : Spark Plasma Sintering, frittage flash

Conditions expérimentales

PH₂O : pression partielle en eau
PO₂ : pression partielle en oxygène
P_{tot} : pression totale
T : température
v_{gaz} : vitesse des gaz par défaut en l'absence d'indication dans la zone froide à T = 23°C, Patm, en présence de la mention « en zone chaude » à T = 1300 ou 1400°C, Patm

Constantes cinétiques

k_l : constante de volatilisation
k_L : constante linéaire
k_p : constante parabolique
k_r : constante de récession

Systèmes étudiés

- SYSTEMES A BASE DE SILICIUM (CHAPITRE 3) :

S : 100 % mol Si

SB1 : 99 % mol Si – 1 % mol B

SHB1 : 99 % mol Si – 1 % mol HfB₂

SHB5 : 95 % mol Si – 5 % mol HfB₂

- SYSTEMES A BASE DE CARBURE DE SILICIUM (CHAPITRE 4) :

SC : 100 % mol SiC

SCHO25 : 75 % mol SiC – 25 % mol HfO₂

SCHO50 : 50 % mol SiC – 50 % mol HfO₂

SCHO20HB5 : 75 % mol SiC – 20 % mol HfO₂ – 5 % mol HfB₂

- SYSTEME SiAlON (CHAPITRE 5) :

YS : Y : 0,7 / Si : 26,8 / Al : 7,4 / O : 10,4 / N : 54,6 en % mol

Introduction

L'industrie aéronautique est à la recherche de solutions innovantes pour réduire les coûts tout en respectant les nouvelles exigences environnementales. L'amélioration de la performance des moteurs et le respect des réglementations sur les rejets atmosphériques impliquent une augmentation des températures d'utilisation des turboréacteurs. Pour y parvenir, l'utilisation de nouveaux matériaux, les composites à matrice céramique à base de carbure de silicium (CMC SiC/SiC) est envisagée pour les parties chaudes des futures générations de turboréacteurs. Néanmoins, ces matériaux sont sensibles aux phénomènes d'oxydation/corrosion dans les domaines des hautes températures visées. En présence de vapeur d'eau, la couche de silice formée en surface de ces matériaux par oxydation subit une récession due à sa volatilisation sous la forme d'hydroxydes $\text{Si}(\text{OH})_4$. Cette oxydation/récession consomme progressivement le composite et limite sa durée de vie.

Des revêtements appelés barrières environnementales (EBC, Environmental Barrier Coating) en disilicate de terre rare ont été développés pour protéger ces matériaux de l'environnement oxydant/corrosif des turboréacteurs. Ils limitent la diffusion des espèces oxydantes mais ne l'empêchent pas totalement : une couche de silice peut se former en surface du composite à matrice céramique. La formation de cette couche d'oxyde est problématique car elle s'accompagne de la formation d'espèces gazeuses (CO) qui s'accumulent sous le revêtement et forment des pores dégradant l'adhérence composite/revêtement. Une couche de silicium (appelée sous-couche, couche d'accroche ou encore couche de liaison) est donc déposée en surface du composite à matrice céramique. Elle joue le rôle de couche sacrificielle : elle s'oxyde à la place du CMC en formant une couche protectrice de silice (appelée TGO, Thermally Grown Oxide) et ce sans former d'espèces gazeuses. La couche en silicium limite la température d'utilisation des barrières environnementales (point de fusion du silicium de 1414°C).

L'oxydation du silicium en silice (cristallisée sous forme de cristobalite) s'accompagne d'une expansion volumique de 120 %. Au refroidissement, la transformation de phase de la cristobalite (β en α) accompagnée d'une contraction volumique de 4 – 5 % entraîne le développement de contraintes provoquant la fissuration de la couche d'oxyde. Une exposition continue au cyclage thermique mène à la propagation de ces fissures et à une délamination du revêtement. Ce mécanisme de ruine a été identifié comme le plus critique. La fragilisation de l'interface TGO/EBC du fait de la croissance de la couche de cristobalite au cours de l'exposition à l'atmosphère oxydante/corrosive limite la durée de vie des barrières environnementales. Le degré de fragilisation de l'interface TGO/EBC dépend de la durée et de la température de vieillissement.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de la recherche de nouvelles alternatives à la sous-couche en silicium des systèmes de barrière environnementale afin de fiabiliser leur utilisation à haute température sur des temps longs. L'objectif de cette thèse est de proposer un matériau de substitution au silicium améliorant la tenue thermomécanique et thermochimique des barrières environnementales. La recherche de solutions est séparée en deux axes : l'identification d'ajouts à la sous-couche en silicium afin de résoudre les problèmes actuellement rencontrés à 1300°C du fait de la croissance d'une couche de cristobalite, et la recherche de nouveaux matériaux sans silicium libre permettant d'augmenter la température d'utilisation des sous-couches à 1400°C . Pour chaque système identifié, des matériaux modèles de la sous-couche revêtus et non revêtus par du disilicate d'yttrium sont élaborés par frittage flash et testés en oxydation en présence de vapeur d'eau.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à un état de l'art sur les systèmes de barrière environnementale et à la sélection des matériaux de substitution à la sous-couche en silicium. Le contexte industriel de l'utilisation des barrières environnementales est tout d'abord présenté. Puis, les propriétés, les procédés d'élaboration, les matériaux et les limites des systèmes actuels de barrière environnementale sont détaillés. Les deux pistes de développement des nouvelles générations de barrière environnementale sont ensuite identifiées. La piste de développement privilégiée dans le cadre de cette thèse est précisée et l'objectif de la thèse est formulé. Enfin, le cahier des charges du matériau de sous-couche est défini et les matériaux candidats pour chacun des axes de recherche de la thèse (1300°C et 1400°C) sont sélectionnés.

Le deuxième chapitre détaille les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse pour mettre en forme, tester en oxydation/corrosion puis analyser les matériaux des systèmes de sous-couche retenus (dits « matériaux modèles »).

Les chapitres suivants présentent le comportement en oxydation des différentes catégories de systèmes de sous-couche identifiées. Ces catégories sont les systèmes à base de silicium avec ajout (chapitre III), les systèmes à base de carbure de silicium avec ajout (chapitre IV) et le système SiAlON (chapitre V). Les plans de ces chapitres sont similaires. Pour chaque groupe de systèmes, une première partie précise la composition, la géométrie des matériaux modèles et les conditions des essais d'oxydation. Une deuxième partie décrit la microstructure avant oxydation des matériaux modèles. Une troisième partie porte sur le comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus et une quatrième partie porte sur le comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus. Dans ces deux parties, les cinétiques d'oxydation et la morphologie, la composition et la structure cristalline de la couche d'oxyde sont détaillées. Une cinquième partie analyse les résultats expérimentaux. L'influence du changement de matériau de sous-couche sur la cinétique d'oxydation est détaillée. La formation de la couche d'oxyde, la structure cristalline des phases de la couche d'oxyde et l'endommagement des matériaux modèles après refroidissement sont expliqués à l'aide d'illustrations schématiques. Une cinquième partie conclut le chapitre en résumant les résultats et en statuant sur le potentiel des systèmes analysés en tant que matériau de sous-couche.

La conclusion générale synthétise et compare les comportements en oxydation des différentes catégories de systèmes de sous-couche analysés, précise les systèmes les plus prometteurs et propose des perspectives à ce travail de thèse.



Chapitre I : Synthèse bibliographique et contexte de la thèse

Ce premier chapitre introduit le sujet de recherche de cette thèse, les revêtements aéronautiques appelés barrières environnementales. Après une description du contexte industriel, un état de l'art sur les systèmes actuels de barrière environnementale sera présenté. Il mettra en évidence la limite principale de ces protections : leur oxydation en présence de vapeur d'eau. Par la suite, les recherches en cours portant sur le développement de nouvelles générations de barrière environnementale seront synthétisées. Un bilan des enjeux sera exposé et aboutira à la définition de l'objectif et de la démarche scientifique de la thèse. Enfin, les matériaux candidats pour les futures générations de sous-couche des barrières environnementales seront identifiés. Ces matériaux seront analysés au cours de ces travaux.

Sommaire du chapitre I

1. Contexte industriel	20
1.1. Un secteur aéronautique en pleine mutation	20
1.2. De nouveaux matériaux envisagés : les CMC.....	20
1.3. De la nécessité de protéger les CMC contre l'oxydation	21
1.3.1. Oxydation du SiC sous air sec	21
1.3.2. Oxydation et volatilisation du SiC sous air humide	21
1.3.3. Modélisation du comportement en oxydation du SiC sous air humide : le modèle paralinéaire.....	21
2. Généralités sur les systèmes de barrière environnementale	22
2.1. Les propriétés d'une barrière environnementale	22
2.2. Les procédés d'élaboration.....	23
2.2.1. La projection thermique	23
2.2.1.1. La projection plasma.....	23
2.2.1.2. La projection flamme supersonique.....	25
2.2.2. Le dépôt physique en phase vapeur.....	25
2.2.2.1. Assisté par un faisceau d'électrons (EB-PVD).....	25
2.2.2.2. Assisté par plasma (pulvérisation cathodique).....	26
2.2.3. Le dépôt chimique en phase vapeur	27
2.2.4. Bilan des procédés d'élaboration	27
2.3. Historique des différentes générations de barrière environnementale	28
2.3.1. Première génération : le système mullite / zircone yttriée stabilisée.....	28
2.3.2. Deuxième génération : le système Si/mullite (+ BSAS)/BSAS	30
2.3.3. Troisième génération à base de silicate de terre rare.....	32
2.3.3.1. Comparaison des propriétés des différents silicates de terre rare	32
2.3.3.2. Développement des systèmes multicouches à base de silicate de terre rare	35
2.3.4. Récapitulatif du système de troisième génération.....	38
2.4. Les limites des systèmes actuels de barrière environnementale.....	39
2.4.1. La récession de surface par volatilisation	39
2.4.2. L'impact par les sables et les corps étrangers	41
2.4.3. L'attaque par les sables fondus	41
2.4.4. L'oxydation en présence de vapeur d'eau.....	44
2.4.4.1. Comportement en oxydation du silicium non revêtu	44
2.4.4.2. Comportement en oxydation du silicium revêtu	45
2.4.4.3. Dégradations dues à la croissance de la TGO.....	47
2.4.5. Les contraintes thermiques et thermomécaniques.....	48

3. Vers de nouvelles générations de barrière environnementale	48
3.1. Modification de la couche supérieure	49
3.1.1. Ajouts d'alumine ou de composés riches en alumine (mullite, YAG).....	49
3.1.1. Ajout d'une couche intermédiaire à base de SiC et de RE ₂ Si ₂ O ₇	52
3.2. Modification de la sous-couche.....	53
3.2.1. Sous-couche à base de silicium et de bore	53
3.2.2. Sous-couches majoritairement à base de silicium et avec ajout d'oxyde d'hafnium ou de terre rare.....	54
3.2.3. Sous-couche à base de SiAlON.....	59
3.3. Bilan sur les enjeux des nouvelles générations de barrière environnementale et objectif de la thèse	61
4. Identification des matériaux de sous-couche	62
4.1. Cahier des charges du matériau de sous-couche	62
4.2. Choix des éléments d'ajouts au silicium de la sous-couche pour une utilisation à 1300°C.....	63
4.2.1. Introduction d'un élément seul.....	63
4.2.1.1. Choix de l'élément d'ajout.....	63
4.2.1.2. Influence du bore sur l'oxydation du silicium	64
4.2.2. Introduction d'un composé au silicium.....	64
4.2.2.1. Ajouts de composé inertes vis-à-vis de l'oxygène : les oxydes	64
4.2.2.2. Ajouts de composés réactifs vis-à-vis de l'oxygène	68
4.3. Choix des matériaux de sous-couche pour une utilisation à 1400°C	68
4.3.1. Les siliciures.....	68
4.3.2. Les carbures	69
4.3.3. Les borures	70
4.3.4. Les nitrures.....	70
4.3.5. Les oxydes.....	71
4.4. Bilan des systèmes de sous-couche retenus et démarche de la thèse	71

1. Contexte industriel

1.1. Un secteur aéronautique en pleine mutation

Les compagnies aériennes et les constructeurs aéronautiques font face à de nouveaux défis économiques et environnementaux. La maîtrise des coûts est d'une importance stratégique pour les compagnies aériennes pour pouvoir faire face à la concurrence. La prise de conscience au niveau mondial du phénomène de réchauffement climatique entraîne un changement de mentalité des passagers. En raison des émissions polluantes, ces derniers peuvent éprouver de la culpabilité à voyager par avion. Ils appellent à limiter ce mode de déplacement (mouvement « flight shaming », honte de prendre l'avion) [Flaherty et al., 2020].

Face à ces enjeux, les motoristes sont à la recherche de solutions afin de limiter la consommation de carburant et les émissions polluantes (CO_2 , NO_x ...) [Graham et al., 2014]. Une des solutions consiste à augmenter la température de fonctionnement des turboréacteurs. Les superalliages de nickel qui sont utilisés au niveau des parties chaudes telles que les aubes de turbine ont atteint leur température limite de fonctionnement (1000°C en présence d'un système de refroidissement interne). De nouveaux matériaux doivent être identifiés afin d'atteindre les températures cibles ($1300 - 1500^\circ\text{C}$) [Naslain, 1999].

1.2. De nouveaux matériaux envisagés : les CMC

Les Composites à Matrice Céramique (CMC), notamment les composites à base de carbure de silicium (SiC) se sont imposés comme de prometteurs matériaux de substitution aux superalliages pour les futures générations de turboréacteurs. Ils possèdent une faible masse volumique et des propriétés mécaniques et thermiques adaptées aux conditions de fonctionnement des moteurs aéronautiques (haute température, haute pression, atmosphère oxydante/corrosive, contraintes mécaniques) [Jacobson, 1993].

Ces matériaux sont composés de fibres, d'une matrice et d'une interphase (Figure I.1). La notation des CMC est la suivante : matériau de la fibre/matériau de la matrice. Un CMC SiC/SiC est ainsi composé d'un renfort fibreux SiC et d'une matrice SiC . Les fibres sont assemblées sous la forme d'un renfort multidirectionnel appelé « préforme ». Cette préforme est densifiée par infiltration d'une matrice par voie gazeuse (CVI, Chemical Vapor Infiltration) ou par voie liquide (PIP, Polymer Infiltration and Pyrolysis ou MI/RMI, Melt Infiltration/Reactive Melt Infiltration). Les fibres supportent jusqu'à la rupture les sollicitations mécaniques qui s'exercent sur le composite. La matrice protège les fibres contre les agressions de l'environnement et répartit les efforts mécaniques. Afin de rendre le composite non fragile, les fibres sont recouvertes d'une interphase assurant une liaison fibre/matrice suffisamment faible pour protéger les fibres par déviation des fissures provenant de la matrice et suffisamment forte pour transférer la charge appliquée à la matrice vers les fibres. Cette interphase est généralement réalisée en pyrocarbone mais le nitrure de bore qui possède une meilleure résistance à l'oxydation peut également être utilisé [Naslain, 1998].

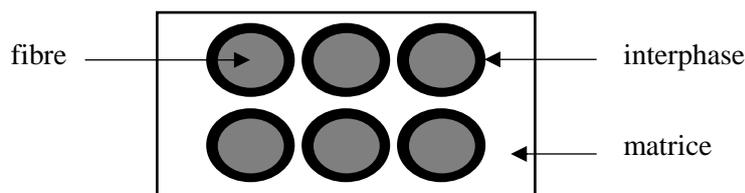


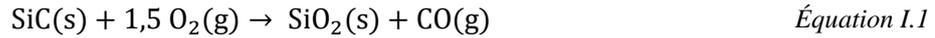
Figure I.1: Représentation schématique d'un Composite à Matrice Céramique.

1.3. De la nécessité de protéger les CMC contre l'oxydation

En condition de fonctionnement dans les turboréacteurs, les CMC à base de carbure de silicium sont soumis à des atmosphères riches en espèces oxydantes. Ces matériaux sont instables sous de telles atmosphères et s'oxydent.

1.3.1. Oxydation du SiC sous air sec

Sous une atmosphère d'air sec, les CMC SiC/SiC possèdent une excellente résistance à l'oxydation. Le carbure de silicium s'oxyde selon la réaction suivante :



La couche de silice formée limite la diffusion de l'oxygène vers SiC, elle est dite passivante ou protectrice.

1.3.2. Oxydation et volatilisation du SiC sous air humide

L'oxygène n'est toutefois pas la seule espèce oxydante présente dans les gaz de combustion. Les calculs réalisés par Jacobson ont démontré que les produits de combustion contenaient environ 10 % de vapeur d'eau, et ce indépendamment du type d'hydrocarbure ou du ratio fuel/air [Jacobson, 1993]. En présence de vapeur d'eau, SiC réagit avec l'espèce oxydante en formant de la silice (oxydation) puis cette dernière réagit avec la vapeur d'eau en formant un produit de réaction volatil (volatilisation) suivant les réactions :



Différents travaux menés sur l'oxydation du SiC ont mis en évidence une accélération de la cinétique d'oxydation en présence de vapeur d'eau [Jorgensen et al., 1961 ; Maeda et al., 1988 ; Opila, 1994]. Par analogie avec l'oxydation du silicium, cette accélération s'explique par la modification du réseau de la silice par formation de liaisons Si-OH qui diminuent la viscosité et la densité de la silice [Irene et al., 1977]. La silice formée n'est plus protectrice.

1.3.3. Modélisation du comportement en oxydation du SiC sous air humide : le modèle paralinéaire

Dans les années 1990 – 2000, Opila et son équipe ont cherché à modéliser le comportement en oxydation du silicium sous air humide dans les environnements de combustion [Opila et al., 1997 ; Robinson et al., 1999 ; Opila et al., 1999 ; Opila, 2003]. Ils ont démontré que le modèle paralinéaire, initialement développé par Tedmon [Tedmon, 1966] pour décrire le comportement en oxydation du Cr et des alliages Fe-Cr, pouvait être appliqué au SiC. Ce modèle rend compte de la formation et de la volatilisation simultanées de l'oxyde. La variation de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation s'exprime selon l'Équation I.4. Par intégration, l'Équation I.5 est obtenue.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x} - k_l \quad \text{Équation I.4}$$

$$t = \frac{k_p}{2k_l^2} \left[-\frac{2k_l x}{k_p} - \ln\left(1 - \frac{2k_l x}{k_p}\right) \right] \quad \text{Équation I.5}$$

avec x l'épaisseur d'oxyde en μm , t le temps d'oxydation en h , k_p la constante parabolique de formation de l'oxyde en $\mu\text{m}^2/h$ et k_l la constante linéaire de volatilisation de l'oxyde en $\mu\text{m}/h$.

Initialement, la compétition oxydation/volatilisation étant en faveur de l'oxydation, une croissance de l'épaisseur d'oxyde est globalement observée. Pour des temps longs (de l'ordre de la centaine d'heures), un état stationnaire est atteint lorsque l'épaisseur d'oxyde est supérieure à la valeur limite $k_p/(2k_l)$. Cette épaisseur devient alors constante. La vitesse de formation de l'oxyde est égale à celle de volatilisation. Au-delà de cette valeur, la vitesse d'oxydation décroît et suit la cinétique de la constante de volatilisation k_l . La couche d'oxyde se consomme par volatilisation.

La durée de vie des CMC à base de carbure de silicium en présence d'une atmosphère oxydante riche en vapeur d'eau est donc fortement compromise par le phénomène de volatilisation. Par exemple, dans des conditions de combustion ($T = 1200^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 10 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ atm}$, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ m/s}$), la vitesse de consommation du substrat par oxydation/volatilisation (appelée vitesse de récession) est de $2,6 \times 10^{-5} \text{ cm/h}$ [Opila et al., 1997]. L'utilisation des CMC SiC/SiC sur de longues durées ($> 10\,000 \text{ h}$), nécessite le développement de revêtements protecteurs vis-à-vis des gaz de combustion. Ce type de protection est appelé barrière environnementale ou EBC suivant l'acronyme anglophone Environmental Barrier Coating.

2. Généralités sur les systèmes de barrière environnementale

2.1. Les propriétés d'une barrière environnementale

Le rôle des barrières environnementales est de protéger les CMC de l'environnement extrême rencontré dans les turboréacteurs. Les propriétés requises pour y parvenir sont présentées en Figure I.2.

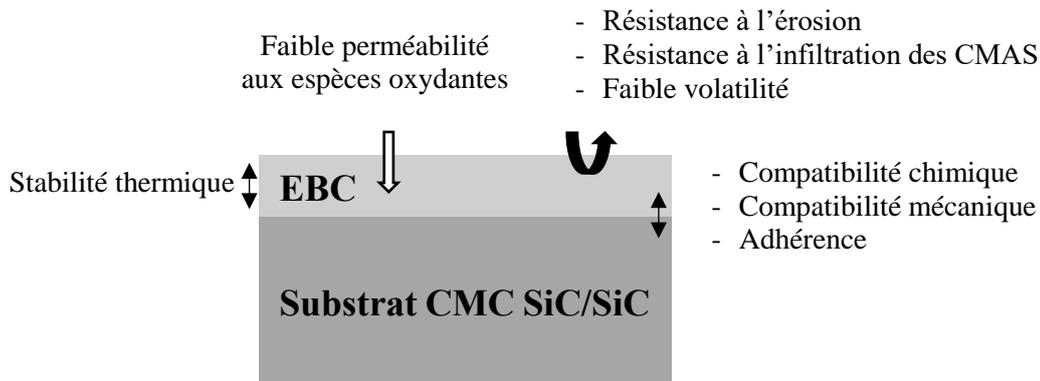


Figure I.2 : Propriétés d'une barrière environnementale [Lee, 2000a].

L'EBC doit posséder une faible perméabilité aux espèces oxydantes (limitation de leur diffusion vers le substrat), une faible volatilité, une résistance à la fois à l'érosion et à l'infiltration des CMAS (sables, cendres et particules diverses constituées d'oxydes de calcium, de magnésium, d'aluminium et de silicium). Ces quatre propriétés assurent la protection du substrat contre les agressions du milieu extérieur. Une stabilité chimique ainsi que thermique du revêtement est aussi requise. Les changements de composition et les transformations de phase sont en effet à éviter puisqu'ils engendrent des variations de volume qui peuvent affecter l'intégrité du revêtement. Ce dernier doit enfin être compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec le substrat de manière à garantir une absence de réactivité et une adhérence du système. Une différence trop importante entre les coefficients d'expansion thermique (CET avec $\Delta\alpha \geq 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) peut générer un accroissement des contraintes mécaniques résiduelles locales et provoquer une délamination du revêtement suite à la relaxation de ces contraintes par fissuration.

2.2. Les procédés d'élaboration

De nombreux procédés d'élaboration des barrières environnementales existent. Deux catégories se distinguent selon leur voie d'élaboration : les procédés d'élaboration par voie humide et ceux par voie sèche. Les procédés d'élaboration par voie humide tels que l'électrophorèse et le trempage-retrait permettent de revêtir des formes complexes mais n'ont pas encore été développés à l'échelle industrielle. Ils ne seront donc pas détaillés dans cette partie. Les procédés d'élaboration par voie sèche sont le plus souvent utilisés. On distingue la projection thermique (flamme, arc électrique, plasma), le dépôt physique en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition). Le choix du procédé est un facteur clé conditionnant la microstructure, le taux de densification, la composition accessible, la fissuration et l'adhérence au substrat des revêtements obtenus.

2.2.1. La projection thermique

La projection thermique consiste à fondre partiellement ou totalement un matériau d'apport (poudre, fil, corde ou baguette) à l'aide d'une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma) puis grâce à un gaz vecteur, à le projeter sur la surface à revêtir sur laquelle il va se solidifier [Proner, 1999]. Des dépôts d'épaisseur comprise entre quelques dizaines de microns et quelques millimètres sont rapidement obtenus. Une grande variété de matériaux (métaux, céramiques, carbures) est déposable, à condition de sélectionner des composés à fusion congruente avec un écart d'au moins 300°C entre leur température de fusion et leur température de vaporisation ou de décomposition. La couche de liaison en silicium (métallique) et la couche supérieure en silicate de terre rare (céramique) sont donc déposables par ce procédé. L'adhérence du dépôt étant principalement mécanique, une préparation préalable du substrat (par sablage ou texturation laser) est requise. Cette préparation préalable crée une rugosité initiale qui assure l'accroche du matériau projeté au substrat. Au cours du procédé, les particules s'écrasent sur le substrat sous la forme de lamelles qui refroidissent très rapidement et forment des dépôts amorphes contenant des pores, des fissures et des particules infondues. Une cristallisation du dépôt en service, accompagnée par des variations volumiques et la formation de pores ou de fissures serait critique. Un post-traitement à haute température (appelé traitement de cristallisation) peut être effectué. Des microfissures et des porosités résiduelles sont toujours présentes au sein du matériau après ce traitement.

2.2.1.1. La projection plasma

Le principe de la projection plasma est de projeter un matériau d'apport, introduit sous forme de poudre à l'aide d'un jet plasma. Au sein d'une torche plasma (Figure I.3), un arc électrique qui se forme entre l'anode et la cathode ionise le mélange de gaz et génère le plasma [Proner, 1999]. Ce mélange de gaz est composé d'un gaz lourd (généralement de l'argon) dont le rôle est d'entraîner les particules) et d'un gaz secondaire (de l'hélium ou du dihydrogène) dont le rôle est d'augmenter la conductivité thermique du plasma et donc la température atteinte par les particules. En sortie de la torche, le matériau à projeter, sous forme de poudre et véhiculé par un gaz neutre, est injecté dans le jet de plasma dont la température est proche de 10 000°C. Les particules sont fondues, accélérées de quelques centaines de m/s par le jet de plasma et viennent s'écraser sur le substrat sous forme de lamelles (splats). Les dépôts lamellaires obtenus (Figure I.4 a) contiennent des défauts tels que des particules infondues, des particules oxydées ou encore des porosités. Les taux de porosité obtenus sont inférieurs à 10 %.

Plusieurs techniques de projection plasma existent. La projection plasma sous air à pression atmosphérique APS (Atmospheric Plasma Spraying) est la méthode la plus souvent utilisée. En se plaçant à faible pression (quelques mbar à quelques centaines de mbar), l'oxydation du matériau en cours d'élaboration est limitée. La projection plasma est alors appelée VPS (Vacuum Plasma Spray) ou LPPS (Low Pressure Plasma Spray). A très basse pression (≈ 1 mbar), le matériau est déposé sous forme

de fines gouttelettes fondues, en dépôt en phase vapeur ou sous une combinaison de vapeur et de gouttelettes. Différents types de microstructure (lamellaire ou colonnaire) et de porosité (dépôt dense ou poreux) sont obtenus par ce procédé, nommé VLPPS (Very Low-Pressure Plasma Spraying) [Smith et al., 2011]. En projetant non plus des poudres mais des suspensions, des microstructures plus fines (de l'ordre du micromètre et potentiellement du nanomètre) et colonnaires (voir Figure I.4 b) sont atteintes au cours du procédé SPS (Suspension Plasma Spraying). Les microstructures obtenues deviennent nanométriques lorsque le matériau à projeter est introduit sous la forme de solutions de précurseurs lors du procédé SPPS (Solution Precursor Plasma Spraying).

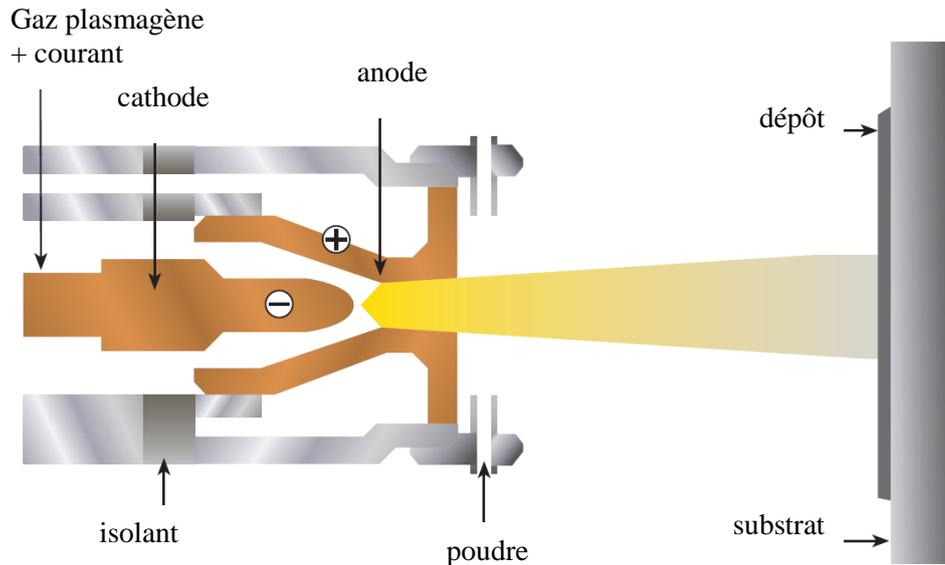


Figure I.3 : Diagramme schématique du procédé de projection plasma [Oerlikon Metco, 2016].

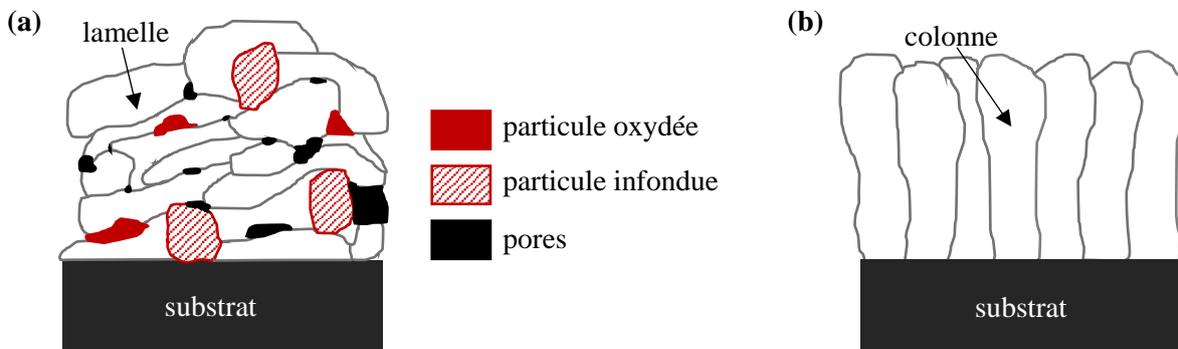


Figure I.4 : Diagramme schématique d'un revêtement élaboré par projection plasma (a) Structure lamellaire obtenue par APS ; (b) Structure colonnaire obtenue par SPS.

Le procédé PS-PVD (Plasma Spray-Physical Vapor Deposition, PVD assistée par plasma thermique) est issu d'une modification par la société Sulzer Metco du procédé LPPS en un procédé capable de déposer en phase vapeur. L'utilisation d'une torche plasma de faible puissance (180 kW, 3000 A) à basse pression (0,5 – 2 mbar) permet de vaporiser la poudre céramique injectée et de la déposer sur le substrat. Un jet plasma agrandi de 50 à 500 mm de longueur et de 10 à 40 mm de diamètre est créé. En fonction des conditions de dépôts choisies, des microstructures denses et variées (lamellaires ou colonnaires) peuvent être obtenues. Cette méthode présente plusieurs avantages : un coût moindre, une vitesse de dépôt élevée et une capacité à revêtir des pièces de forme complexe. Des revêtements non directionnels sur les faces tangentielles ou opposées d'une pièce peuvent être obtenus [von Niessen et al., 2011].

2.2.1.2. La projection flamme supersonique

La projection flamme supersonique (HVOF, High Velocity Oxygene Fuel) utilise une flamme de combustion pour chauffer et propulser des particules à des vitesses supersoniques (≤ 500 m/s) mais à des températures moins élevées que les procédés de projection plasma ($\leq 3000^\circ\text{C}$) [Proner, 1999]. Un mélange de dioxygène et d'un autre gaz (propane, propylène, tétrène ou hydrogène) est introduit dans la chambre de combustion (Figure I.5) puis éjecté du pistolet sous l'effet de la pression élevée (5 à 7 bar). Le matériau à projeter, sous forme de poudre et véhiculé par un gaz neutre est alors injecté dans la flamme, où il est fondu et accéléré à des vitesses supersoniques puis s'écrase sur le substrat. A cette vitesse, des revêtements très denses (taux de porosité $< 2\%$) sont obtenus sans que la fusion des particules soit complète.

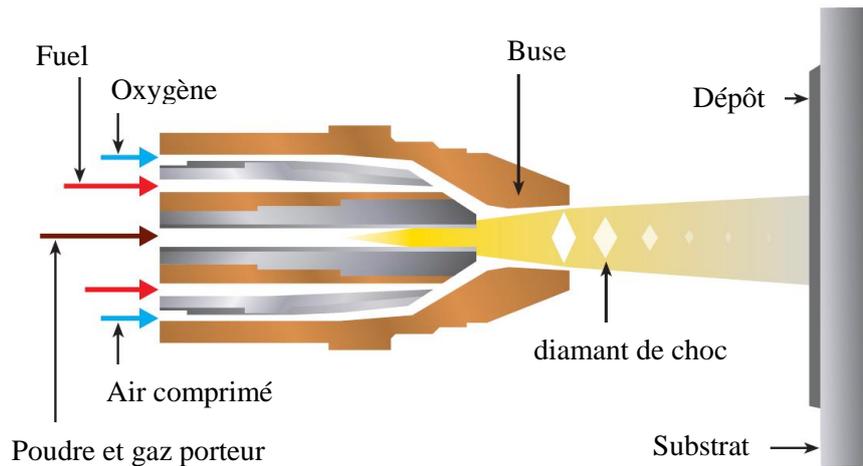


Figure I.5 : Diagramme schématisé du procédé HVOF [Oerlikon Metco, 2016].

2.2.2. Le dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt sous vide ($< 0,1 - 5$ Pa) au cours de laquelle un matériau est physiquement retiré d'une source (aussi appelée cible) par évaporation ou par pulvérisation, transporté par l'énergie des particules éjectées puis condensé sous la forme d'un film fin à la surface du substrat à revêtir [Fauchais, 2013]. Les céramiques s'évaporent sous forme de gaz de composition différente de celle de leur forme solide et leur évaporation nécessitant une quantité d'énergie beaucoup plus importante que celle nécessaire aux métaux, des méthodes utilisant la pulvérisation du matériau à l'aide d'un faisceau énergétique d'électrons (ou d'ions) sont utilisées.

2.2.2.1. Assisté par un faisceau d'électrons (EB-PVD)

L'EB-PVD (Electron Beam-Physical Vapor Deposition) consiste à transférer un matériau cible vers un substrat par un processus physique de vaporisation de la cible et diffusion à travers la chambre. Un faisceau d'électrons est utilisé pour évaporer le matériau à déposer (Figure I.6). Les électrons du faisceau sont émis par un filament-cathode en tungstène avant d'être accélérés par le champ électrique entre la cathode et l'anode du canon à électrons. Ils sont ensuite focalisés sur le matériau à déposer à l'aide de lentilles électrostatiques et électromagnétiques. Le matériau à déposer chauffe et se vaporise. La vapeur éjectée est transportée en ligne droite vers le substrat à travers une chambre placée sous vide ($< 10^{-2}$ Pa), et vient se condenser sur le substrat à revêtir. Les vitesses de dépôt sont ici plus lentes que les vitesses de dépôt par projection plasma. Néanmoins, une microstructure colonnaire (Figure I.7) conférant au matériau une bonne tenue en cyclage thermique peut être ainsi obtenue. De plus, les

revêtements possèdent une bonne accroche avec le substrat et une faible rugosité de surface [Zhang, 2011].

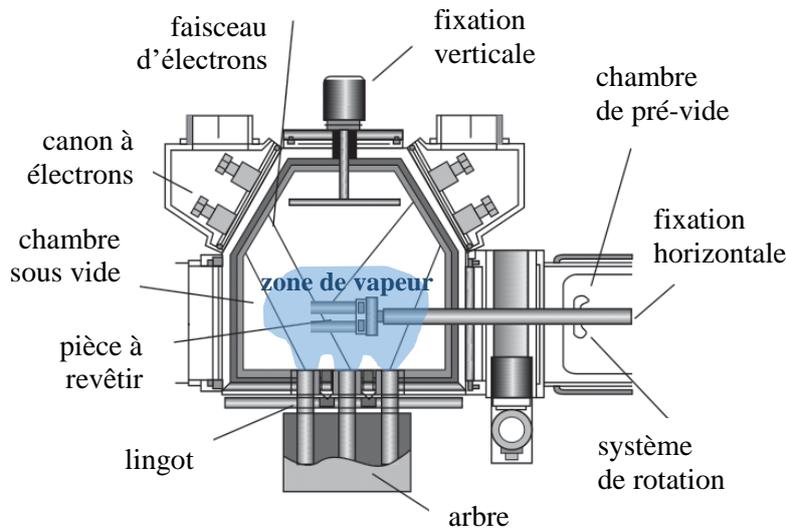


Figure I.6 : Diagramme schématique du procédé EB-PVD d'après [Zhang, 2011].

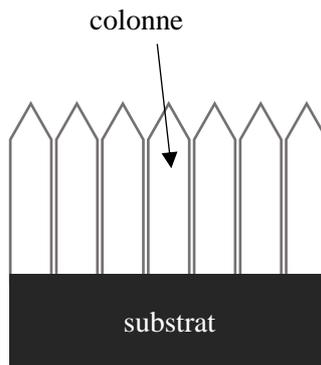


Figure I.7 : Diagramme schématique d'un revêtement élaboré par EB-PVD.

2.2.2.2. Assisté par plasma (pulvérisation cathodique)

La pulvérisation cathodique utilise l'énergie d'un plasma afin d'arracher un par un les électrons à la surface d'une cible puis de les déposer sur un substrat (Figure I.8). Le plasma est généré par ionisation d'un gaz (par exemple l'argon) à l'aide d'une différence de potentiel (courant continu pulsé ou non) ou d'une excitation électromagnétique par une source radiofréquence (RF) ou magnétron (MF). Les ions du plasma (Ar^+) heurtent la cible-cathode, et par transfert de quantité de mouvement éjectent les atomes de la cible qui viennent en partie se déposer sur le substrat. L'énergie des particules peut atteindre quelques centaines d'eV. Aussi, cette méthode permet d'améliorer l'adhérence et la densification des dépôts.

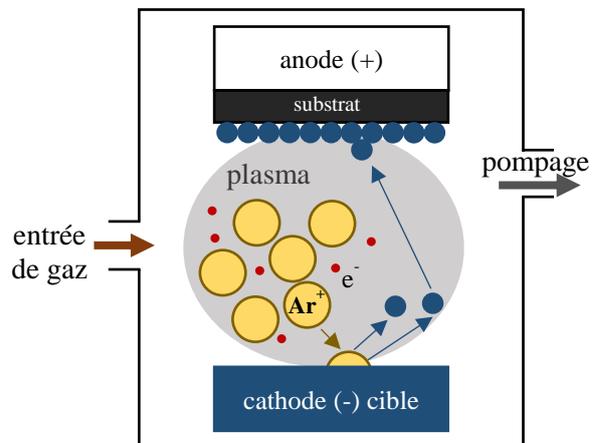
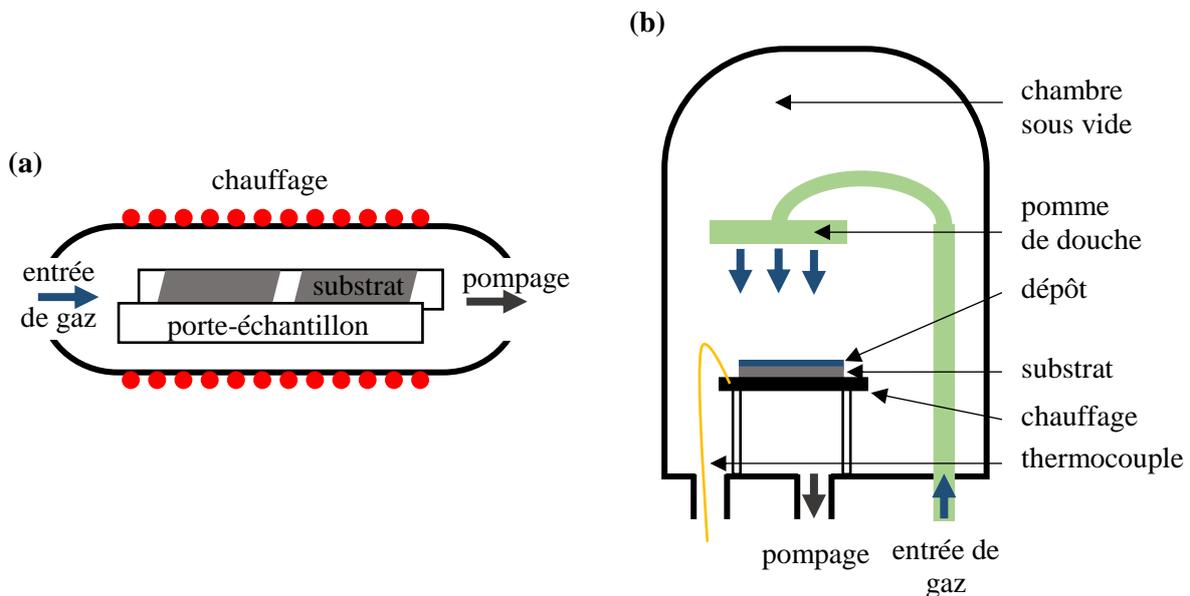


Figure I.8 : Diagramme schématique de la pulvérisation cathodique.

2.2.3. Le dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) consiste à réaliser un dépôt sur un substrat chauffé à partir de la réaction ou de la décomposition de gaz réactifs appelés précurseurs gazeux. Le matériau à revêtir (substrat) est positionné au sein d'une enceinte (sous vide ou à pression atmosphérique) appelée réacteur, où un ou plusieurs précurseurs gazeux contenant le matériau à déposer sont injectés à l'aide d'un gaz porteur. La décomposition des précurseurs doit être activée thermiquement selon un des deux types de chauffage possibles (Figure I.9) : soit la chambre est maintenue à la même température et le substrat est chauffé par rayonnement des parois de la chambre chauffée (réacteur à parois chaudes), soit seul le substrat est chauffé (réacteur à parois froides). Les différentes étapes du procédé sont : le transport des précurseurs réactifs dans le flux du gaz porteur vers le substrat, la diffusion des réactifs vers la surface du substrat, l'adsorption des réactifs à la surface du substrat, la réaction de formation de la couche du dépôt et des produits volatils de réaction, la désorption, la diffusion puis l'extraction des produits de réaction par convection. Contrairement à la PVD et à la projection plasma, l'utilisation d'espèces gazeuses en CVD permet de réaliser des dépôts uniformes sur des pièces de forme complexe avec des parties creuses. En effet, les gaz peuvent plus facilement atteindre les trous et les porosités ouvertes de la pièce. Des dépôts de grande pureté et de microstructures variées (amorphes, monocristallines, polycristallines...) peuvent ainsi être obtenus.



2.2.4. Bilan des procédés d'élaboration

Le procédé d'élaboration le plus utilisé pour les barrières environnementales car le plus mature industriellement est la projection plasma sous air à pression atmosphérique (APS). Des revêtements de l'ordre de quelques centaines de microns sont obtenus dans des délais courts et avec des coûts moindres. Les autres méthodes de dépôts présentées dans cette partie sont actuellement testées et envisagées pour les futures générations de barrière environnementale [Zhu, 2016a ; Vaßen et al., 2019 ; Kirby et al., 2020a ; 2020b].

2.3. Historique des différentes générations de barrière environnementale

Au cours des dernières décennies, trois générations d'EBC, présentées en Figure I.10 se sont succédées. Les améliorations ont permis d'augmenter la température d'utilisation jusqu'à atteindre 1316°C en surface du revêtement.

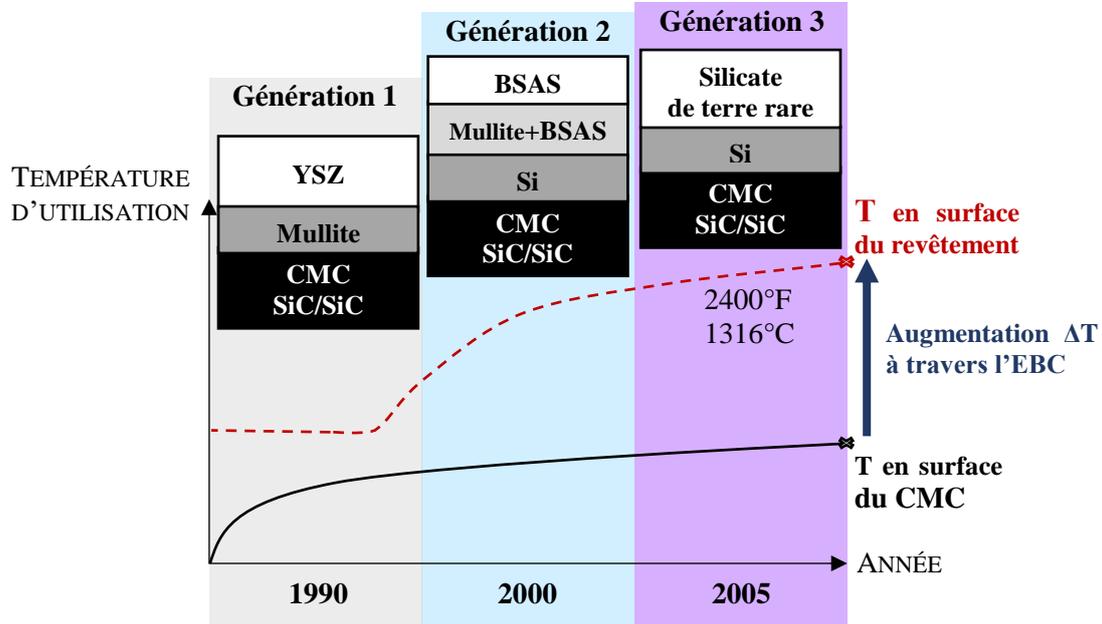


Figure I.10 : Evolution des technologies de barrières environnementales d'après [Xu et al., 2017].

2.3.1. Première génération : le système mullite / zircone yttrée stabilisée

Le premier revêtement identifié en tant que barrière environnementale est la mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Ce matériau a été sélectionné du fait de son adhérence, de sa stabilité chimique et de sa compatibilité thermomécanique avec SiC (faible coefficient d'expansion thermique). Au début des années 1990, le ORNL (Oak Ridge National Laboratory) a développé des revêtements riches en mullite à l'aide d'un procédé par voie barbotine [Federer, 1990]. Simultanément, Solar Turbines a testé l'élaboration de dépôts en mullite par projection plasma [Price et al., 1992]. Les revêtements de mullite élaborés par ces deux procédés se fissurent lorsqu'ils sont soumis à une atmosphère corrosive à haute température.

Les travaux de la NASA Glenn ont mis en évidence l'origine de cette fissuration dans le cas des dépôts de mullite réalisés par projection plasma [Lee, Miller, Jacobson, 1995]. En raison d'un refroidissement rapide au cours de leur élaboration, une quantité importante de mullite amorphe est présente au sein du dépôt. Une exposition à une température supérieure à 1000°C provoque la cristallisation de la mullite. Cette cristallisation s'accompagne d'une contraction volumique qui engendre une fissuration de l'oxyde, favorisant la diffusion des espèces oxydantes et entraînant la récession du substrat. En chauffant le substrat à des températures supérieures à la température de cristallisation de la mullite, la NASA Glenn a élaboré des dépôts de mullite entièrement cristallisés et possédant une meilleure adhérence et résistance à la fissuration [Lee et al., 1996b]. Industriellement, la réalisation de la projection plasma au sein d'un four complique la mise en place et le déplacement (en translation, en rotation) des pièces à revêtir lorsque celles-ci sont de forme complexe.

Au milieu des années 90, les travaux sur la volatilisation ont alerté sur la nécessité de protéger le revêtement contre la vapeur d'eau. La haute activité de la silice dans la mullite (0,3 – 0,4) entraîne la volatilisation de la silice contenue dans la mullite suite à une exposition à un environnement de combustion, ce qui laisse en surface du revêtement une couche poreuse d'alumine non protectrice (Figure I.11) [Lee, Miller, Jacobson, et al., 1995 ; Lee, 2000a].

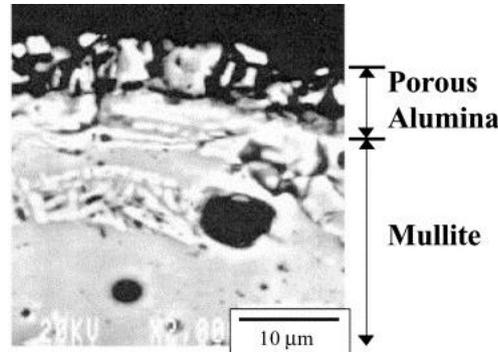


Figure I.11 : Vue en coupe d'un revêtement de mullite sur SiC après un test sur banc d'essai de combustion (50 h, 1230°C, 6 atm, ratio carburant-air de 1,9, $v_{\text{gas}}=20$ m/s)[Lee, 2000a].

La recherche s'est orientée vers le développement d'un revêtement limitant le phénomène de volatilisation. La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ), utilisée dans les systèmes de barrière thermique (TBC, Thermal Barrier Coating) s'est imposée dans les travaux de la NASA Glenn. La première génération de barrière environnementale était née : un système bicouche composé d'une couche intermédiaire en mullite assurant l'adhérence et d'une couche supérieure en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ, $\text{ZrO}_2 - 8\%$ massique de Y_2O_3), protégeant contre la vapeur d'eau. Malheureusement, ce système n'est protecteur contre la vapeur d'eau que pendant quelques centaines d'heures à 1300°C. Après des temps longs sous cyclage thermique, la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche intermédiaire de mullite et la couche supérieure de YSZ (facteur 2) engendre la fissuration et la délamination de l'EBC [Lee et al., 1996a ; Lee, 2000b]. Les fissures constituent des chemins privilégiés de diffusion de la vapeur d'eau vers SiC : un oxyde se forme en surface de SiC puis se volatilise (Figure I.12). Le substrat n'est alors plus protégé par le revêtement et subit une récession. Les travaux ont par la suite cherché à améliorer la durée de vie du revêtement en développant une nouvelle couche supérieure présentant une meilleure compatibilité thermomécanique avec la mullite.

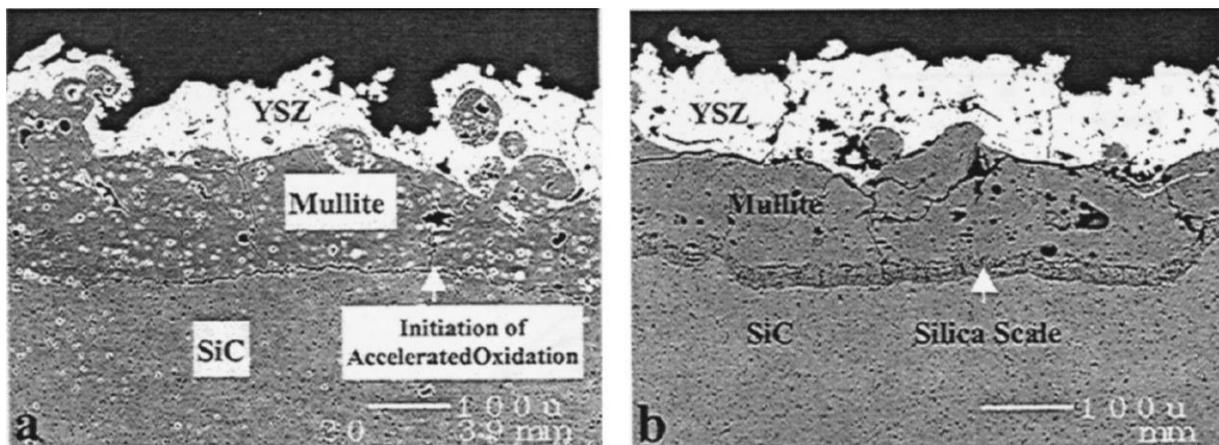


Figure I.12 : Vue en coupe d'un revêtement de mullite/YSZ sur SiC après un test en cyclage thermique en présence de vapeur d'eau (1300°C, cycle de 2 h, 90 % $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$), 1 atm) [Lee, 2000b] (a) 100 h ; (b) 200 h.

2.3.2. Deuxième génération : le système Si/mullite (+ BSAS)/BSAS

Dans le cadre du programme américain HSR-EPM (High Speed Research-Enabling Propulsion Materials), un nouveau matériau de couche supérieure a été sélectionné : l'aluminosilicate de baryum et de strontium (BSAS, $(\text{BaO})_x(\text{SrO})_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$). La résistance à la fissuration de ce matériau est meilleure du fait de son faible module d'Young et de son faible coefficient de dilatation thermique ($4 - 5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$). Le BSAS est également introduit dans la couche intermédiaire de mullite (à une teneur de 20 % massique) de manière à limiter sa fissuration [Lee, Eldridge, et al., 2005]. Un autre point d'amélioration consiste en l'ajout d'une couche de silicium au système [Lee, 2000a]. Située entre le CMC et la couche intermédiaire en mullite+BSAS, elle améliore l'adhérence du système et limite l'épaisseur d'oxyde formé à l'interface mullite+BSAS/Si par comparaison avec une interface mullite+BSAS/SiC (Figure I.13).

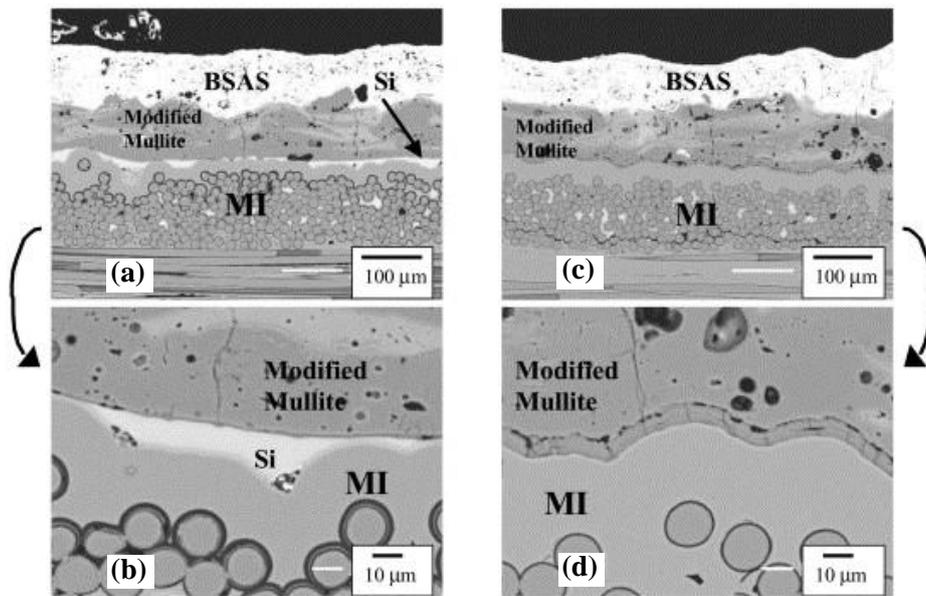


Figure I.13 : Vue en coupe d'un système MI-CMC/Si/(mullite + BSAS)/BSAS après un test en cyclage thermique en présence de vapeur d'eau (500 h, 1300°C, cycle de 2 h, 90 % H₂O/O₂, 1 atm) [Lee, 2000a]. MI signifie Melt Infiltration, le procédé d'élaboration du CMC. (a) Présence de Si à l'interface CMC/EBC, (b) Grossissement de l'interface CMC/EBC de l'image a, une épaisseur d'oxyde faible est formée en présence de Si ; (c) Absence de silicium à l'interface CMC/EBC ; (d) Grossissement de l'interface CMC/EBC de l'image c, une épaisseur d'oxyde importante est formée en l'absence de silicium.

Le système multicouche formé (Figure I.14) est constitué d'une couche de liaison à base de silicium (fonction d'adhérence), d'une couche intermédiaire en mullite + BSAS (barrière chimique) et d'une couche supérieure en BSAS (protection contre la corrosion). Ce système a été testé avec succès sur des liners en composite SiC/SiC (soumis à une température maximale d'environ 1250°C) sur trois turbines à gaz Solar Turbine Centaur 50s. Il a démontré une tenue en fonctionnement de plus de 10 000 heures sans ruine. Mais cette deuxième génération d'EBC n'est pas adaptée à des températures d'utilisation supérieures à 1300°C. Une réactivité entre le BSAS et la silice formée par oxydation du silicium (équilibre eutectique autour de 1300°C) provoque la formation d'un verre à bas point de fusion (Figure I.15), qui dégrade l'interface et entraîne la décohésion de la barrière environnementale [Lee et al., 2003]. De plus, au-dessus de 1400°C, le BSAS subit une récession importante par volatilisation lorsqu'il est soumis à une atmosphère de combustion (Figure I.16) [More et al., 2002]. Une récession d'environ 70 µm après 1000 h à 1400°C ($P = 6 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6 \text{ atm}$, $v_{\text{gaz}} \approx 24 \text{ m/s}$) a été prédite par Lee et al. [Lee et al., 2003]. Une utilisation des CMC à base Si à plus haute température nécessite le développement de revêtements plus résistants à la volatilisation et compatibles thermochimiquement avec SiC et Si.

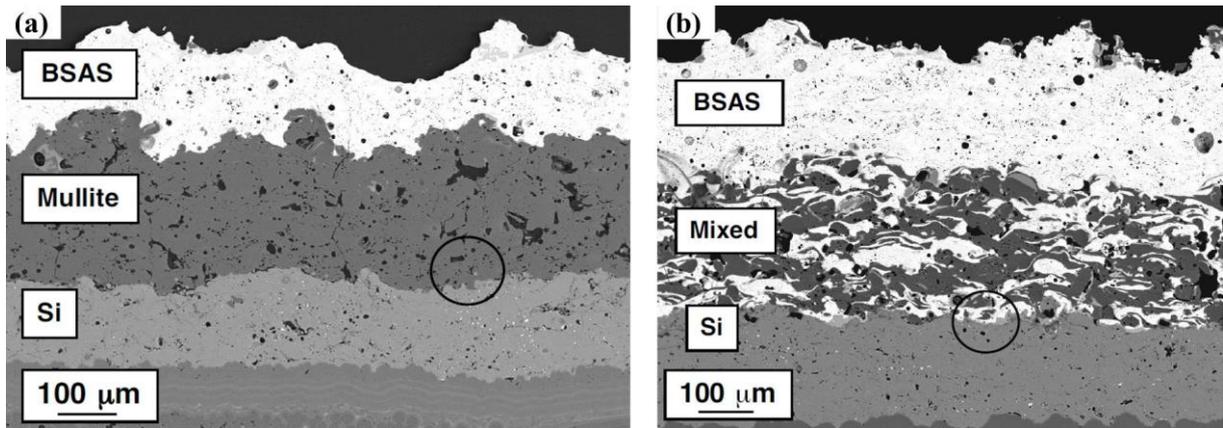


Figure I.14 : Vue en coupe d'une EBC de 2^{ème} génération après élaboration par APS (a) Système Si/mullite/BSAS ; (b) Système Si/mullite+BSAS/mullite [More et al., 2002].

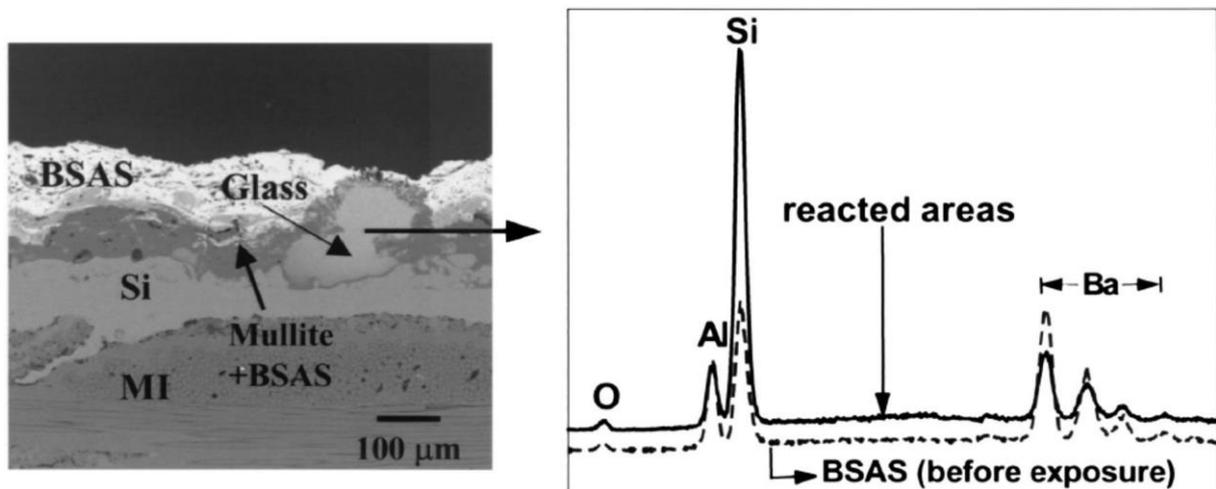


Figure I.15 : Vue en coupe d'un système Si/(mullite + BSAS)/BSAS déposé par APS sur un MI CFC (melt-infiltrated SiC/SiC continuous-fiber-reinforced composite) après un test en cyclage thermique en présence de vapeur d'eau (1400°C, cycle de 1 h, 1 atm, 90 % H₂O/O₂, v_{gaz}=2,2 cm/s)[Lee et al., 2003].

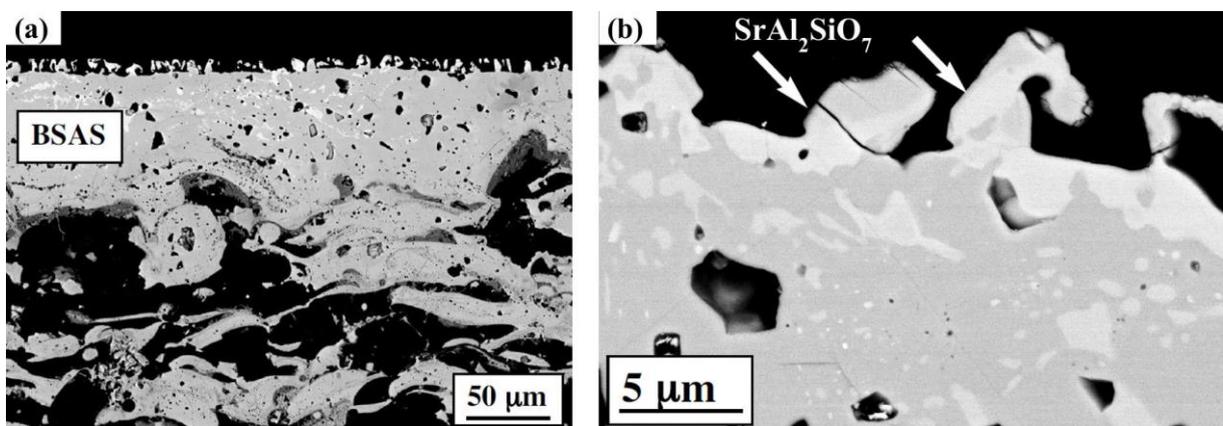


Figure I.16 : Vue en coupe en électrons rétrodiffusés d'une couche supérieure BSAS partiellement volatilisée après test en service (a) Vue globale ; (b) Vue à plus fort grossissement de la surface [More et al., 2002].

2.3.3. Troisième génération à base de silicate de terre rare

Dans les années 2000, la NASA lance un nouveau programme de recherche, l'UEET (UltraEfficient Engine Technology), visant à développer des barrières environnementales pouvant supporter des températures de 1482°C (2700°F) à la surface de l'EBC et de 1316°C (2400°F) à l'interface CMC/EBC. Les silicates de terre rare se sont imposés dans le cadre de ce programme en raison de leur faible taux de volatilisation sous atmosphère humide, leur température de fusion élevée, leur faible constante de perméabilité à l'oxygène et dans le cas de certaines terres rares, leur coefficient de dilatation thermique proche du SiC [Lee, Fox, et al., 2005]. L'idée de ce type de matériaux est issue de l'utilisation des oxydes de terre rare en tant qu'ajout de frittage du nitrure de silicium. Deux types de silicates de terre rare existent : les monosilicates de terre (RE_2SiO_5) et les disilicates de terre rare ($RE_2Si_2O_7$) où RE signifie Rare Earth (terre rare en anglais). Les terres rares sont un groupe de métaux formés par le scandium, l'yttrium et les lanthanides (famille de matériau du tableau périodique comprenant quinze éléments allant du lanthane n°57 au lutécium n°71).

2.3.3.1. Comparaison des propriétés des différents silicates de terre rare

Un grand nombre de travaux ont été menés dans l'intention d'identifier la nature de la terre rare et le composé défini (monosilicate ou disilicate) le plus prometteur en tant que barrière environnementale. Différentes propriétés clés telles que la stabilité structurale en température, la compatibilité thermomécanique avec le CMC et la volatilisation ont été comparées.

- Stabilité structurale :

Les disilicates de terre rare ($RE_2Si_2O_7$) sont composés de doubles tétraèdres Si_2O_7 et de cations de terre rare. Ils possèdent une grande variété de polymorphes (Figure I.17), dont le nombre varie en fonction de la terre rare [Felsche, 1973]. Il existe au total sept polymorphes distincts : A (γ), B (α), C (β), D (γ), E (δ), F, G (z). Un disilicate d'yttrium a six polymorphes : γ , α , β , γ , δ et possiblement z, tandis qu'un disilicate d'ytterbium n'en a que deux : α et β .

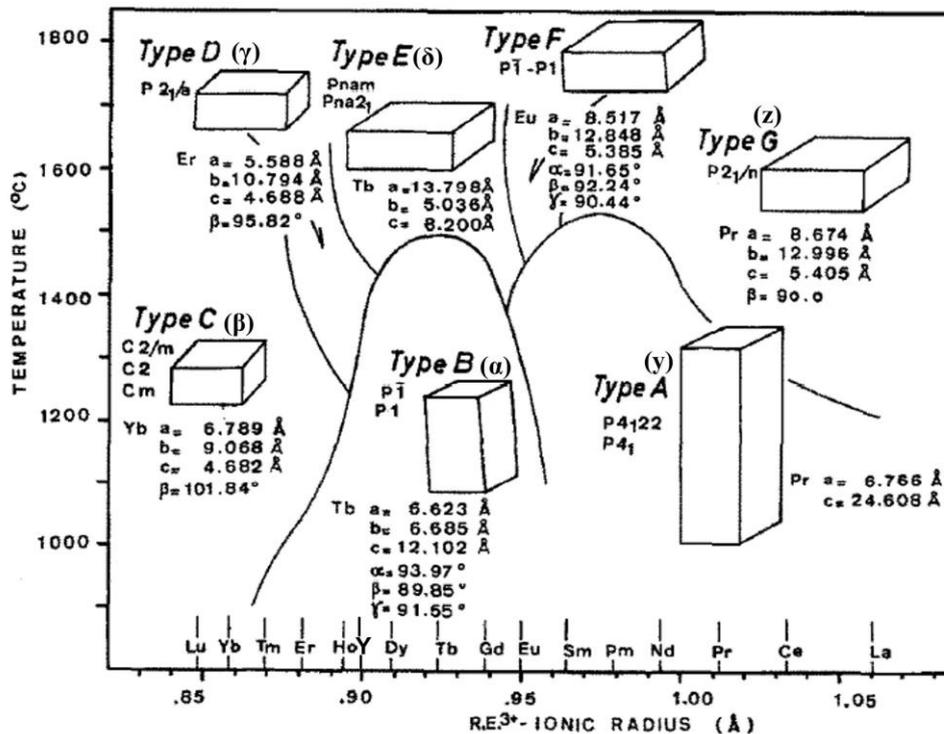


Figure I.17 : Diagramme de stabilité des polymorphes de disilicate de terre rare [Felsche, 1970].

Les monosilicates de terre rare (RE_2SiO_5) sont quant à eux constitués d'arrangements de tétraèdres SiO_4 et de tétraèdres O-RE_4 (où O est un oxygène non lié au silicium). En fonction de la terre rare, ils existent sous la forme de deux types de structure cristallographique monoclinique. La structure des terres rares de grand rayon ionique (groupe A, lanthane au terbium dans la classification du tableau périodique) nommée X_1 est de type $\text{P2}_1/\text{c}$. Celle des terres rares de petit rayon ionique (groupe B : dysprosium jusqu'au lutétium) nommé X_2 est de type $\text{C2}/\text{c}$. Il semble que les monosilicates de certaines terres rares ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{ou Dy}$) n'ont pas de polymorphes, tandis que les monosilicates d'autres terres rares, comme par exemple Y, ont un polymorphe haute température (X_2) et un polymorphe basse température (X_1). Le polymorphisme d'un matériau de revêtement doit être évité car il est souvent accompagné de changements volumiques engendrant l'apparition de contraintes et de fissures néfastes à la tenue du système. Les monosilicates ou disilicates de terre rare ne présentant pas (ou à défaut peu) de polymorphes sont les plus adaptés à une utilisation en tant que barrière environnementale. La formation d'une solution solide est aussi envisagée de manière à stabiliser une phase cristallographique. La substitution des atomes d'yttrium par des atomes d'ytterbium stabilise par exemple la phase cristallographique β .

- Compatibilité thermomécanique :

Les valeurs de coefficient d'expansion thermique (en français CET, en anglais CTE signifiant Coefficient of Thermal Expansion) des disilicates de terre rare varient entre les différents polymorphes [Dolan et al., 2008 ; Fernández-Carrión et al., 2013]. Seuls les CET des $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}$) et des $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Ho}$) sont compatibles avec la mullite et SiC (de l'ordre de 4 à $5,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (Figure I.18).

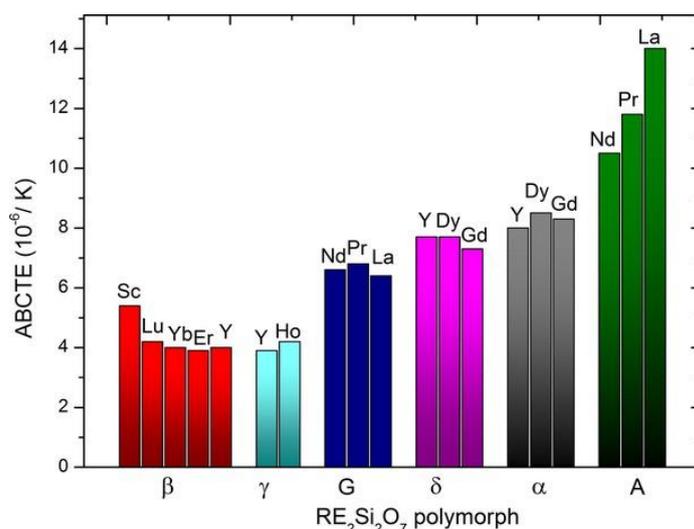


Figure I.18 : ABCTE (Apparent Bulk Coefficients of Thermal Expansion) des disilicates de terre rare [Fernández-Carrión et al., 2013].

Les valeurs de CET des monosilicates de terre rare sont plus élevées [Al Nasiri et al., 2016]. Ceux des terres rares Er, Lu, Y et Yb sont de l'ordre de $6 - 7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Le CET de $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est plus élevé : $10,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. A cause de la difficulté à élaborer des composés purs de monosilicate, la valeur de CET varie en fonction de la pureté du matériau (présence d'oxyde de terre rare ou de disilicate de terre rare résiduels).

$\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, des mélanges $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE}_2\text{SiO}_5$ ou des systèmes multicouches ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE}_2\text{SiO}_5$) avec $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}$ ou Y sont à privilégier en raison de leur compatibilité thermomécanique avec SiC.

- Perméabilité à l'oxygène :

Plusieurs auteurs ont cherché à identifier le composé (monosilicate ou disilicate), la terre rare et la microstructure possédant la plus faible perméabilité ionique à l'oxygène dans le but de minimiser la cinétique d'oxydation du matériau. La perméabilité ionique à l'oxygène des disilicates de terre rare est inférieure par rapport aux monosilicates de terre rare [Arnal, 2017]. La création de lacunes d'oxygène est plus facile dans le cas de groupements SiO_4 (cas du monosilicate) par rapport aux groupements Si_2O_7 (cas du disilicate) [Liu et al., 2012 ; 2013]. Les perméabilités à l'oxygène ionique de DSY et DSYb sont inférieures à celles de DSLu et DSEr [Arnal, 2017]. Il semble même que la perméabilité à l'oxygène ionique de DSY soit inférieure à celle de DSYb [Arnal, 2017 ; Lu, Cao, et al., 2018]. Ces différences seraient liées à la cristallographie et notamment aux liaisons Si-O et RE-O plus courtes au sein du DSY [Lu, Cao, et al., 2018]. Ces liaisons contiennent le site de liaison de l'oxygène qui est la lacune d'oxygène la plus probable dans ces systèmes [Liu et al., 2013]. Sous air humide, lorsque les espèces oxydantes sont HO^\cdot et O^{2-} , DSYb semble être le revêtement le plus protecteur. Ceci serait dû à des différences de système cristallographique influençant le rapport du flux des ions $\text{O}^{2-}/\text{HO}^\cdot$ diffusant dans le revêtement [Arnal, 2017].

La microstructure du revêtement influe également sur les propriétés de transport des espèces oxydantes. Les joints de grains jouant le rôle de barrière de diffusion, une faible granulométrie limite la diffusion ionique des espèces [Arnal, 2017].

- Vitesse de volatilisation sous atmosphère humide :

En condition d'utilisation, la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère de combustion réagit avec les silicates de terre rare en formant des hydroxydes volatils de type $\text{Y}(\text{OH})_3$ ou $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ce phénomène est appelé volatilisation. Il a été démontré qu'en raison d'une plus faible activité de la silice [Lee, Fox, et al., 2005], les monosilicates de terre rare possèdent des vitesses de récession plus faibles que les disilicates. Les joints de grains constituant des zones préférentielles d'oxydation, une taille de grains importante est à privilégier pour limiter la récession du matériau par volatilisation [Arnal, 2017]. L'identification de la terre rare conférant au matériau la meilleure résistance à la volatilisation est compliquée, en témoignent les travaux parfois contradictoires dans la littérature [Lee, Fox, et al., 2005 ; Courcot, 2009 ; Ueno et al., 2004 ; Arnal, 2017 ; Al Nasiri et al., 2017]. La contamination liée à l'utilisation de creusets en alumine [Maier et al., 2007], les différentes conditions de tests et les différences d'élaboration (et donc de pureté des matériaux) rendent un classement difficile.

Cinibulk a observé la présence de phases amorphes résiduelles au niveau des joints de grains des disilicates. La diffusion des espèces cationiques de terre rare et d'impuretés à travers cette phase amorphe résiduelle jusqu'à la surface oxydée étant le mécanisme limitant l'oxydation, une phase amorphe de viscosité élevée (petit rayon ionique de la terre rare) a une meilleure résistance à l'oxydation [Cinibulk et al., 1992]. La nature de la terre rare joue ainsi sur la force de champ ionique des dopants représentant la force de la liaison entre le cation (terre rare) et les ions (oxygènes) situés à proximité et s'exprimant comme le rapport de la valence sur le carré du rayon ionique du cation [Yu et al., 2004]. Lorsque celle-ci augmente, la diffusivité des cations décroît, la stabilité et la réfractarité des silicates augmentent, améliorant la résistance à l'oxydation/corrosion. Un classement des terres rares en fonction de la taille du rayon ionique est envisageable : plus le rayon ionique de la terre rare est petit, moins le matériau est sensible à la volatilisation. Les silicates de scandium et de lutétium seraient alors les moins sensibles à la volatilisation (Tableau I.1).

D'autres auteurs établissent un classement en fonction de la force des liaisons Si-O, dont ils rendent compte par le biais de calculs de la population de Mulliken [Wang et al., 2009 ; Han et al., 2018]. Les silicates de lutétium seraient alors plus sensibles à la volatilisation que les silicates d'yttrium et d'ytterbium (Tableau I.1). Il est à noter que dans ce classement, plusieurs monosilicates (RE = Yb, Er, Y, Sc) possèdent des résistances semblables à la corrosion en présence d'eau. La formation d'une solution solide par substitution d'une terre rare d'un silicate donné par une autre terre rare améliore le

comportement en corrosion d'un silicate (par exemple la substitution de Y par Yb ou Sc dans $Y_2Si_2O_7$, Yb par Sc dans Yb_2SiO_5 ou Y par Sc dans Y_2SiO_5) [Wang et al., 2009 ; Han et al., 2018].

Critère de classement	Résistance à la corrosion en présence de vapeur d'eau (de la plus élevée à plus faible)
Rayon ionique	$DSSc > DSLu > DSYb > DSEr > DSY$
Population de Mulliken des liaisons Si-O	$DSYb > DSSc > DSY > DSLu$
	$MSYb \approx MSEr \approx MSY \approx MSSc > MSLu$

Tableau I.1 : Classement de la résistance à la corrosion en présence de vapeur d'eau des silicates.

Les monosilicates possédant une plus grande résistance à la corrosion en présence de vapeur d'eau que les disilicates, ils sont les plus adaptés en surface de l'EBC dans des revêtements multicouches. En ce qui concerne le choix de la terre rare, il n'existe à l'heure actuelle aucun consensus sur le monosilicate de terre rare le plus résistant à la corrosion.

Au bilan, les disilicates d'yttrium et d'ytterbium ont été identifiés comme prometteurs en tant que barrières environnementales. Ils garantissent la stabilité structurale et la compatibilité thermomécanique des barrières environnementales tout en limitant leur perméabilité aux espèces oxydantes et leur sensibilité aux phénomènes de récession. Des systèmes multicouches disilicate/monosilicate ou la formation d'une solution solide peuvent également être envisagés.

2.3.3.2. Développement des systèmes multicouches à base de silicate de terre rare

De nombreux concepts de revêtements à base de silicate de terre rare ont été proposés dans la littérature [Lee, Fox, et al., 2005 ; Lee, 2006]. Parmi eux, un système tricouche réalisé par projection plasma constitué d'une sous-couche à base de silicium (fonction d'adhérence, réservoir à cation limitant l'oxydation et la volatilisation du SiC), une couche intermédiaire à base de mullite (barrière de diffusion contre les espèces oxydantes) et une couche supérieure en Yb_2SiO_5 (protection contre la volatilisation) s'est démarqué [Richards, Begley, et al., 2015]. Des vues en coupe de ce revêtement avant et après test sous cyclage thermique en présence de vapeur d'eau sont présentées en Figure I.19 et Figure I.20. Avant la réalisation de tests d'oxydation/corrosion sous cyclage thermique, des fissures verticales se propageant jusqu'à l'interface Si/mullite sont déjà observées après élaboration à l'issue du traitement de stabilisation/cristallisation à 1300°C (Figure I.19). Après une exposition au cyclage thermique en présence de vapeur d'eau, une couche de silice fissurée s'est formée (Figure I.20). Des cavités sont visibles au fond des fissures verticales, et des fissures se sont localement propagées entre ces cavités.

Un mécanisme d'endommagement a été proposé par Richards et son équipe [Richards, Begley, et al., 2015]. Après le traitement de cristallisation, des contraintes en tension sont générées dans Yb_2SiO_5 et dans la mullite du fait des différences de CET entre les couches (voir Tableau I.2). Ces contraintes engendrent la formation de fissures verticales se propageant jusqu'à l'interface Si/mullite (Figure I.21 a). Sous cyclage thermique à 1316°C en présence d'une atmosphère riche en vapeur d'eau, ces fissures constituent des chemins préférentiels d'accès des espèces oxydantes (O_2 et H_2O). En fond de fissures, les espèces oxydantes réagissent avec le silicium en formant de la silice. Du fait de la présence de H_2O , la silice formée est cristallisée, sous forme de cristobalite β . Une légère volatilisation de la silice se produit et crée des cavités en fond de fissures (Figure I.21 b). Au refroidissement, la cristobalite β se transforme en cristobalite α autour de 220°C. Cette transformation provoque une contraction volumique de l'oxyde de l'ordre de 4,5 % engendrant une micro-fracturation de la silice (Figure I.21 c). Au cours des cycles thermiques suivant, l'épaississement de la silice et les transformations de phase successives provoquent la coalescence des fissures et peuvent mener à terme à la délamination du revêtement à l'interface SiO_2 /mullite (Figure I.21 d). Cette délamination s'initie au niveau des bords de l'échantillon.

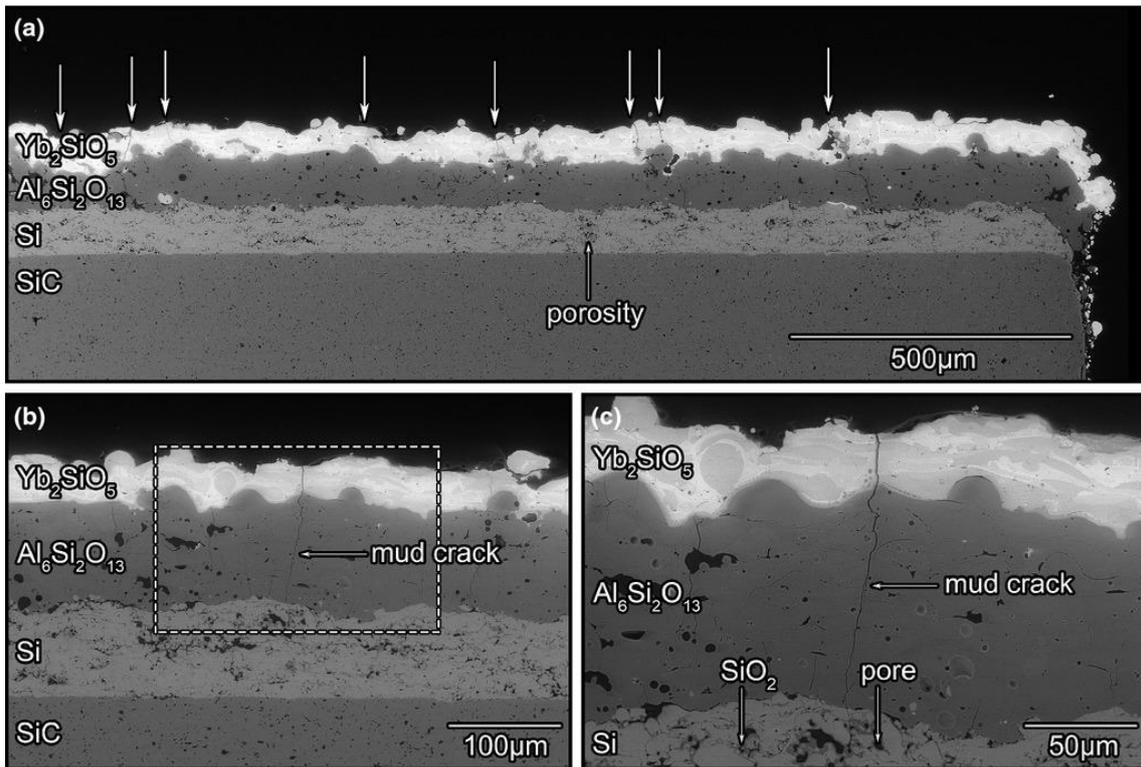


Figure I.19 : Vue en coupe en électrons rétrodiffusés d'un système tricouche Si/mullite/MSYb déposé par APS après un traitement de stabilisation/cristallisation (1300°C, 20 h, air) [Richards, Begley, et al., 2015] (a) Vue générale, les fissures étant indiquées par les flèches blanches ; (b) Vue à plus fort grossissement du système tricouche dans une zone où la fissure s'est propagée jusqu'à la couche de mullite ; (c) Détail de la zone encadrée montrant l'arrêt de la fissure à l'interface silicium/mullite.

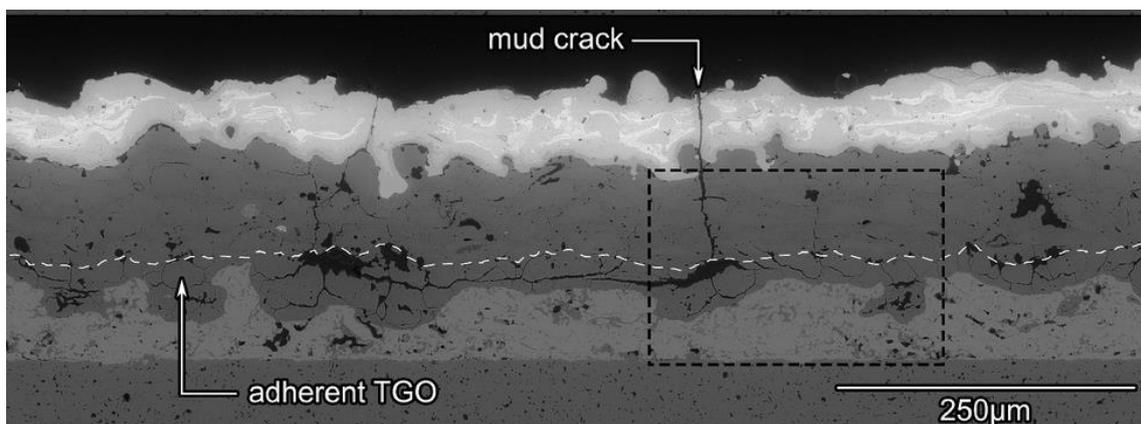


Figure I.20 : Vue en coupe en électrons rétrodiffusés d'un système tricouche Si/mullite/MSYb après un test en cyclage thermique en présence de vapeur d'eau (600 cycles, cycle de 1 h à 1316°C puis 10 min à 110°C, 90 % H₂O/10 % O₂, 1 atm, v_{gaz}= 4,4 cm/s) [Richards, Begley, et al., 2015]. La ligne pointillée indique l'emplacement de l'interface TGO/mullite.

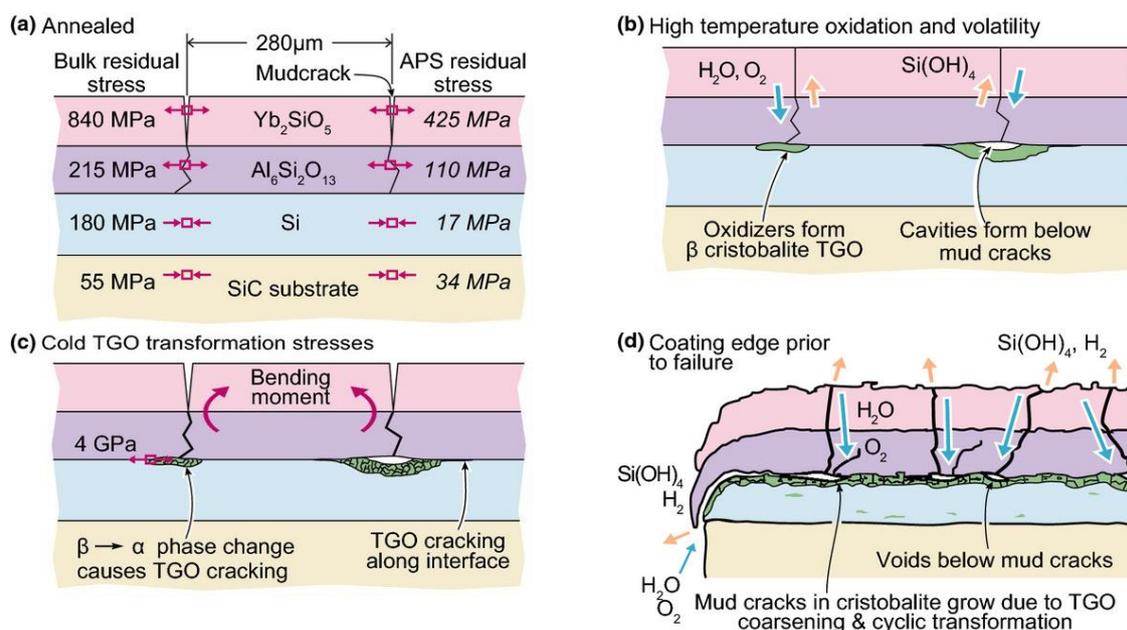


Figure 1.21 : Mécanisme d'endommagement du système Si/mullite/MSYb [Richards, Begley, et al., 2015] (a) Traitement de cristallisation ; (b) Oxydation à haute température et volatilisation ; (c) Refroidissement ; (d) Cycles répétés.

Matériau	CET ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Référence
SiC/SiC	4,5 – 5,5	[Lee, Fox, et al., 2005]
Si	3,5 – 4,5	[Lee, Fox, et al., 2005]
Cristobalite α Cristobalite β	30 3,1	[Richards, Begley, et al., 2015]
YSZ	10,7	[Vaßen et al., 2001]
Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2$)	5 – 6	[Lee, Fox, et al., 2005]
BSAS celsian	4 – 5	[Lee, Fox, et al., 2005]
Y_2SiO_5	6,9	[Al Nasiri et al., 2016]
$\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	3,9	[Sun et al., 2008]
Yb_2SiO_5	7,2	[Al Nasiri et al., 2016]
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	4,1	[Richards et al., 2016]

Tableau I.2 : Coefficients d'expansion thermique des constituants des différentes générations de barrière environnementale.

Un système à compatibilité thermomécanique améliorée a été développé par les mêmes auteurs [Richards et al., 2016]. Ce revêtement est constitué d'une couche supérieure en disilicate d'ytterbium ($\text{CET} = 4,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et d'une couche de liaison en silicium ($\text{CET} = 3,5 - 4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), toutes deux déposées par APS. A l'issue du traitement de cristallisation post-élaboration, ce système ne présente pas de fissures verticales comme celles qui avaient pu être observées dans le système Si/mullite/DSYb. Ce système a démontré une excellente tenue en cyclage thermique à 1316°C en présence de vapeur d'eau (90 % $\text{H}_2\text{O}/10\%$ O_2), le revêtement ayant été capable de protéger le substrat de carbure de silicium pendant 2000 cycles (voir Figure I.22). Ce système est néanmoins plus sensible à la volatilisation que le système Si/mullite/MSYb : une volatilisation du revêtement est observée en surface sur une épaisseur de $15 \mu\text{m}$ à l'issue des 2000 cycles.

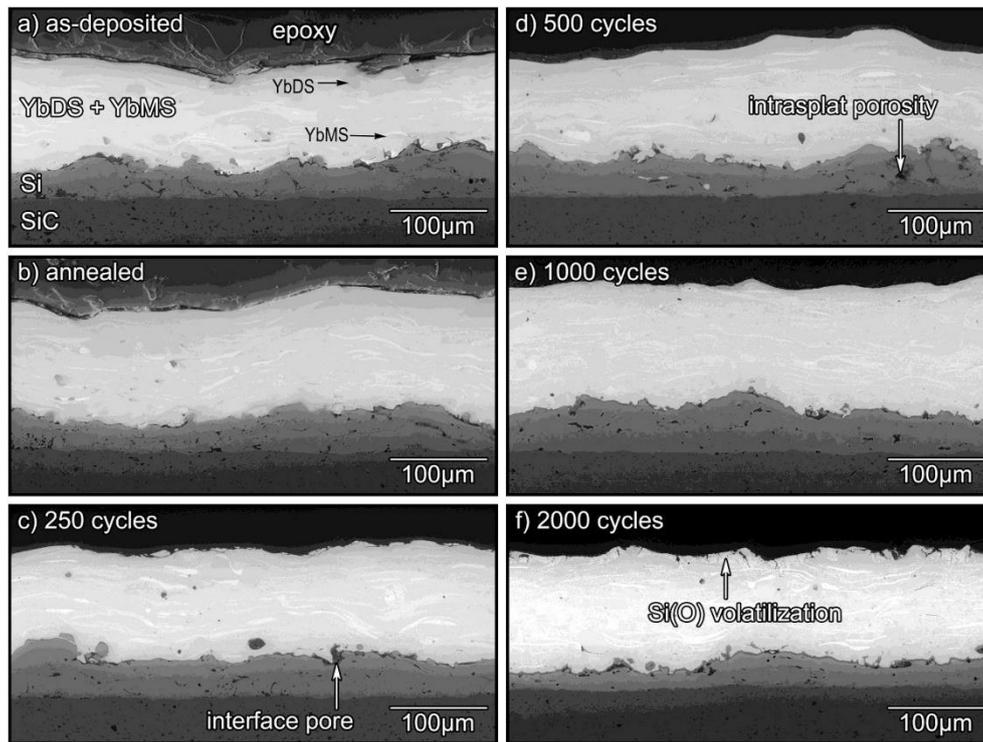


Figure I.22 : Vue en coupe en électrons rétrodiffusés d'un système bicouche (DSYb + 15 % vol MSYb)/Si avant et après cyclage thermique en présence de vapeur d'eau (cycle de 1 h à 1316°C puis 10 min à 110°C, 90 % H₂O/10 % O₂, 1 atm, $v_{\text{gaz}} = 4,4$ cm/s) [Richards et al., 2016] (a) après dépôt. YbDS + YbMS signifie DSYb et MSYb en anglais ; (b) après traitement de cristallisation ; (c) après 250 cycles ; (d) après 500 cycles ; (e) après 1000 cycles ; (f) après 2000 cycles.

2.3.4. Récapitulatif du système de troisième génération

Les systèmes actuels de barrière environnementale (systèmes de génération 3) sont donc des revêtements multicouches (voir Figure I.23) constitués du substrat vers le milieu extérieur de l'enchaînement des couches suivant : une couche d'accroche en silicium (bond coat), une couche intermédiaire d'oxyde (TGO, Thermally Grown Oxide) et une ou plusieurs couches supérieures en silicate de terre rare (top coat).

La couche d'accroche (aussi appelée sous-couche ou couche de liaison, bondcoat) assure la liaison mécanique et physico-chimique avec le substrat. Elle joue également le rôle de couche sacrificielle (cette couche étant consommée par les espèces oxydantes et non le CMC) et limite l'oxydation interne des CMC qui ne sont pas complètement densifiés à l'issue de leur élaboration. Le silicium s'est imposé comme matériau de couche d'accroche. Il possède certes une cinétique d'oxydation plus rapide que SiC, mais il présente l'avantage de ne pas former au cours de son oxydation d'espèces gazeuses (CO/CO₂), qui en s'accumulant provoqueraient l'apparition potentielle de fissures et de pores à l'interface CMC/EBC. Il est également compatible thermomécaniquement avec le substrat ($\text{CET} = 3,5 - 4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). La couche intermédiaire d'oxyde croît au cours de l'exposition à l'environnement oxydant/corrosif suite à la diffusion des espèces oxydantes à travers le revêtement jusqu'à la couche d'accroche. Cette couche en silice constitue la dernière barrière contre l'oxydation de la couche d'accroche. Les couches supérieures en silicate de terre rare protègent le CMC contre la volatilisation et jouent le rôle de barrière de diffusion des espèces oxydantes.

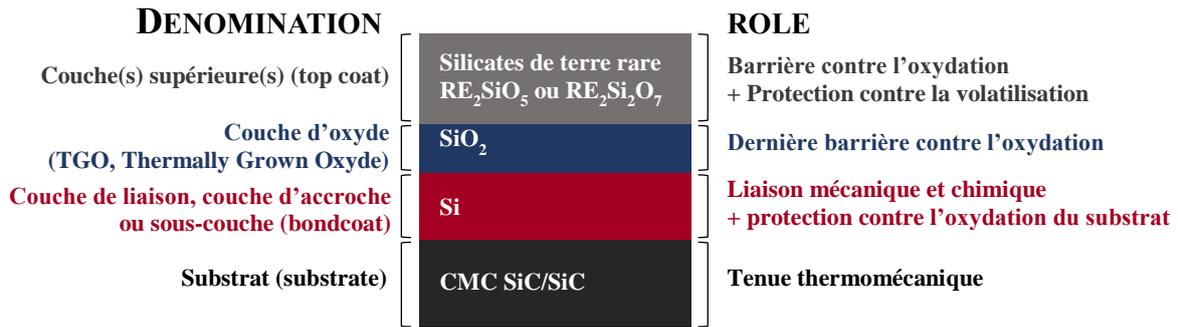


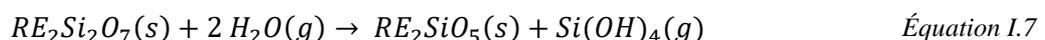
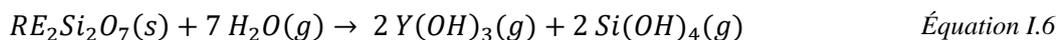
Figure I.23 : Diagramme schématique des systèmes actuels de barrière environnementale.

2.4. Les limites des systèmes actuels de barrière environnementale

En fonctionnement, les systèmes actuels de barrière environnementale (système Si/ $RE_2Si_2O_7$ avec RE = Y ou Yb) sont exposés à de multiples sources de dégradation : la récession de surface par volatilisation, l'attaque par les sables fondus désignés par l'acronyme CMAS (Calcium-Magnesium Aluminosilicate signifiant Aluminosilicate de Calcium et de Magnésium), les impacts par des corps étrangers (FOD, Foreign Object Damage), l'érosion par de fines particules, les contraintes thermiques et thermomécaniques et la diffusion des espèces oxydantes à travers l'EBC provoquant l'oxydation de la sous-couche en présence de vapeur d'eau.

2.4.1. La récession de surface par volatilisation

Les disilicates de terre rare ayant été sélectionnés à cause de leur résistance à la volatilisation, leur vitesse de volatilisation est faible. Une importante variabilité des résultats (voir Tableau I.3) pouvant aller jusqu'à un ordre de grandeur est observée. Dans le cadre de plusieurs travaux [Ueno et al., 2008 ; Richards et al., 2016 ; Arnal, 2017], une volatilisation directe du disilicate selon l'Équation I.6 n'est pas observée. Une volatilisation sélective de la silice présente dans le disilicate selon l'Équation I.7 engendre la formation de monosilicate en surface du revêtement (Figure I.24). Cette transformation étant accompagnée d'une contraction volumique (26 % dans le cas de Yb), la couche de monosilicate formée en surface du revêtement est poreuse, ce qui favorise la volatilisation. Il est à noter que cette transformation est bénéfique, MSYb étant plus résistant à la volatilisation que DSYb. L'écart entre les vitesses de récession mesurées dans la littérature s'explique ainsi par les différences de conditions de test, qui entraînent la formation ou non d'une couche de monosilicate en surface [Lee, 2014]. Lorsque cette couche est assez conséquente (par exemple au cours d'une exposition à une haute vitesse de gaz et/ou à une haute pression de vapeur d'eau), le revêtement devient moins sensible à la volatilisation : la vitesse de récession mesurée est plus faible. Une profondeur d'attaque du DSYb de 5 à 15 μm a été mesurée à l'issue d'une exposition au cyclage thermique en présence de vapeur d'eau (2000 cycles, cycle de 1 h à 1316°C puis 10 min à 110°C, 90 % H_2O /10 % O_2 , $P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$, $v_{\text{gaz}} = 4,4 \text{ cm/s}$) [Richards et al., 2016]. La couche de MSYb formée sur cette épaisseur attaquée semble adhérente. Cependant après cyclage thermique, les différences de coefficient de dilatation thermique entre le monosilicate et le disilicate provoquent localement l'apparition de fissures au sein du revêtement et engendrent à terme l'écaillage de la couche de monosilicate [Richards et al., 2016].



EBC	DSYb (Yb ₂ Si ₂ O ₇)			DSYb (Y ₂ Si ₂ O ₇)		SiO ₂
Référence	[Maier et al., 2005] ⁽¹⁾	[Lee, Fox, et al., 2005] ⁽²⁾	[Klemm et al., 2004] ⁽³⁾	[Maier et al., 2005] ⁽¹⁾	[Klemm et al., 2004] ⁽³⁾	[Maier et al., 2005] ⁽¹⁾
Perte de masse surfacique par heure du fait de la volatilisation (x 10 ⁻³ mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	2,6	1,5	0,1	1,9	0,1	14,4

⁽¹⁾ Four d'oxydation/corrosion (tube Al₂O₃) T = 1500°C, v_{gaz}=13 cm/s, PH₂O = 0,3 atm, P_{tot} = 1 atm.

⁽²⁾ ATG sous air humide (tube en quartz) T = 1500°C, v_{gaz} = 4,4 cm/s, PH₂O = 0,5 atm, P_{tot} = 1 atm.

⁽³⁾ Banc d'essai de combustion T = 1450°C, v_{gaz} = 100 m/s, PH₂O = 0,27 atm, P_{tot} = 1 atm.

Les vitesses de récession des différents travaux ont été converties, à l'aide du modèle de volatilisation de la silice, en vitesses de récession à T = 1500°C, v_{gaz} = 13 cm/s, PH₂O = 0,3 atm, P_{tot} = 1 atm.

Tableau I.3 : Comparaison des pertes de masse surfacique par volatilisation de DSY, DSYb et SiO₂ [Lee, 2014].

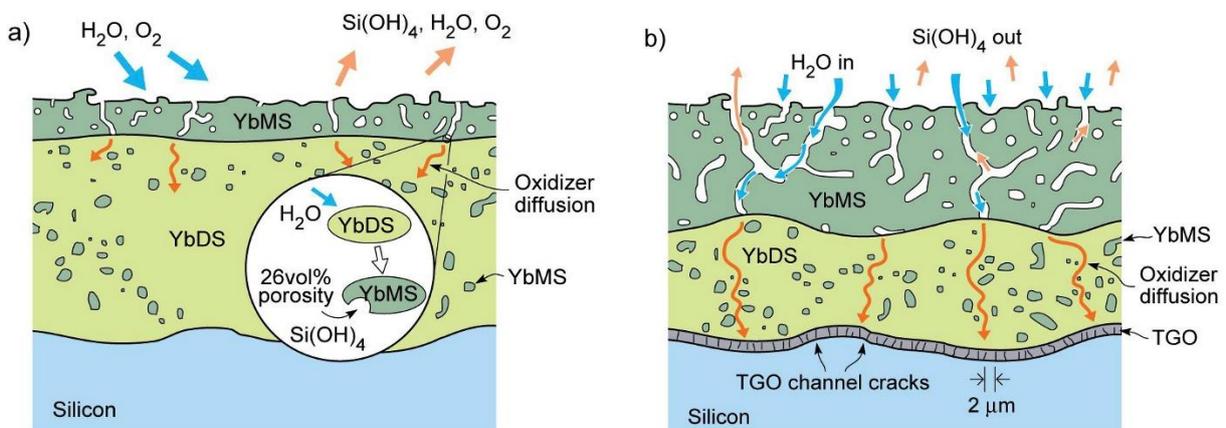


Figure 1.24 : Schématisation du phénomène de volatilisation du DSYb et d'oxydation de la sous-couche Si suite à l'exposition au cyclage thermique en présence de vapeur d'eau d'un système bicouche Si/(DSYb+15 % vol MSYb) [Richards et al., 2016] (a) Aux temps courts : apparition d'une couche poreuse de MSYb en surface suite à la volatilisation du YbDS, (b) Aux temps longs : poursuite de la volatilisation qui provoque une augmentation de l'épaisseur de monosilicate formée en surface, et formation par diffusion des espèces diffusantes à travers le revêtement d'une couche d'oxyde (TGO).

Les monosilicates se volatilisent quant à eux suivant l'Équation I.8. Leur volatilisation étant plus faible, aucune perte de masse surfacique n'a pu être observée dans le cas de MSY et MSYb, et ce même après plusieurs centaines d'heures d'essais sous haut flux de gaz en banc de combustion [Lee, 2014].



En conclusion, la récession de surface par volatilisation est un phénomène lent et ne dégradant que la surface du revêtement. La volatilisation des silicates de terre rare n'entraînera une dégradation importante du revêtement qu'après des temps longs d'exposition (milliers d'heures). Il est probable que d'autres dégradations interviennent auparavant.

2.4.2. L'impact par les sables et les corps étrangers

En fonctionnement, les barrières environnementales sont soumises à l'impact de petits objets appelés corps étrangers (FOD, Foreign Object Damage). Ces objets sont de petites particules transportées par le flux d'air (sables, sels, glaces) ou générées au sein du turboréacteur (carbone, fragments de revêtements) ou des objets de plus grande dimension (morceaux de glace, oiseaux). Les dommages provoqués par ces objets sont plus ou moins importants en fonction de leurs caractéristiques (taille, nature, vitesse, angle d'impact, fréquence d'impact ...). L'endommagement de l'EBC est localisé. Il peut aller d'une dégradation de la surface à une dégradation sur toute l'épaisseur, provoquant la ruine de l'EBC. Des impacts répétés par des objets de petite dimension comme les sables entraînent une érosion du revêtement. Les pièces en rotation dans les turbines sont particulièrement sensibles à l'érosion.

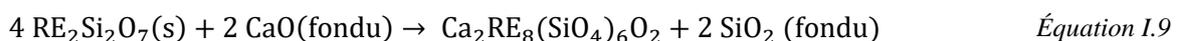
Ce type de dégradation a été très peu analysé dans le cas des barrières environnementales [Bhatt et al., 2008 ; Okita et al., 2018]. Il semble que les dégradations causées a posteriori par les particules déposées soient plus problématiques que leur impact. Certaines particules à bas point de fusion (appelées sables fondus) peuvent fondre, puis dégrader les barrières environnementales par infiltration et/ou par réaction.

2.4.3. L'attaque par les sables fondus

L'attaque par les sables fondus est un mode de dégradation ayant fait son apparition du fait de l'augmentation progressive des températures de fonctionnement des turboréacteurs. En service, diverses particules riches en silice (poussières, sables, débris, cendres volcaniques) sont ingérées par les turboréacteurs principalement au cours du décollage et de l'atterrissage et viennent se déposer à la surface des pièces. Quand la température en surface des pièces situées dans les parties chaudes des turboréacteurs dépasse la température de fusion de ces ensembles de particules ($\approx 1200^\circ\text{C}$), ces dépôts fondent et forment un verre, qui s'infiltré dans le revêtement et le dégrade.

Etant composés d'un mélange d'oxydes de calcium, de magnésium, d'aluminium, de silicium, ces dépôts sont appelés CMAS (ou encore CMFAS lorsque l'oxyde de fer est pris en compte). La composition chimique de ces dépôts est très variable en fonction de la nature des particules ingérées et de la zone géographique de vol : 25 – 40 % SiO_2 , 20 – 35 % CaO , 7 – 15 % MgO , 10 – 15 % $\text{AlO}_{1,5}$, 7 – 15 % FeO (en % mol). Le ratio CaO/SiO_2 est le facteur critique déterminant la façon dont le CMAS dégrade le revêtement, à savoir s'il va simplement s'infiltrer dans le revêtement à travers les joints de grains ou réagir avec celui-ci. Le ratio rend compte de la viscosité du sable fondu (un fort ratio indique une faible viscosité favorisant l'infiltration) et de l'éventuelle réactivité avec formation d'apatite $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Cette réactivité a été observée aussi bien avec les monosilicates que les disilicates [Arnal, 2017 ; Grant et al., 2010 ; Poerschke et al., 2018]. Les disilicates ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) contenant plus de silicium que les monosilicates (RE_2SiO_5), à quantité comparable de terre rare, ils sont moins efficaces que les monosilicates pour capturer le CMAS sous la forme d'un produit cristallisé (apatite), car ils forment une quantité plus importante de résidu non cristallisé (SiO_2) [Grant et al., 2010]. Dans le cas des disilicates, la réaction de formation de l'apatite s'écrit :



La quantité d'apatite formée varie fortement en fonction de la composition du verre et de la nature de la terre rare (voir Figure I.25) [Wiesner et al., 2020]. Les disilicates de terre rare de petit rayon ionique (Y, Yb, Er) ne semblent pas parvenir à stabiliser la structure de l'apatite dans des CMAS à faible teneur en CaO. Lorsque le rayon ionique augmente, la stabilisation devient possible mais la formation préférentielle de liquide empêche la formation d'apatite.

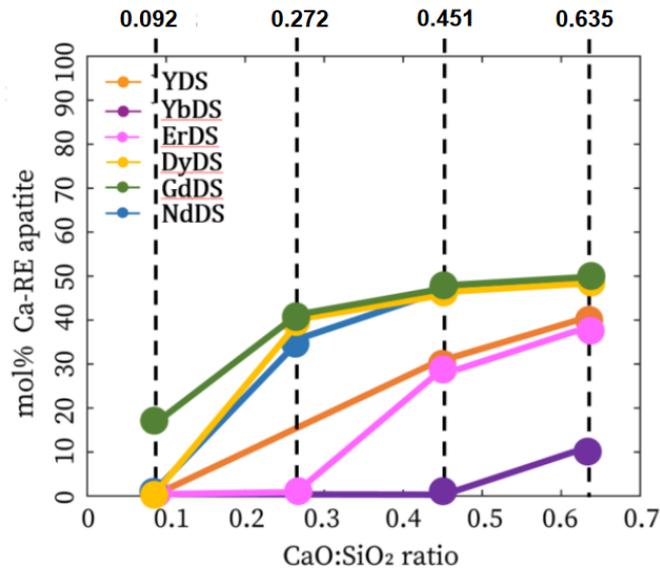


Figure I.25 : Evolution de la quantité d'apatite formée en fonction du ratio CaO/SiO_2 ($T = 1400^\circ\text{C}$) [Wiesner et al., 2020].

Un critère $\text{Ca/Si} > 0,25$ a par exemple été établi pour la formation d'apatite par réaction avec DSY à 1300 et 1400°C [Summers et al., 2018]. Au-dessous de cette valeur, la formation d'apatite est peu probable, la consommation de DSY est contrôlée par sa limite de solubilité au sein du CMAS (Figure I.26 c et Figure I.27 c, f). La récession provoquée par l'attaque du CMAS est limitée. Au-dessus de cette valeur (Figure I.26 a, b et Figure I.27 a à e), une forte réactivité est attendue entre DSY et le CMAS. DSY forme par réactivité avec le CMAS principalement de l'apatite ainsi qu'une phase reprecipitée minoritaire DSY. Cette réaction implique une consommation progressive du verre en CaO et son remplacement (dans des proportions équimolaires) par SiO_2 et une dissolution du DSY. Au cours du temps, la composition du verre évolue, s'appauvrit en CaO et s'enrichit en SiO_2 . La réaction s'arrête quand un équilibre thermodynamique est atteint entre le CMAS, l'apatite et le disilicate. La récession provoquée par l'attaque du CMAS est dans ce cas importante : une couche épaisse composée d'apatite avec des inclusions de CMAS résiduel se forme. Il semble que le critère CaO/SiO_2 de la formation d'apatite de DSYb soit plus élevé que celui de DSY (Figure I.26).

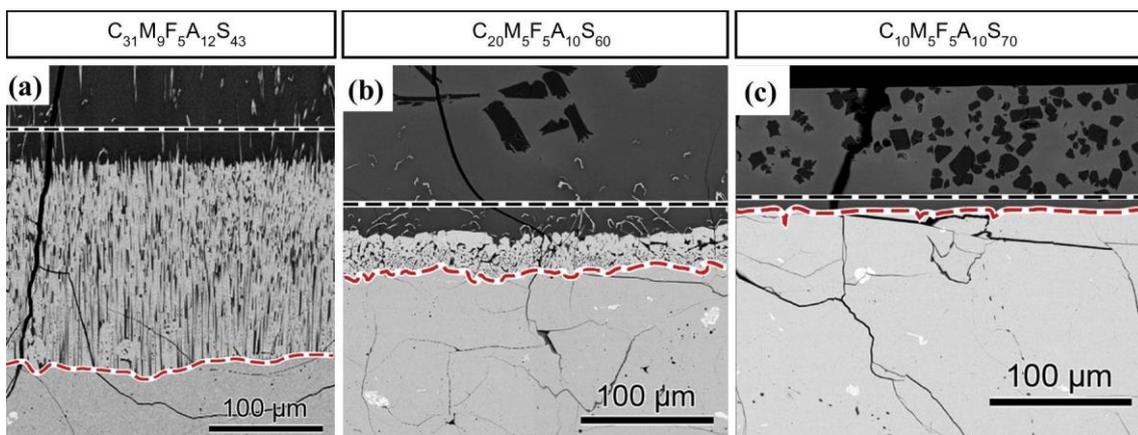


Figure I.26 : Vue en coupe en électrons rétrodiffusés des microstructures observées après 100 h à 1300°C sur des échantillons DSY pour trois types de dépôts CMFAS modèles [Summers et al., 2018]. Les lignes noires représentent la position initiale de la surface de DSY et les lignes rouges la position du front de réaction. Les échantillons DSY sont élaborés par Field Assisted Sintering. (a) Dépôt au ratio Ca/Si élevé : formation importante d'apatite (phase en gris clair entre le dépôt et YDS) (b) Dépôt au ratio Ca/Si intermédiaire : quantité d'apatite moins élevée. (c) Dépôt au ratio Ca/Si faible : aucune apatite formée, présence de phases sombres de silice cristallisée à la surface du dépôt.

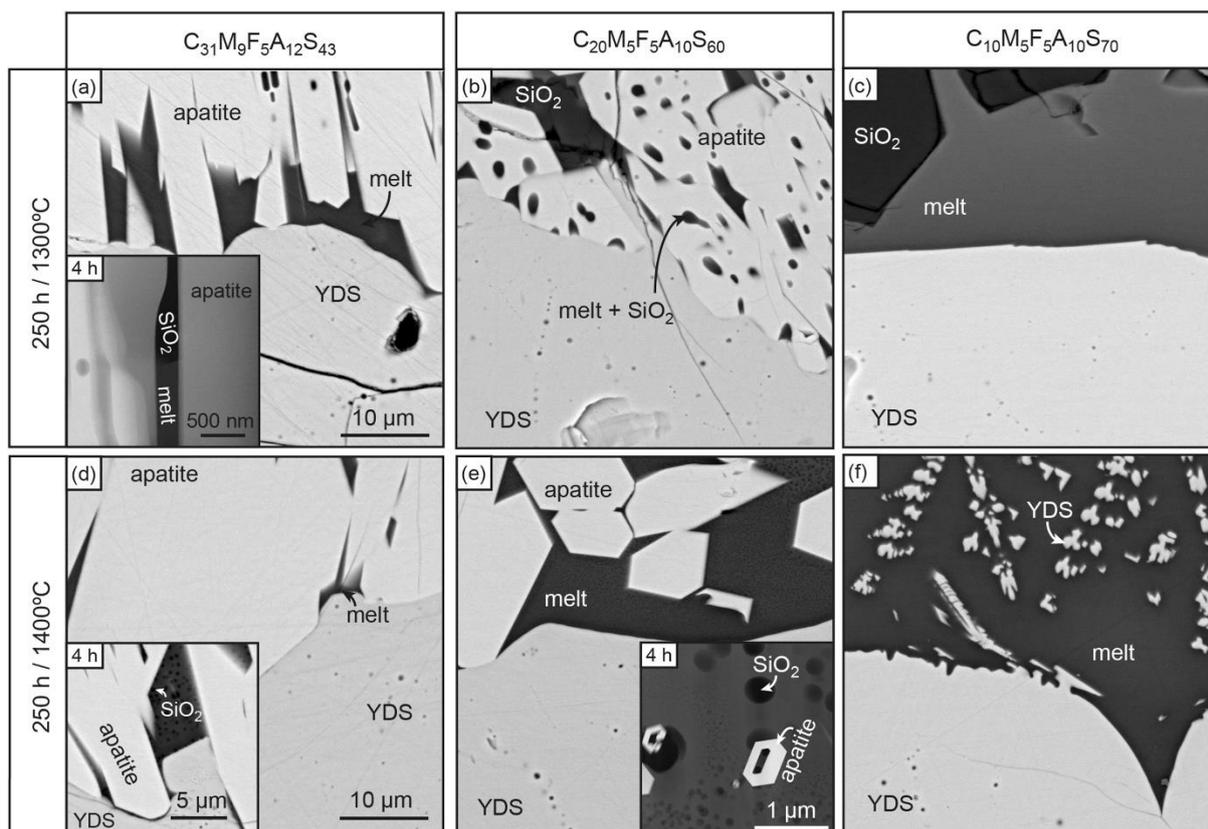


Figure I.27 : Vue en coupe en électrons rétrodiffusés de l'interface entre la couche de réaction et DSF après 250 h à 1300°C et 1400°C pour trois types de dépôts CMFAS modèles [Summers et al., 2018]. Des détails par HAADF-STEM (a, e) ou par MEB (d) de la microstructure aux temps courts (4 h) sont présentés dans les petits encadrés. (a, d) Dépôt au ratio Ca/Si élevé : apatite et faible quantité de verre résiduel (melt) visibles au contact de DSF, coalescence des grains d'apatite à 1400°C ; (b, e) Dépôt intermédiaire : silice cristallisée entre les grains d'apatite et en leur sein à proximité du front de réaction, grains d'apatite désolidarisés de l'interface, accentuant l'exposition de DSF au dépôt ; (c, f) Dépôt au faible ratio Ca/Si : absence d'apatite, formation de silice cristallisée sous forme de blocs, réprécipitation à 1400°C des grains de DSF dans le dépôt au cours du refroidissement.

Cette réactivité limite fortement la durée de vie des composants. La récession du revêtement par consommation par les sables fondus a tendance à amoindrir les capacités de protection de l'EBC. La différence de coefficient d'expansion thermique entre les produits de réaction (dépôt fondu [Wiesner et al., 2015], apatite [Hopkins et al., 1973] et le disilicate de terre rare [Fernández-Carrion et al., 2013]), de l'ordre de $3 - 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ génère des contraintes au refroidissement. Ces contraintes provoquent l'apparition de fissures dans la couche réactionnelle de surface et dans le verre solidifié. Ces fissures peuvent se propager, coalescer et mener à terme à une délamination du revêtement [Poerschke et al., 2018]. Elles peuvent également former des chemins de diffusion des espèces oxydantes accélérant l'oxydation. En cas de réactivité limitée (cas d'un CMAS pénétrant à travers les joints de grain), un autre type d'endommagement de type cloquage (blister) a été observé sur des revêtements modèles sous forme de pastilles [Turcer et al., 2018]. Ce mode d'endommagement est vraisemblablement dû à un flambage (buckling) de la partie infiltrée par les CMAS et donc dilatée du revêtement.

Les dégradations provoquées par les CMAS sont critiques vis-à-vis de la durée de vie des EBC. Néanmoins, il apparaît que les profondeurs de récession sont très variables en fonction de la composition du sable fondu (quelques dizaines de microns à quelques centaines de microns) et qu'elles restent limitées : la profondeur de récession se stabilise lorsqu'un équilibre est atteint [Summers et al., 2018]. Un compromis doit être trouvé entre favorisation et minimisation de la réactivité de manière à limiter les dégradations. Une des pistes de développement réside en la modification des structures cristallines des disilicates par substitution d'une terre rare de plus grand rayon atomique (par exemple la substitution

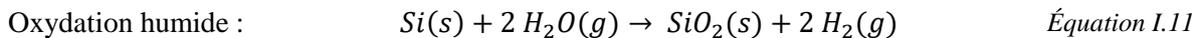
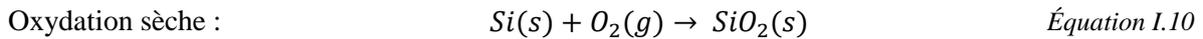
partielle de Yb par Gd), ce qui favorise la formation d'apatite [Wiesner et al., 2020]. Un autre mécanisme de dégradation, l'oxydation en présence de vapeur d'eau semble plus critique.

2.4.4. L'oxydation en présence de vapeur d'eau

Au cours d'une exposition à une atmosphère oxydante/corrosive, les espèces oxydantes peuvent diffuser au sein des barrières environnementales. Cette diffusion s'effectue sous forme moléculaire au sein des fissures ou à l'état solide par déplacement des ions au sein de la structure cristalline du matériau. Le coefficient de diffusion de l'oxygène au sein d'un revêtement DSYb élaboré par APS est de l'ordre de $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1316°C [Richards et al., 2016]. Quand les espèces oxydantes atteignent la sous-couche en silicium, elles réagissent avec le silicium en formant un oxyde appelé TGO (Thermally Grown Oxide).

2.4.4.1. Comportement en oxydation du silicium non revêtu

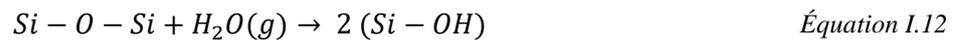
Afin de comprendre le mécanisme de croissance de la TGO, il est nécessaire dans un premier temps de connaître le mécanisme d'oxydation du silicium lorsqu'il n'est pas revêtu par une barrière environnementale. Du fait de ses applications en microélectronique, l'oxydation du silicium non revêtu est un phénomène ayant été largement étudié dans la littérature dès le début des années 1960 [Ligenza et al., 1960 ; Deal, Grove, 1965 ; Jorgensen et al., 1961]. Il a été démontré que l'espèce diffusant pendant ce phénomène est l'agent oxydant (O_2 ou H_2O) et non l'élément métallique (Si^{4+}) [Ligenza et al., 1960 ; Jorgensen et al., 1961] et que la réaction de formation de la silice (SiO_2) se produit à l'interface Si/ SiO_2 [Pliskin et al., 1964] suivant les réactions :



La réaction d'oxydation du silicium est décrite selon les trois mécanismes suivants, hypothèses du modèle de Deal and Grove [Deal, Grove, 1965] :

- La migration des agents oxydants du gaz vers la surface externe de la silice,
- La diffusion des agents oxydants dans la silice vers l'interface Si/ SiO_2 ,
- La réaction à l'interface entre l'agent oxydant et le substrat de silicium, formation de silice.

En présence de vapeur d'eau, la cinétique d'oxydation du silicium est accélérée. Il existe un facteur 10 entre les épaisseurs d'oxyde formées sous air sec et sous air humide [Deal, Grove, 1965]. Dans le cas d'une oxydation sous air sec, l'espèce diffusante est l'oxygène moléculaire. Dans le cas d'une oxydation sous air humide, l'espèce diffusante prépondérante est la molécule H_2O . H_2O réagit avec les liaisons Si-O selon l'Équation I.12 [Deal, Grove, 1965 ; Doremus, 1976]. L'accélération de la cinétique sous air humide s'explique alors par la formation de liaisons Si-OH fragilisant la structure de la silice qui devient moins dense et moins visqueuse, ce qui provoque une augmentation de la solubilité et de la diffusion de la molécule H_2O dans l'oxyde [Doremus, 1976].



En 1965, Deal et Grove présentent un modèle de croissance de la couche d'oxyde de silicium au cours d'une oxydation sous O_2 pur ou sous $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [Deal, Grove, 1965]. Ce modèle linéaire-parabolique met en équation l'oxydation du silicium sous la forme :

$$x^2 + Ax = B (t + \tau) \quad \text{Équation I.13}$$

avec B une constante parabolique, B/A une constante linéaire, x l'épaisseur d'oxyde, t le temps et τ une constante permettant de tenir compte de l'épaisseur initiale de couche d'oxyde en surface du matériau.

Sur des temps d'oxydation courts, un comportement linéaire est mis en évidence, l'expression devenant : $x = B/A \times t$. La cinétique d'oxydation est limitée par la réaction interfaciale. La constante associée B/A est appelée k_i , constante interfaciale.

Sur des temps d'oxydation longs, le comportement devient parabolique, l'expression devenant : $x^2 = B \times t$. La cinétique d'oxydation est alors limitée par la diffusion des espèces oxydantes dans la couche d'oxyde formée. La constante associée B est appelée k_p , constante parabolique.

Les valeurs des paramètres A, B et τ déterminés par ces auteurs sont détaillées en Tableau I.4. La constante B est proportionnelle à la pression partielle de l'espèce oxydante prépondérante (O₂ sous air et H₂O sous air humide), tandis que la constante A est indépendante de la pression partielle de ces espèces. Dans le cas d'un mélange O₂/H₂O, B est également fonction de l'espèce oxydante O₂ suivant PO₂^{0.2}. Les valeurs des constantes A et B ont ainsi pu être extrapolées à une condition d'oxydation de PH₂O = 50 kPa. La constante B suivant une loi d'Arrhenius avec une valeur d'activation de 28,5 kcal/mol sous air sec et 16,3 kcal/mol sous air humide, les valeurs de B à 1300°C ont également été extrapolées.

Atmosphère	Température (°C)	A (μ)	B (μ ² /h)	B/A	τ (h)
Oxygène sec	1300		0,084*		
	1200	0,04	0,045	1,12	0,027
	1100	0,09	0,027	0,30	0,076
	1000	0,165	0,012	0,07	0,37
	920	0,235	0,005	0,02	1,40
Oxygène humide (95°C soit 83 kPa H ₂ O)	1300		1,025*		
	1200	0,05	0,720	14,40	0
	1100	0,11	0,510	4,64	0
	1000	0,226	0,287	1,27	0
	920	0,5	0,203	0,40	0
Oxygène humide (calcul, 50 kPa)	1300		0,56*		
	1200	0,05*	0,39*		0*
	1100	0,11*	0,28*		0*
	1000	0,226*	0,16*		0*
	920	0,5*	0,11*		0*

Tableau I.4 : Constantes de la loi linéaire-parabolique du silicium sous oxygène sec et sous oxygène humide, [Deal, Grove, 1965]. Les valeurs extrapolées sont indiquées par une étoile.

Ce modèle prédit la cinétique de croissance de la silice suite à l'oxydation du silicium sous air sec ou sous air humide dans le cas de faibles pressions partielles en vapeur d'eau (< 10 %). Du fait de la volatilisation de la silice, il n'est pas adapté à la description sur des temps longs de la cinétique d'oxydation du silicium sous air humide dans le cas de pressions partielles élevées en vapeur d'eau, en particulier si les vitesses de gaz sont importantes. Le modèle le plus adapté est le modèle paralinéaire présenté en partie 1.3.3. Les travaux de Deal and Grove ayant été menés sous une pression partielle de vapeur d'eau élevée (84 %), mais sur des temps courts (10 h), il est possible que l'influence de la volatilisation linéaire sur la cinétique ait été masquée par l'oxydation parabolique du silicium [Opila et al., 1997].

2.4.4.2. Comportement en oxydation du silicium revêtu

Peu de travaux sont disponibles dans la littérature au sujet de la contribution de chacune des espèces oxydantes/corrosives (O₂, O²⁻, H₂O ou HO⁻) au cours de l'oxydation humide du système Si/RE₂Si₂O₇. Une analogie avec la silice qui possède des propriétés similaires aux silicates de terre rare est possible. La diffusivité de la vapeur d'eau au sein de la silice est 100 fois plus faible que celle de l'oxygène, tandis que la solubilité de la vapeur d'eau dans la silice est 1000 fois plus élevée que celle

de l'oxygène [Deal, Grove, 1965 ; Opila, 1999]. Ainsi, sous oxydation humide, l'oxygène diffuse rapidement jusqu'à l'interface Si/RE₂Si₂O₇, tandis que la vapeur d'eau diffuse plus lentement. La TGO est formée aux premiers temps par l'action de l'oxygène, puis lorsque l'oxydation se poursuit l'action de la vapeur d'eau s'ajoute [Lu, Wang, 2018]. Il est considéré qu'à de faibles pressions partielles en vapeur d'eau, l'oxygène (sous sa forme ionique) est l'espèce oxydante prépondérante. A des pressions partielles en vapeur d'eau plus élevées (typiquement dans le cas des environnements de combustion), l'influence de la vapeur d'eau est importante : la vapeur d'eau devient l'espèce oxydante prépondérante [Deal, Grove, 1965 ; Opila, 1999 ; Lu, Wang, 2018].

Dans plusieurs travaux, les cinétiques d'oxydation de la TGO dans le système Si/RE₂Si₂O₇ ont été déterminées [Richards et al., 2016 ; Arnal, 2017 ; Fernandez, 2019 ; Lee, 2019]. Plus que les valeurs d'épaisseurs mesurées, qui sont très dépendantes des conditions de tests (température et pression de vapeur d'eau) et des propriétés du revêtement (taille de grains, porosité, épaisseur, fissuration, nature de la terre rare), il est intéressant de considérer la forme des courbes d'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation. Sous oxydation sèche, des comportements similaires au silicium non revêtu sont observés, les cinétiques étant ralenties du fait de la protection apportée par l'EBC [Arnal, 2017 ; Lee, 2019]. Sous oxydation humide, la cinétique d'oxydation du silicium revêtu est linéaire (Figure I.28). Une vitesse de croissance de TGO de 1,44 nm/h a été mesurée expérimentalement pour un système Si/DSYb (100 µm) déposé par APS [Richards et al., 2016]. La vitesse de croissance de la TGO n'est plus gouvernée par la diffusion à travers l'oxyde formé (comportement parabolique en présence d'un oxyde protecteur), mais par la diffusion des espèces oxydantes à travers l'EBC (l'oxyde n'étant plus protecteur). Les fissurations observées dans la TGO (Figure I.29) constituent des chemins de diffusion des espèces oxydantes à travers l'oxyde et peuvent étendre indéfiniment le régime d'oxydation linéaire [Richards et al., 2016]. Plus récemment, une reformulation des équations selon le modèle parabolique-linéaire de Deal and Grove a été proposée. Ce modèle prédit l'épaisseur de la TGO formée en fonction de l'épaisseur de l'EBC. Sous air humide, ce modèle ne prédit cependant pas de façon satisfaisante la cinétique d'oxydation de la TGO [Sullivan, 2019].

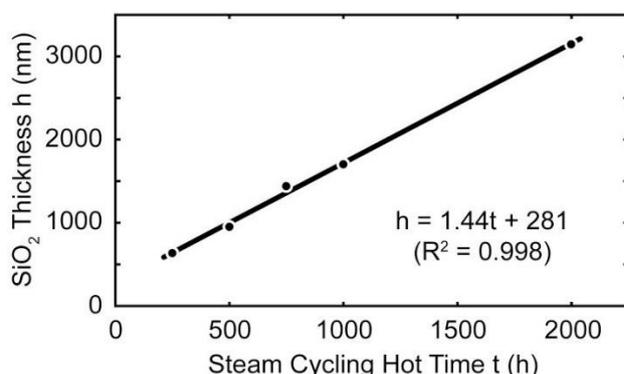


Figure I.28 : Epaisseur moyenne de TGO formée au sein d'un système Si/DSYb en fonction du temps cumulé d'exposition au cyclage thermique en présence de vapeur d'eau (cycle de 1 h à 1316°C puis 10 min à 110°C, 90 % H₂O/10 % O₂, P_{tot} = 1 atm, v_{gaz} = 4,4 cm/s) [Richards et al., 2016]. Les valeurs d'épaisseurs de TGO sont normalisées pour une couche supérieure de DSYb d'épaisseur 100 µm élaborée tout comme la couche de silicium par APS.

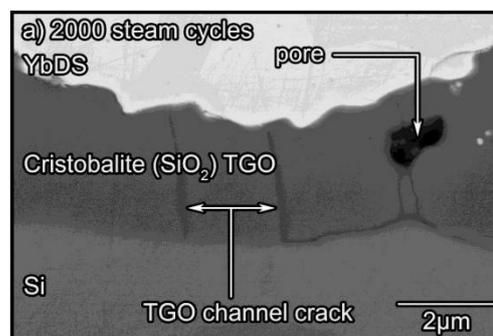


Figure I.29 : Vue en coupe en électrons rétrodiffusés de la TGO à l'interface Si/DSYb après 2000 cycles thermiques en présence de vapeur d'eau (cycle de 1 h à 1316°C puis 10 min à 110°C, 90 % H₂O/10 % O₂, P_{tot} = 1 atm, v_{gaz} = 4,4 cm/s) [Richards et al., 2016].

2.4.4.3. Dégradations dues à la croissance de la TGO

La formation de la TGO est à l'origine de multiples contraintes au sein du revêtement :

- des contraintes de croissance du fait de la différence de volume entre la silice et le silicium (rapport de Pilling-Bedworth $V_{SiO_2}/V_{Si} = 2,2$ [Pilling et al., 1923]).
- des contraintes liées aux transformations allotropiques de l'oxyde formé, qui est cristallisé sous forme de cristobalite et subit au refroidissement une transformation de phase (β en α). Cette transformation est accompagnée d'une contraction volumique de 4 – 5 % [Peacor, 1973 ; Carpenter et al., 1998].
- des contraintes thermiques engendrées par les différences de coefficient d'expansion thermique entre les constituants (CMC/Si/cristobalite/EBC). La cristobalite α possède un coefficient d'expansion thermique élevé ($10,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [Pabst et al., 2013]) par rapport aux barrières environnementales ($4 - 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [Lee, Fox, et al., 2005 ; Fernández-Carrión et al., 2013]).

Parmi ces contraintes, celles liées à la transformation allotropique de la cristobalite ont été identifiées comme les plus critiques [Richards, Begley, et al., 2015]. Le coefficient d'expansion plus important de la TGO par rapport à la couche supérieure DSYb engendre au refroidissement des contraintes en tension dans la TGO. La transformation de phase au refroidissement de la cristobalite provoque l'apparition de fissures verticales au sein de la TGO (avec une distance interfissure d'environ 2 microns, voir Figure I.29) et une relaxation des contraintes. La propagation d'une délamination initiée aux niveaux des bords de l'échantillon (zones non revêtues) a été observée sous cyclage thermique en présence de vapeur d'eau (Figure I.30) [Richards et al., 2016].

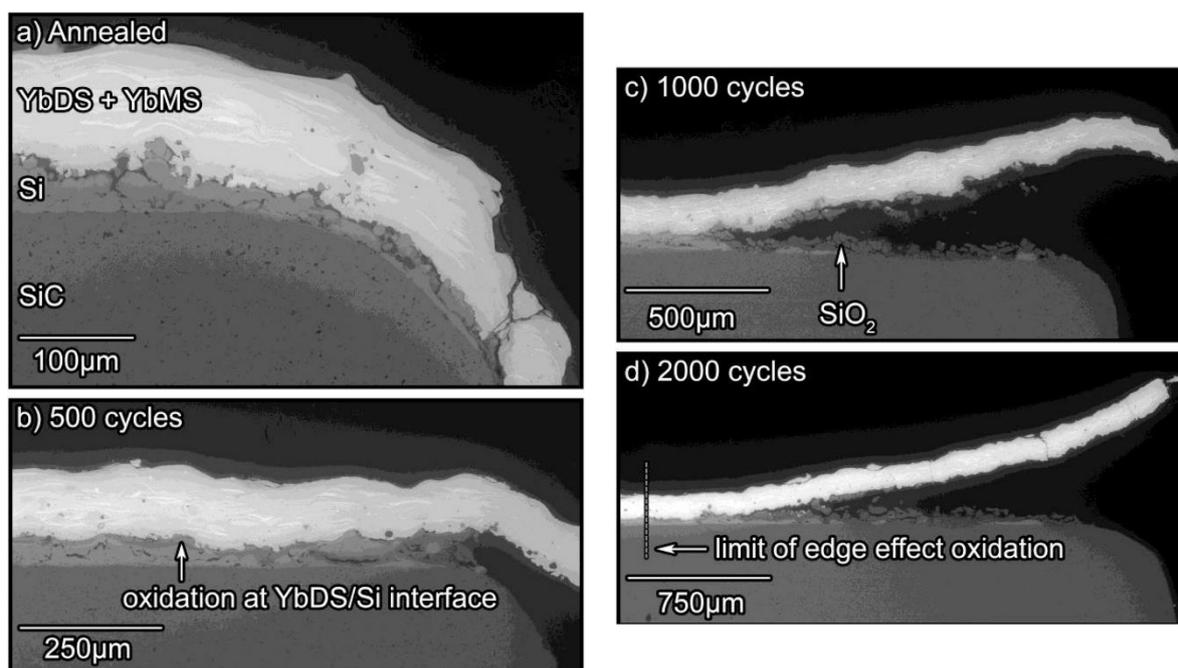


Figure I.30 : Vue en coupe en électrons rétrodiffusés montrant l'attaque au niveau des bords des échantillons Si/DSYb après cyclage thermique (cycle de 1h à 1316°C puis 10 min à 110°C, 90 % H₂O/10 % O₂, P_{tot} = 1 atm, v_{gaz} = 4,4 cm/s) [Richards et al., 2016] (a) Revêtement après traitement de cristallisation. Le revêtement, réalisé sur une seule face de l'échantillon, déborde sur l'autre face au niveau des extrémités de l'échantillon. (b) Après 500 cycles : croissance de la TGO au niveau du bord de l'échantillon, déplacement vertical du revêtement au niveau du bord de l'échantillon. (c) Après 1000 cycles : amorçage du délaminage. Suite à l'érosion de la TGO par volatilisation, à proximité du bord de la TGO, la couche supérieure n'est plus attachée au substrat. (d) Après 2000 cycles : propagation de la délamination.

Des essais de flexion quatre points [Richards, Zhu, et al., 2015 ; Fernandez, 2019] ont mis en évidence une fragilisation de l'interface silice/EBC au cours d'une exposition à une atmosphère oxydante et corrosive. Au-delà d'une épaisseur critique de silice (qui est fonction de la température de vieillissement), l'interface silice/EBC devient le point de faiblesse du système.

Ainsi, l'oxydation en présence de vapeur d'eau est le mécanisme de ruine prépondérant des systèmes de barrières environnementales. La croissance de l'oxyde fragilise l'interface TGO/EBC et peut à terme mener à une délamination de la couche supérieure de l'EBC à l'issue d'un cyclage thermique. L'analyse de la répartition des contraintes apparaît essentielle à la compréhension de l'endommagement des barrières environnementales.

2.4.5. Les contraintes thermiques et thermomécaniques

En service, les barrières environnementales sont soumises aux cycles thermiques des turboréacteurs (décollage, vol et atterrissage). Au vu des hautes températures d'utilisation des EBC, le comportement mécanique des différentes couches du revêtement (notamment en fluage) en fonction de la température doit être pris en compte.

L'étude des propriétés mécaniques des différents constituants a révélé une dépendance des propriétés mécaniques du silicium avec la température. Le silicium possède une faible ténacité à température ambiante ($0,8 - 0,9 \text{ MPa.m}^{1/2}$) et une température de transition ductile-fragile d'environ 750°C . La faible résistance et des vitesses de fluage élevées à haute température peuvent mener à la délamination du revêtement [Zhu, 2014].

En ce qui concerne les problématiques liées à la croissance de la TGO, des modélisations numériques des contraintes ont été menées [Ricks et al., 2018 ; Fernandez, 2019]. Les contraintes générées au sein du revêtement par la croissance de la TGO pourraient à terme provoquer l'apparition et la propagation de fissures horizontales et mener à la délamination du revêtement. Ces contraintes sont amplifiées par la présence de défauts tels que la rugosité de la sous-couche.

3. Vers de nouvelles générations de barrière environnementale

Les travaux de recherche en cours sur les barrières environnementales portent sur l'optimisation et la validation des propriétés des systèmes de troisième génération ($\text{Si/RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Des solutions doivent être trouvées afin de garantir leur durée de vie en fonctionnement en limitant la dégradation par oxydation en présence de vapeur d'eau. Ceci peut se faire en limitant la cinétique de croissance de la TGO et/ou en modifiant la structure de la TGO pour la rendre moins perméable aux espèces oxydantes ou pour la stabiliser sous une forme donnée (amorphe ou cristallographique) ne subissant pas de transformation de phase au refroidissement.

En parallèle, une réflexion est menée sur les barrières environnementales de demain avec comme objectif d'élever les températures d'utilisation à 1650°C (3000°F) en surface de la couche supérieure et à 1482°C (2700°F) en surface de la couche de liaison. Ces développements pouvant conférer un avantage concurrentiel aux motoristes, très peu d'informations sont disponibles dans le domaine public. Les quelques pistes de développement identifiées dans la littérature seront présentées dans cette partie en fonction de la couche modifiée (couche supérieure ou sous-couche).

3.1. Modification de la couche supérieure

3.1.1. Ajouts d'alumine ou de composés riches en alumine (mullite, YAG)

Des modifications peuvent être apportées aux couches supérieures de l'EBC dans le but de réduire la vitesse d'oxydation de la TGO. Lee a testé l'ajout d'oxydes (Al_2O_3 et/ou TiO_2) ou de composés contenant de l'alumine (YAG : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et/ou mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) dans la couche supérieure (DSYb) [Lee, 2019]. Les compositions des couches modifiées, élaborées par projection plasma sont détaillées en Tableau I.5. Les cinétiques d'oxydation sous cyclage thermique (cycle de 1 h à 1316°C puis 20 min à $T < 100^\circ\text{C}$, 90 % H_2O + 10 % O_2 , $v_{\text{gaz}} = 10 \text{ cm/s}$ en zone chaude) des couches d'oxyde des EBC modifiées sont comparées avec celle de la TGO de l'EBC de référence Si/DSYb (voir Figure I.31).

Nom du groupe	Identifiant de l'EBC	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Mullite	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	TiO_2
Référence (baseline)	B	100	0	0	0	0
I	6A	≈94-98	0	6	0	0
	M2Y		1,39	0	2,33	0
	3M		2,78	0	0	0
	2Y		0	0	2,33	0
	M5Y		1,39	0	4,66	0
II	M	≈ 98	1,39	0	0	0
	AT		0	1	0	1
	MT		1,39	0	0	1

Tableau I.5 : Compositions des EBC modifiées (en % massique) [Lee, 2019].

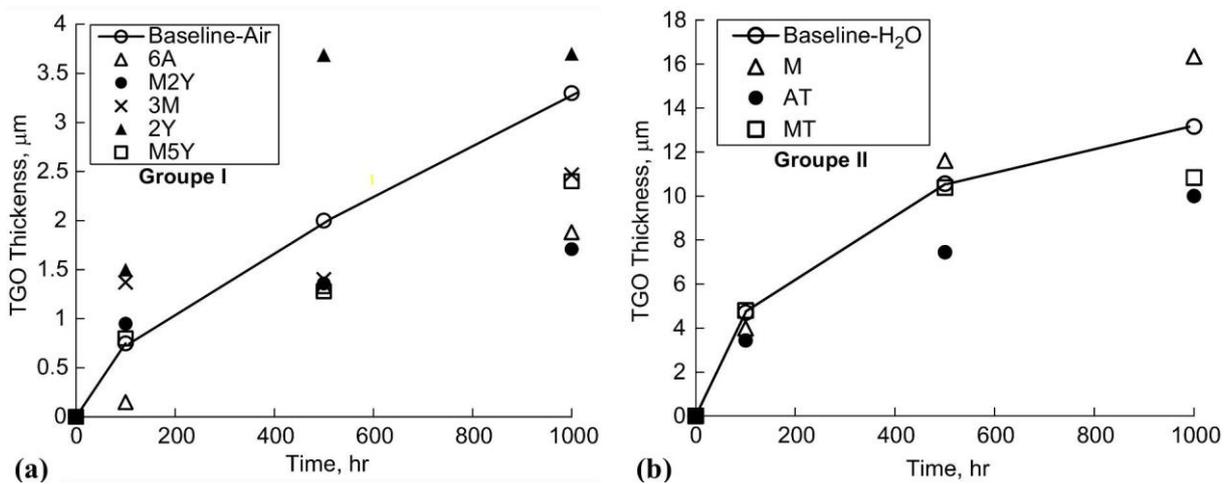


Figure I.31 : Epaisseur de la TGO des systèmes EBC à base d'ajouts (groupe I et II) en fonction du temps d'exposition (1316°C , 90 % vol H_2O + 10 % vol O_2) [Lee, 2019]. Les épaisseurs sont comparées avec celle de la TGO du système de référence (baseline) Si/DSYb (a) Groupe I ; (b) Groupe II.

L'ajout d'alumine ou de composés oxydes contenant de l'alumine tels que la mullite ou le YAG en teneur suffisante (Groupe I) réduit l'épaisseur de la TGO d'environ 80 % par rapport à l'EBC de référence. En revanche, en cas d'ajout combiné de TiO_2 et d'un composé oxyde contenant de l'alumine (AT et MT), les cinétiques de croissance de la TGO sont proches de celles du système de référence. Les auteurs prédisent une amélioration moyenne de la durée de vie de l'ordre de 20 % pouvant même atteindre 60 % avec les ajouts les plus prometteurs (1,39 % massique mullite + 2,33 % massique YAG).

Des images MEB en coupe des TGO formées sont présentées en Figure I.32. Une fissuration verticale au sein de la TGO et à l'interface TGO/DSYb comparable au système de référence (Figure I.32 a) est visible dans le cas du système AT (DSYb + 1 % massique Al_2O_3 + 1 % massique TiO_2 , Figure I.32 b). Une fine couche de TGO adhérente et ne présentant pas de fissuration marquée est observée pour le système M5Y (DSYb + 1,39 % massique mullite + 4,66 % massique YAG, Figure I.32 c). Dans le cas de la couche supérieure modifiée contenant la teneur massique la plus élevée d'alumine (6A, Figure I.32 d et Figure I.32 e), une couche continue gris clair se situe à l'interface TGO/EBC au premier temps (observable à 100 h, 500 h) puis disparaît à 1000 h. Des précipités gris clair se sont formés dans la sous-couche (encadrés sur les images). Des analyses EDS ont identifié cette couche et ces précipités comme des silicates d'ytterbium et d'aluminium. Ces silicates probablement formés par réaction des précipités MSYb avec les oxydes modificateurs, ont migré de la couche supérieure à la couche de liaison en passant par la TGO, qu'ils sont venus enrichir en Yb et Al.

L'hypothèse proposée pour expliquer la diminution de l'épaisseur de la TGO est une modification par Al et Yb de la structure de la SiO_2 , qui devient moins perméable aux espèces oxydantes. En effet, dans ces travaux, les cinétiques de croissance de la TGO sont paraboliques, révélatrices d'une oxydation contrôlée par la perméation des espèces oxydantes à travers la TGO. Les auteurs annoncent une absence de fissuration pouvant laisser penser que la TGO est amorphe.

Il convient de noter que des cinétiques paraboliques ont été identifiées et que les épaisseurs de TGO avant l'optimisation sont plus élevées que les épaisseurs généralement mesurées sur les systèmes $\text{Si}/\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cette différence est vraisemblablement due à une porosité importante des revêtements. Lorsque la couche supérieure est dense, les cinétiques d'oxydation sont linéaires, plus faibles et limitées par la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche supérieure [Richards et al., 2016]. De plus, des analyses complémentaires semblent être requises de manière à valider l'hypothèse avancée. Les auteurs n'ont pas cherché à caractériser la structure de l'oxyde formé. Même si une absence de fissuration est annoncée, quelques fissures sont observables sur les images et interrogent sur la capacité des ajouts à amorcer une délamination du revêtement. Du fait des faibles épaisseurs des TGO mesurées et des faibles teneurs (< 2 % massique), l'analyse des pointés EDS reste semi-quantitative, il est possible que le signal de zones à proximité ait également interféré.

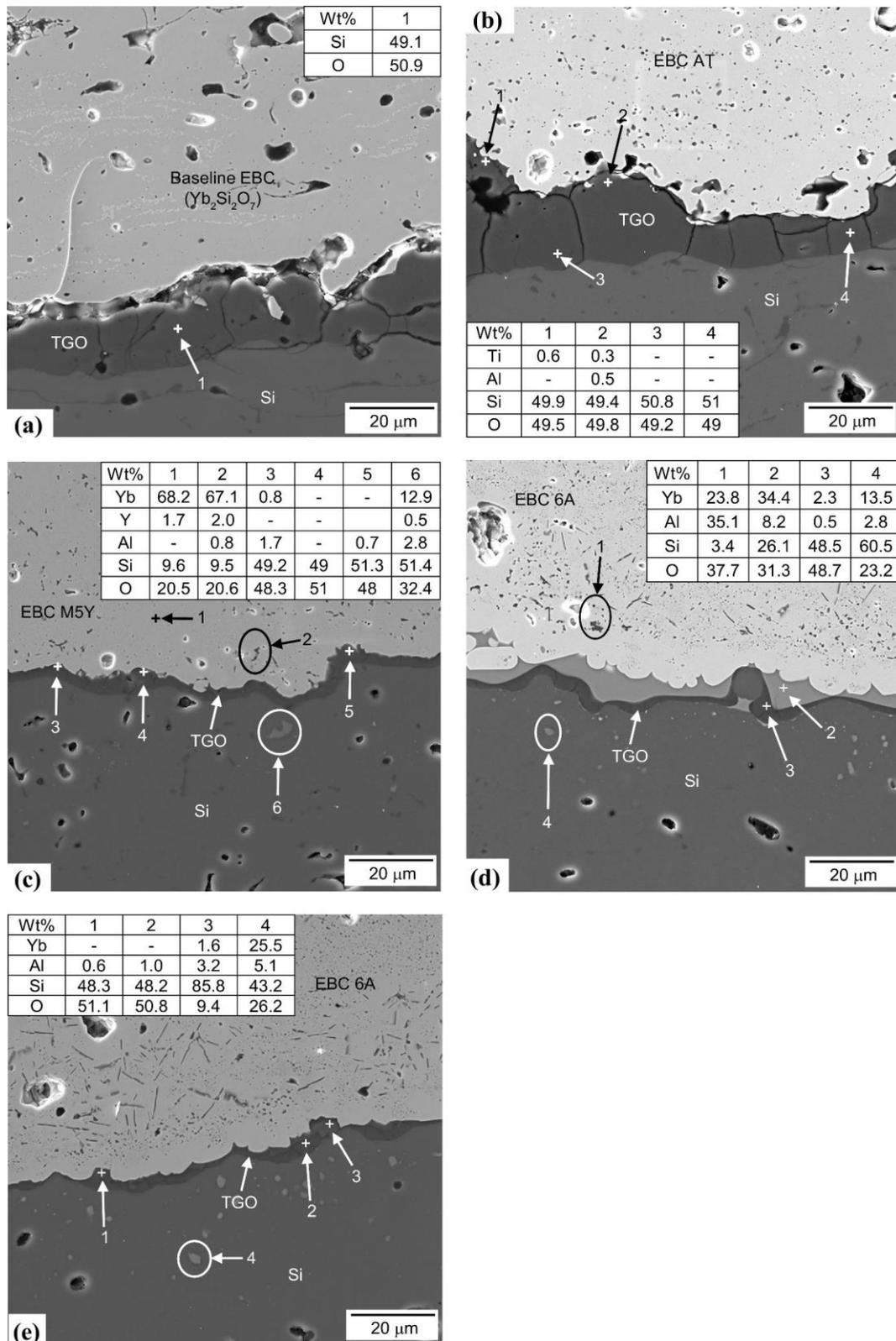


Figure I.32 : Vue en coupe au MEB de la TGO et analyse EDS des systèmes EBC modifiés après cyclage thermique (cycle de 1 h à 1316°C puis 20 min à $T < 100^\circ\text{C}$, 90 % $\text{H}_2\text{O}/10\%$ O_2 , $v_{\text{gaz}} = 10\text{ cm/s}$ en zone chaude)[Lee, 2019]. (a) Système de référence (Si/DSYb) après 1000 h ; (b) M5Y (Si/DSYb + 1,39 % massique mullite + 4,66 % massique YAG) après 1000 h ; (c) AT (Si/DSYb + 1 % massique Al_2O_3 + 1 % massique TiO_2) après 1000 h ; (d) 6A (Si/DSYb + 6 % massique Al_2O_3) après 500 h ; (e) 6A (Si/DSYb + 6 % massique Al_2O_3) après 500 h.

3.1.1. Ajout d'une couche intermédiaire à base de SiC et de $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Klem et al. parviennent quant à eux à retarder la formation de la TGO à l'interface Si/EBC par report de l'oxydation en volume dans une couche intermédiaire contenant des particules oxydables SiC [Klemm et al., 2020]. Ce concept a été testé avec succès en banc d'essai de combustion (1200°C , 100 m/s , 100 h , $\text{PH}_2\text{O} = 0,2/\text{bar}$) sur un système tricouche (voir Figure I.33 A) composé d'une sous-couche en silicium élaborée par APS, une couche intermédiaire composée de DSYb et de SiC élaborée par SPPS et une couche supérieure en MSYb élaborée par SPPS. Les espèces oxydantes O_2 et H_2O en traversant le revêtement, réagissent avec les grains de SiC et forment à leur surface de la silice (voir Figure I.33 B). Elles ne peuvent pas atteindre l'interface Si/EBC puisqu'elles sont piégées par SiC. Lorsque l'oxydation se poursuit, les particules de SiC continuent de s'oxyder, jusqu'à être totalement oxydées. La volatilisation de la silice formée crée des pores au sein de la couche intermédiaire (voir Figure I.33 B). Le rôle de la couche intermédiaire a alors atteint sa limite : les espèces oxydantes peuvent maintenant diffuser jusqu'à la sous-couche et former par réaction avec le silicium la TGO (Figure I.33 C).

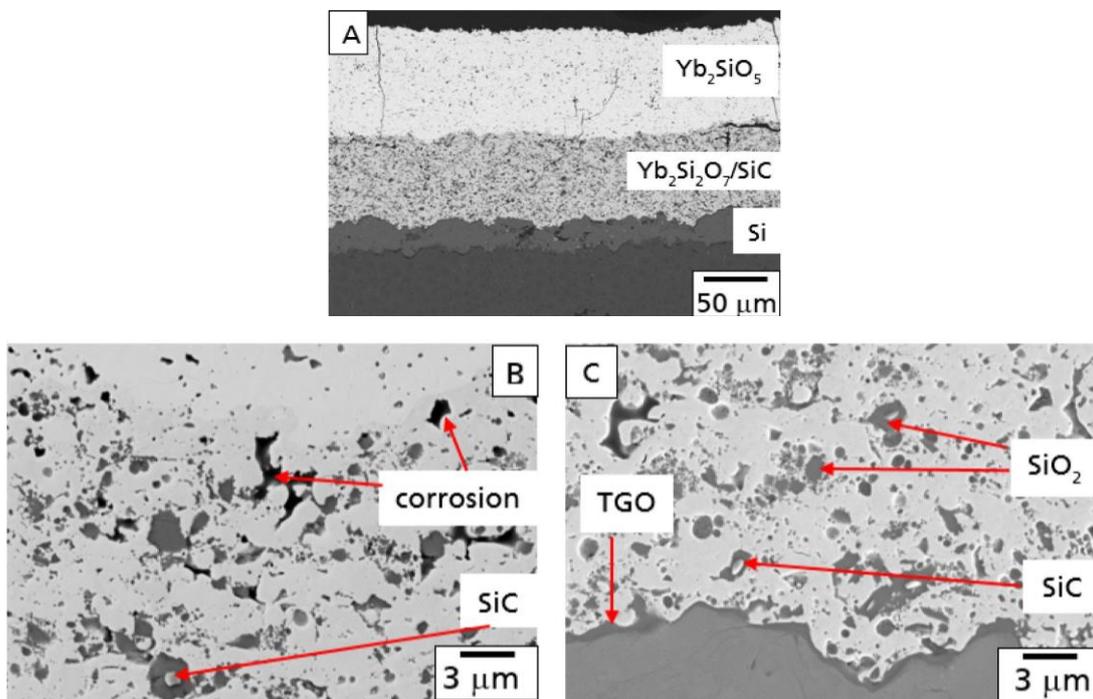


Figure I.33 : Vue en coupe au MEB d'un composite $\text{SiC}_f/\text{SiC}(\text{N})$ revêtu par un système tricouche $\text{Si}/(\text{DSYb}+\text{SiC})/\text{MSYb}$ après test en banc d'essai de combustion (1200°C , 100 h , $\text{PH}_2\text{O}/\text{bar} = 0,2$, $P = 1\text{ atm}$, $v_{\text{gaz}} = 100\text{ m/s}$) [Klemm et al., 2020] (A) Vue générale ; (B) Détail de l'interface $(\text{DSYb}+\text{SiC})/\text{MSYb}$; (C) Détail de l'interface $\text{Si}/(\text{DSYb}+\text{SiC})$.

Ainsi, les modifications de la couche supérieure proposées dans la littérature ralentissent la cinétique d'oxydation de la TGO. Les problématiques de contraintes engendrées par la croissance de la TGO et la transformation de phase de la cristobalite ne sont pas résolues mais uniquement retardées. Seul l'ajout d'alumine pourrait avoir un effet sur la structure cristalline de la TGO, mais celui-ci reste à confirmer par des analyses détaillées. Pour résoudre les problématiques liées aux contraintes générées par la croissance de l'oxyde, il semble préférable de travailler sur la modification de la sous-couche.

3.2. Modification de la sous-couche

L'amélioration des sous-couches étant un point critique et stratégique des systèmes EBC, peu de travaux ont été publiés à ce sujet. Des pistes de développement peuvent cependant être déduites des brevets publiés par les entreprises (IHI, General Electric) et par les présentations du centre de recherche NASA Glenn. Trois concepts existent : l'ajout de bore à la sous-couche Si, l'ajout d'oxydes d'hafnium ou de terres rares à la sous-couche Si et le remplacement du Si par du SiAlON.

3.2.1. Sous-couche à base de silicium et de bore

La société General Electric a breveté l'élaboration de couche d'accroche en silicium dopé en bore [Wan et al., 2018]. Après exposition à une atmosphère oxydante à une température supérieure à 900°C, un verre de borosilicate avec une teneur en bore comprise entre 0,1 % et 10 % massique est présent en surface du silicium dopé. Le verre de borosilicate ne fissure pas au refroidissement car contrairement à la silice formée sur un silicium non dopé, il est amorphe (non cristallisé) (Figure I.34). Il ne subit donc aucune transformation de phase pouvant causer une fissuration. A titre d'illustration, le brevet présente un échantillon de silice fondue (amorphe) suite à traitement sous air à 1482°C pendant 99 h. L'échantillon est totalement cristallisé et des fissures sont observées dans toute l'épaisseur. Un échantillon de borosilicate contenant 1 % massique de bore testé dans des conditions similaires ne cristallise et ne fissure qu'en extrême surface.

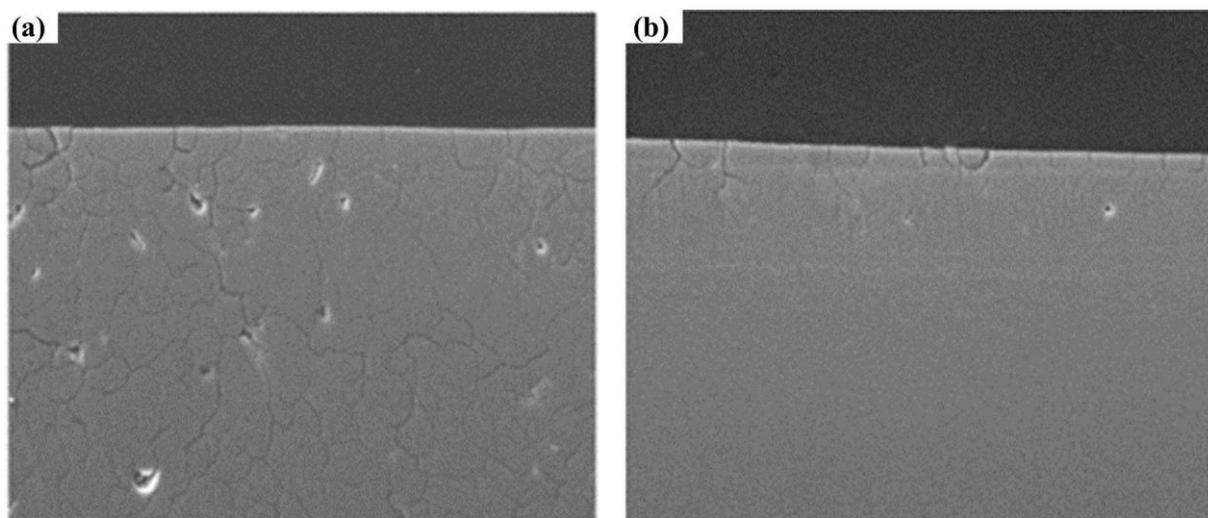


Figure I.34 : Echantillon de silice fondue et de borosilicate après un traitement sous air à 1482°C pendant 99 h [Wan et al., 2018] (a) silice fondue ; (b) borosilicate contenant 1 % massique de B.

Le brevet fait mention d'une source de bore en solution solide dans le silicium ou introduit sous la forme d'un composé (nitrure de bore, carbure de bore, oxyde de bore, borure...). La source de bore peut aussi être contenue dans le substrat ou les couches supérieures de l'EBC et diffuser jusqu'à l'oxyde. En effet, le bore est utilisé en alliage avec le silicium au cours du procédé de densification de la matrice par infiltration d'un métal liquide (MI, Melt Infiltration) ou comme ajout de frittage au substrat SiC ou à la couche supérieure de l'EBC dans d'autres procédés. Une amorphisation de la TGO a par exemple été localement observée au-dessus des zones matricielles riches en bore de CMC SiC/SiC élaborés par par MI d'alliages Si-B [Fernandez, 2019].

Une problématique de formation d'espèces gazeuses au cours de l'oxydation de la source de bore est évoquée dans le brevet. L'ajout d'une couche hermétique au-dessus de la source de bore empêchant le départ d'espèces gazeuses riches en bore (B_2O_3) ou au contraire l'ajout d'une couche poreuse favorisant le dégagement de certains coproduits gazeux des réactions d'oxydation des composés carbures ou nitrures (N_2 , CO_2 , CO) est proposé.

Aucune information sur la stabilité thermochimique de ce système n'a été trouvée dans la littérature. Les données thermodynamiques très incomplètes sur le système B_2O_3 - SiO_2 - RE_2O_3 ne permettent pas de connaître la teneur maximale en bore (teneur seuil à partir de laquelle une réaction potentielle pourrait être observée entre le verre de borosilicate et la couche supérieure $RE_2Si_2O_7$). En ce qui concerne la teneur minimale en bore, la plus faible teneur dont fait état le brevet est de 0,1 % massique (soit $\approx 0,6$ % atomique). Cependant, une cristallisation en extrême surface suite à un traitement sous air à 1482°C d'un borosilicate contenant 1 % massique en bore est indiquée.

La teneur minimale en bore assurant initialement et au cours de la durée de vie de l'EBC l'amorphisation complète de la TGO pose question. Une cristallisation de la surface de l'oxyde pourrait être observée en raison de l'influence de la vapeur d'eau (agent de cristallisation) ou d'un appauvrissement progressif en bore (volatilisation du B_2O_3 à haute température). Aucune recherche (tests ou modélisation) sur la tenue sous oxydation en présence de vapeur d'eau d'une EBC présentant une sous-couche dopée au bore ne semble avoir été publiée à ce jour.

3.2.2. Sous-couches majoritairement à base de silicium et avec ajout d'oxyde d'hafnium ou de terre rare

Depuis les années 2000, le centre de recherche NASA Glenn cherche à optimiser la composition des couches d'accroche afin d'augmenter la température d'utilisation des EBC. Un travail est mené en parallèle sur les couches supérieures de l'EBC. Différentes générations d'EBC, présentées en Tableau I.6 ont progressivement été développées par la NASA [Zhu, 2016a ; 2018].

La première sous-couche, identifiée au cours du programme UEET (Ultra-Efficient Engine Technology), est le composite HfO_2 -Si (avec Si entre 20 et 80 % massique) auquel des terres rares ou d'autres dopants peuvent être ajoutés pour améliorer la stabilité aux hautes températures. Ce matériau a été choisi en raison de sa bonne résistance à l'oxydation (oxydation parabolique observée sous air) et de sa compatibilité thermomécanique avec SiC ($CET = 5,5 \times 10^{-6} K^{-1}$). Il présente une grande résistance à haute température, une haute ténacité ($> 4 - 5 MPa.m^{1/2}$) et une résistance accrue au fluage. Des EBC (HfO_2 -Si/DSYb) ont été élaborées par APS et EB-PVD (Figure I.35). Les revêtements APS ont été testés en cyclage thermique à 1500°C pendant plus de 500 h sous air (Figure I.36 [Zhu, 2014 ; 2016b]). Ces essais ont permis de valider l'excellente adhérence de l'EBC au substrat CMC SiC/SiC. Les microstructures obtenues à l'issue de ces tests sont néanmoins peu décrites dans la littérature. Trois phases SiO_2 , $HfSiO_4$, HfO_2 sont identifiées (Figure I.37). Seule la perte de silice dans la couche supérieure de l'EBC en silicate d'ytterbium et dans la sous-couche est mentionnée. En raison de l'activité élevée de la silice, l'utilisation de ces sous-couches au-dessus de 1400°C est limitée, en particulier dans les environnements riches en CMAS [Zhu, 2014]. Les derniers développements portent sur l'optimisation de la composition et de l'élaboration par EB-PVD de ces sous-couches dans le but de limiter l'activité de l'oxygène et du silicium [Zhu et al., 2018].

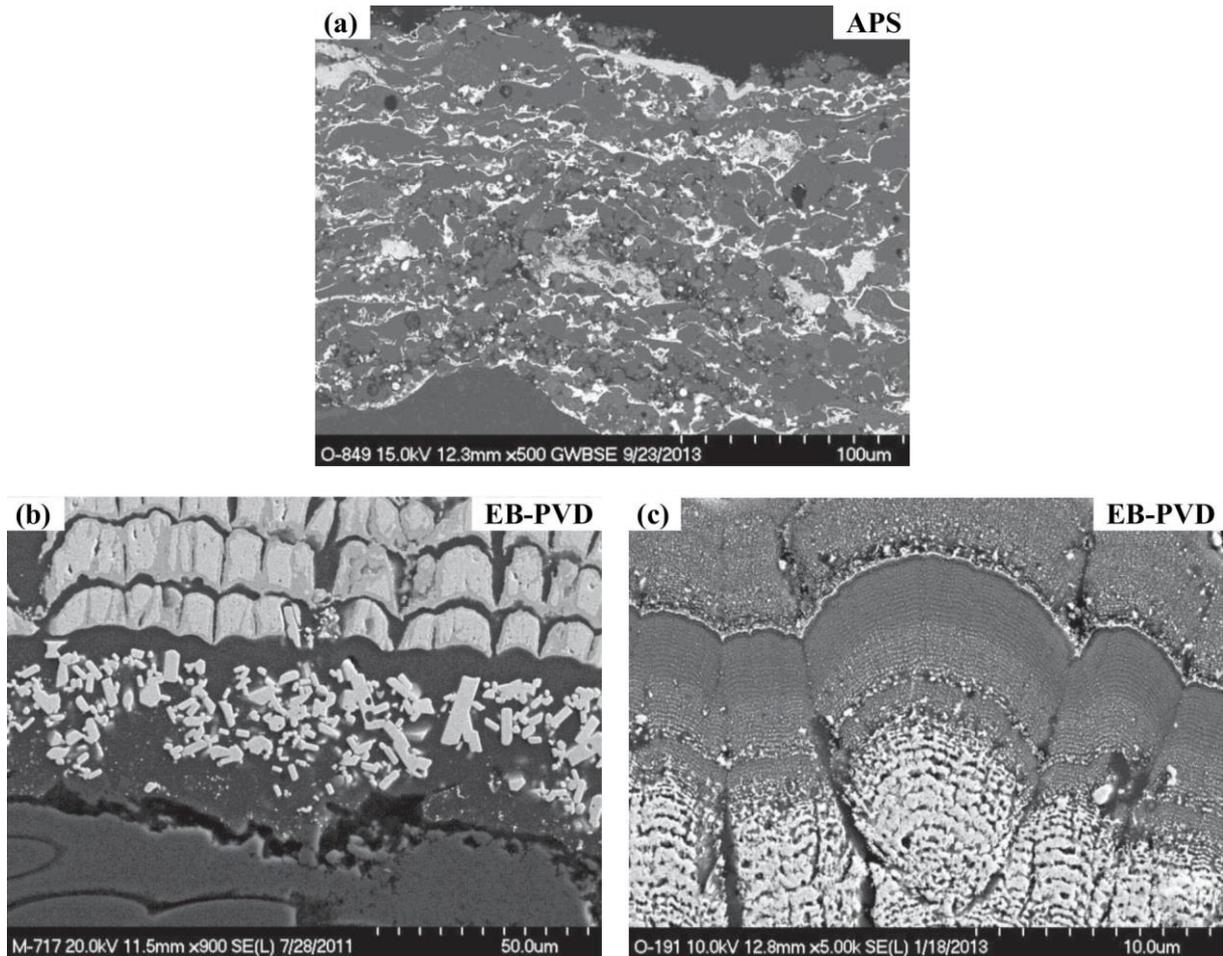


Figure I.35 : Vue en coupe au MEB d'une couche de liaison [Zhu, 2014] (a) HfO_2 -Si élaborée par APS ; (b) et (c) HfO_2 -Si-X élaborée par EB-PVD.

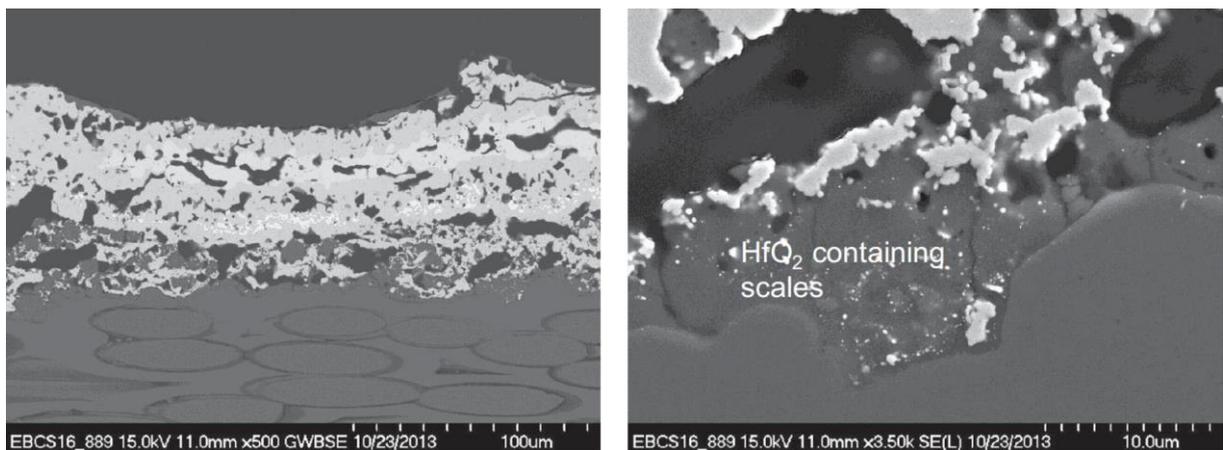


Figure I.36 : Vues en coupe d'un système HfO_2 -Si/silicate d'ytterbium déposé par APS sur un CMC SiC/SiC après 500 h d'exposition au cyclage thermique à $1500^\circ C$ sous air [Zhu, 2014].

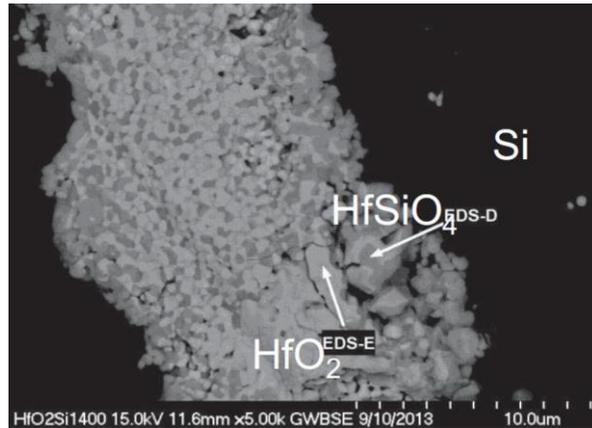


Figure I.37 : Vue d'un système HfO_2 -Si pressé à chaud après exposition sous air à $1400^\circ C$ [Zhu, 2014].

La deuxième sous-couche a été identifiée et améliorée au cours des programmes FAP (Fundamental Aeronautics Program), Supersonics (SUP), Environmental Responsible Aviation (ERA), Aeronautical Sciences (AS) et Transformational Tools and Technology (TTT). Les systèmes RE (RE = Y, Yb, Gd) – Si (teneur en Si de 50 à 80 % atomique) avec ajouts de dopants (Zr, Hf, Ta, N, Al) ont été envisagés en vue d'atteindre des températures d'utilisation de $1482^\circ C$. Le système YbGdSi dont la teneur en silicium est comprise entre 50 et 74 % atomique, a en particulier démontré une excellente résistance au cyclage thermique sous air à $1500^\circ C$ (plus de 500 heures) (Figure I.38) [Zhu, 2014 ; Zhu, Harder, et al., 2017]

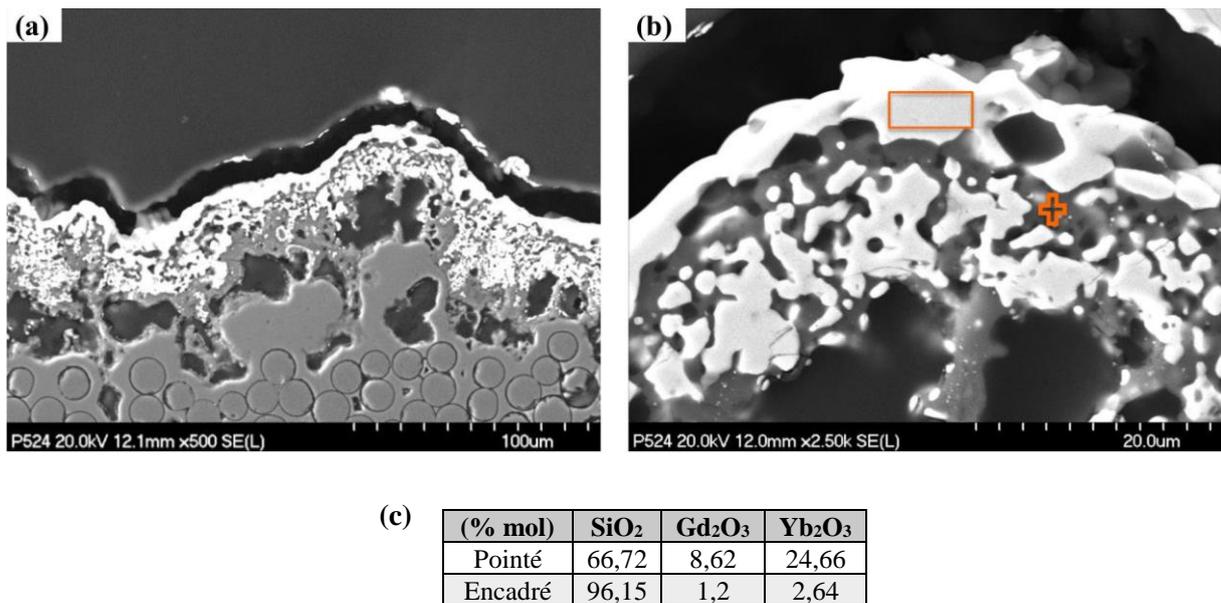


Figure I.38 : Vue en coupe d'un système de sous-couche YbGdSi(O) après 500 heures d'exposition au cyclage thermique ($1500^\circ C$, cycle de 1 h, air) [Zhu, Farmer, et al., 2017] (a) Vue générale ; (b) Vue détaillée de la sous-couche ; (c) Analyses EDS des zones identifiées en image b.

Les tests d'oxydation sous air ont mis en évidence après 100 heures d'exposition à 1500°C la bonne adhésion de la couche d'accroche au substrat et la formation d'une couche protectrice en disilicate de terre rare d'une dizaine de micromètres d'épaisseur (Figure I.39 [Zhu, 2016a]). Cette couche de silicate formée au cours de l'oxydation de la sous-couche joue le rôle de barrière environnementale et est compatible avec les couches supérieures multiconstituants envisagées (silicates de terre rare et d'hafnium) dans ces programmes. Cependant, des transitions entre des régions de silicates et des régions riches en silicium ou en silice sont visibles (voir Figure I.39 et Figure I.40 [Zhu, 2016a ; Zhu, Harder, et al., 2017]). La stabilité thermique à haute température et la résistance à l'environnement de combustion de ces sous-couches peuvent être améliorées par l'ajout de dopant comme Hf. Les phases riches en silicium ou en silice localement observées en l'absence de dopant sont converties en présence de dopant en des phases d'oxydes de dopant, de silicate de terre rare ou de silicate de dopant [Zhu, 2014]. La structure des grains est aussi affinée par Hf [Zhu, Harder, et al., 2017]. Au cours de tests de fluage menés dans les conditions (100 h, contrainte de 100 MPa, $T_{\text{surfaceEBC}} = 2700^{\circ}\text{F}$ et $T_{\text{surfaceCMC}} = 2500^{\circ}\text{F}$), le système RE-Si(+Hf)/EBC multiconstituants a démontré une bonne adhérence sur les substrats CMC SiC/SiC [Zhu, 2014]. Les seuls défauts sont liés au procédé de fabrication ou à des ségrégations dans la partie supérieure de la couche de liaison.

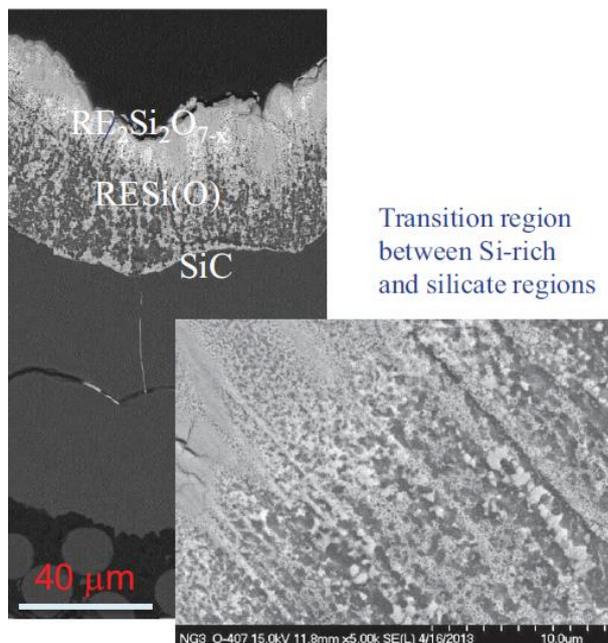


Figure I.39 : Vue en coupe d'un système de sous-couche en siliciure de terre rare dopé par divers ajouts (X), déposé par PVD sur un CMC SiC/SiC, après 100 heures d'exposition à 1500°C sous air [Zhu, 2016a].

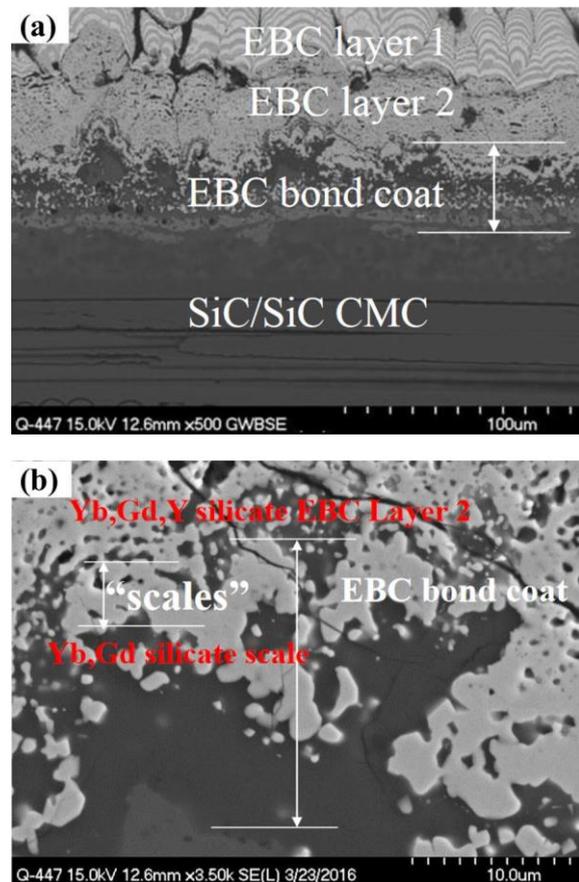


Figure I.40 : Vue en coupe d'un système EBC à base d'une sous-couche YbGdSi(O) après 500 h d'exposition à 1500°C sous air [Zhu, Harder, et al., 2017] (a) Vue générale ; (b) Vue détaillée de la sous-couche.

Génération	I	II	III	IV	V	VI
Date	1995 - 2000	2000 - 2004	2000 - 2005	2005 - 2011	2007 - 2012	2009 – aujourd’hui
Programme	EPM	UEET	UEET	FAP SUP	FAP SUP, ERA	FAP SUP, AS, TTT
Brevet			US 7,740,960 B1	US 7,740,960 B1		Multiplés*
Pièces du moteur	Chambre de combustion	Chambre de combustion / (vanne)	Chambre de combustion/ vanne (procédé hybride projection plasma EB-PVD)	Vannes/aubes (turbines)	- EBC Vannes/aubes - Equivalent APS, EBC chambre de combustion	Pièces profilées
Couche supérieure	BSAS (APS)	RE ₂ Si ₂ O ₇ ou RE ₂ SiO ₇ (APS)	<ul style="list-style-type: none"> (Hf,Yb,Gd,Y)₂O₃ ZrO₂/HfO₂ – RE silicates ZrO₂/HfO₂ + BSAS (APS and EB-PVD) 	RE-HfO ₂ -alumino silicates (APS and EB-PVD)	<ul style="list-style-type: none"> RE-Hf-silicate; RE-HfO₂-gradient SiO₂ procédé (EB-PVD) 	RE-Hf+X silicates
Couche intermédiaire	-----	-----	RE-HfO ₂ /ZrO ₂ -aluminosilicate (multicouches)	Nanocomposite avec gradient oxyde/silicate	(optionnelle)	-----
EBC	Mullite + BSAS	BSAS + mullite	RE silicates ou RE-Hf silicates	Mullite dopée en RE -HfO ₂ ou RE silicates	Systèmes multiconstituants à base de RE silicate	Systèmes multiconstituants à base de RE silicate / croissance in situ
Couche de liaison	Si	Si	Si + oxyde	HfO ₂ -Si-X, mullite dopée / nanotube Si SiC	Couche de liaison de gén. IV optimisée HfO ₂ -Si-X (1482°C)	Systèmes à base de RE-Si+X
Epaisseur (µm)	250 – 400	250 – 400	250 – 500	250	127	25 – 100
Température en surface du revêtement (°C)	jusqu’à 1316°C	1316°C	1650°C avec un CMC 1316°C	1482°C avec un CMC 1316°C	Jusqu’à 1650°C avec un CMC 1316°C, 1482°C	Jusqu’à 1650°C avec un CMC 1316°C, 1482°C
Température en surface de la couche de liaison (°C)	limitée, jusqu’à 1410°C	limitée, jusqu’à 1410°C	limitée à 1450-1482°C	> 1420°C, développements visant 1482°C	1482°C (Objectif de 2011)	1482°C+ (TRL 3 to 5)

« X » réfère aux divers dopants ajoutés.

* S/N: 13/923,450; PCT/US 13/46946; 15/582,874; 15/625,277; 15/13,821; 15/824,036; 15/882,435

Tableau I.6 : Evolution des développements menés par la NASA sur les systèmes EBC pour les CMC SiC/SiC [Zhu, 2016a ; 2018].

Les différents systèmes de sous-couche envisagés par la NASA et les procédés d'élaboration utilisés sont présentés en Tableau I.7. Les développements semblent s'orienter vers des sous-couches Si-HfO₂-X ou RE-(Hf)-Si(O) avec X = dopants et RE = Yb et/ou Gd et/ou Y [Zhu et al., 2018]. Les améliorations des sous-couches Si-HfO₂ portent sur le contrôle de la pression partielle en oxygène par l'optimisation des compositions à l'aide du procédé EB-PVD. Les systèmes dit avancés RE-(Hf)-Si(O) sont destinés à des applications hautes températures (T > 1482°C). Les améliorations des couches supérieures portent sur le contrôle de la teneur en silice et en dopant de terre rare de manière à améliorer la stabilité, la ténacité, l'érosion et la résistance aux CMAS. Des couches supérieures à base de multiconstituants : HfO₂-RE₂O₃-SiO₂/RE₂Si_{2-x}O_{7-2x} sont envisagées.

PVD-CVD			EB-PVD	APS ou procédé lié à la projection plasma	Four Laser/C/PVD
YSi ZrSi + Y ZrSi + Y	YbGdYSi YbGdYSi YbGdYSi	GdYSi GdYSi GdYSi	HfO ₂ -Si RE HfSi GdYSi	HfO ₂ -Si YSi + RE-silicate YSi + Hf-RE-silicate	REHfSi
ZrSi + Ta ZrSi + Ta HfSi + Si	YbGdYSi YbGdSi YbGdSi	GdYSi GdYSi-X GdYSi-X	GdYbSi NdYSi	Hf-RE-silicate <i>Utilisé en tant que couche de liaison dans les pièces ERA</i>	
HfSi + YSi HfSi + YSi + Si YbSi	YbGdSi YbGdSi YbGdSi YbSi				
				Hf-RE-Al-silicate <i>Utilisé en tant que couche de liaison dans les pièces ERA</i>	
HfSi + YbSi GdYbSi(Hf) YYbGdSi(Hf)	YbYSi YbHfSi YbHfSi YbHfSi YbHfSi YbSi				

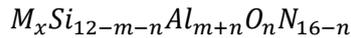
Tableau I.7 : Couches de liaison développées par la NASA à l'aide de différents procédés et pour différentes applications à des températures d'utilisation de 1482°C. Les teneurs en silicium sont majoritairement comprises entre 50 et 80 % at [Zhu, 2016a].

Les essais présentés dans ces travaux sont réalisés sous air sec. Une validation complète du comportement de ces matériaux nécessite des tests sous air humide. Au début de cette thèse, aucun travail en ce sens n'avait été publié dans la littérature.

3.2.3. Sous-couche à base de SiAlON

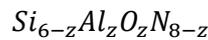
SiAlON (appelé communément sialon) est une solution solide d'alumine et de nitrure de silicium, formée par substitution du silicium par l'aluminium et de l'azote par l'oxygène dans la structure Si₃N₄. Cette structure confère au matériau des propriétés physiques similaires au Si₃N₄ et donc une excellente compatibilité thermomécanique avec le composite SiC/SiC. SiAlON possède une faible valeur de densité (3,25), de module d'Young (300 GPa) et de coefficient d'expansion thermique (CET = 3,04 x 10⁻⁶ C⁻¹) [Jack, 1986]. Le sialon est résistant à l'oxydation aux hautes températures par formation d'une couche d'oxyde protectrice composée de silice et d'alumine. L'alumine réagit avec la

silice en formant de la mullite [Lewis et al., 1980 ; Ekström et al., 1992 ; Nordberg et al., 1998]. Tout comme Si_3N_4 , SiAlON est un matériau polymorphe. Plusieurs polymorphes ont pu être identifiés : les solutions solides β' , α' , O' et χ -sialons possédant respectivement des structures de type $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et mullite et les phases dites polytypoides (27R, 21R, 12H, 15R et 8H) possédant une structure de type AlN -wurtzite [Ekström et al., 1992]. Alors que dans les α -sialons, plus de Si sont substitués par Al que de N par O, dans les β' -sialons, autant de Al et de O se placent par substitution dans les sites Si et N. L'ajout de cations en position interstitielle (par exemple Mg, Ca, Y, Ce) pour conserver l'équilibre des charges est ainsi requis dans le cas des α -sialons mais pas dans le cas des β -sialons. A haute température, le polymorphe β' est stable thermiquement [Jack, 1986]. La formule détaillant la composition des α -sialons est :



avec $x = m/p$, $1, 0 \leq m \leq 1,5-3, 0$, $0 \leq n \leq 1, 2$ et M un cation métallique de valence p .

Celle détaillant la composition des β -sialons est :



avec $0 < z < 4, 2$.

La céramique SiAlON a été identifiée et brevetée par la société japonaise Ihi Corporation comme couche de liaison d'une EBC de type mullite [Nakamura et al., 2018]. Ce matériau présente l'intérêt de limiter la décomposition de la mullite. Le polymorphe β' stable à haute température a été choisi, avec présence potentielle d'autres phases O' , χ et d'alumine ($< 10\%$ vol) afin d'améliorer la capacité du revêtement à fournir des ions aluminium au revêtement supérieur. La couche supérieure du système est composée de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) et potentiellement à plus faible teneur ($< 10\%$ vol) de disilicate de terre rare (avec $\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$ ou Dy).

Lorsque ce revêtement est exposé à une atmosphère oxydante, la diffusion des ions oxygène crée un gradient de concentration en ions oxygène (O^{2-}) dans l'épaisseur de la couche de mullite (Figure I.41). Un gradient en aluminium (Al^{3+}) assurant l'équilibre se développe dans le sens contraire puisque les ions Al^{3+} ont tendance à diffuser vers la surface. Sans SiAlON , le bas de la couche de mullite s'appauvrirait en aluminium, ce qui déstabiliserait localement la mullite et entraînerait sa décomposition accompagnée d'une formation de silice. Les changements volumiques de la réaction de décomposition de la mullite puis de la transformation de phase au refroidissement de la silice formée entraîneraient l'apparition de fissures dégradant l'adhérence du revêtement. Le SiAlON , en fournissant des ions aluminium, empêche la déstabilisation de la mullite en bas de la couche supérieure. La perte d'ions Al^{3+} dans la couche inférieure modifie le ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ dans la solution solide mais ne semble pas engendrer de changements volumiques.

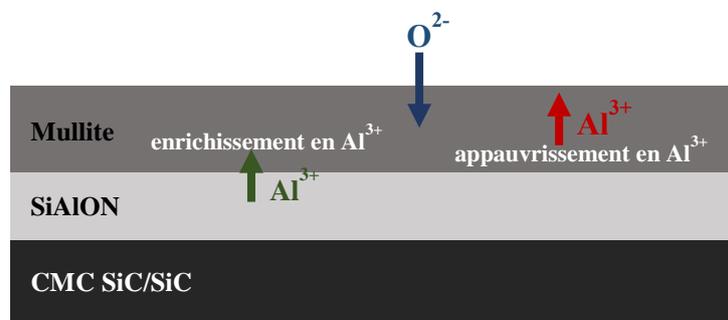


Figure I.41 : Diagramme schématisant le rôle de réservoir en aluminium du SiAlON au cours d'une exposition du système SiAlON /mullite à une atmosphère oxydante.

Le rôle protecteur de la couche supérieure en mullite et le rôle de réservoir à ions aluminium de la couche inférieure en SiAlON sont assurés lorsque le ratio d'épaisseur $e_{\text{SiAlON}}/e_{\text{mullite}}$ est compris entre 0,2 et 1. En ce qui concerne la composition du β -SiAlON, un intervalle $2 \leq z \leq 3$ est conseillé par le brevet. La teneur en aluminium doit être suffisamment élevée pour approvisionner la mullite en ions Al^{3+} mais suffisamment faible pour limiter la cristallisation de l'alumine. De même, la composition de la mullite peut légèrement dévier de la composition stœchiométrique afin de limiter la suppression des ions Al^{3+} . Des gradients de composition Al/Si peuvent être envisagés dans chacune des couches.

Les cinétiques d'oxydation du SiAlON sous air humide ont été peu évaluées [Kiyono et al., 2003 ; 2004 ; 2010]. Aucune information validant le comportement sous oxydation humide et en cyclage thermique de ce système en tant que sous-couche n'a pu être identifiée dans la littérature au début de ces travaux de thèse. Une étude en ce sens déterminerait la cinétique d'oxydation de la TGO et l'influence de la croissance de la TGO et de la formation d'espèces gazeuses (N_2) sur la tenue du système.

3.3. Bilan sur les enjeux des nouvelles générations de barrière environnementale et objectif de la thèse

Les recherches sur les nouvelles générations d'EBC s'orientent vers deux pistes de développement. La première piste consiste à modifier la couche supérieure dans le but de retarder les problématiques liées à la dégradation par oxydation en présence de vapeur d'eau. L'ajout de composés oxydes contenant de l'alumine limite la perméabilité aux espèces oxydantes et réduit la cinétique de formation de la TGO. Le déplacement de l'oxydation de l'interface sous-couche/EBC vers une couche sacrificielle positionnée au-dessus de la TGO retarde le début d'oxydation de la TGO. Il est probable que des dégradations semblables à celles observées dans les systèmes actuels se produisent à des temps plus élevés, lorsque l'épaisseur d'oxyde aura atteint une taille critique. Seul l'ajout de composés oxydes contenant de l'alumine peut amorphiser l'oxyde et résoudre les problématiques liées à la transformation de phase de la silice au refroidissement. Toutefois, son effet potentiel sur la structure cristalline de la silice n'a pas encore été validé par des caractérisations structurales.

La seconde piste consiste à modifier la sous-couche afin de stabiliser l'oxyde formé sous une forme amorphe (ajout de B) ou sous une forme cristallographique donnée (formation d'un composé tel que HfSiO_4). Les variations de volume liées à la transformation allotropique au refroidissement (cristobalite $\beta \rightarrow$ cristobalite α), provoquant la fissuration de la TGO et à terme une dégradation de l'adhérence entre l'EBC et le CMC peuvent ainsi être évitées. Le silicium étant le constituant le moins stable en température de l'EBC ($T_{\text{fusion}} = 1414^\circ\text{C}$), en limitant la teneur en silicium de la sous-couche voire en choisissant un matériau sans silicium libre, une élévation de la température d'utilisation est possible. Des travaux sur des sous-couches SiAlON ou Si-HfO₂ ont été menés en ce sens, mais de nombreuses interrogations subsistent sur la cinétique d'oxydation de ces matériaux sous air humide et sur leur tenue au cyclage thermique sous air humide dans un système à base de silicates de terre rare.

Pour fiabiliser l'utilisation sur des temps longs des barrières environnementales et augmenter leur température d'utilisation, il apparaît essentiel d'optimiser la couche d'accroche en silicium limitant actuellement leur performance. L'objectif de cette thèse est d'identifier un matériau de substitution au silicium améliorant la tenue thermomécanique et thermochimique des barrières environnementales à base de disilicate d'yttrium. Cette thèse procédera en deux étapes. Dans un premier temps, un matériau de sous-couche qui puisse résoudre les problématiques actuellement rencontrées à 1300°C sera identifié. Dans un second temps, la méthodologie acquise sera transposée à la recherche d'un matériau de sous-couche pouvant être utilisé à des températures supérieures (1480°C).

Cette thèse, cofinancée par Safran Ceramics et la Direction Générale de l'Armement s'inscrit dans la continuité des travaux effectués au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) sur les EBC. Courcot a évalué le potentiel des silicates de terres rares en tant que barrières environnementales [Courcot, 2009]. La thèse de Arnal a permis de mieux comprendre l'influence de la microstructure sur la tenue des EBC [Arnal, 2017]. La thèse de Fernandez a identifié à l'aide d'essais et de simulations, les mécanismes d'endommagement pilotant la durée de vie de ces systèmes [Fernandez, 2019]. Parallèlement à cette thèse, une thèse portant sur l'élaboration d'EBC par électrophorèse a été menée au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT).

4. Identification des matériaux de sous-couche

Cette partie présente le processus de sélection des nouvelles alternatives à la sous-couche en silicium. Après avoir défini les critères de sélection des matériaux, les choix de matériaux de sous-couche destinés à des applications à 1300°C puis à 1400°C seront présentés.

4.1. Cahier des charges du matériau de sous-couche

La recherche bibliographique portant sur les générations d'EBC et sur leurs limites a permis d'identifier les propriétés clés de ces systèmes. Les propriétés que doit posséder la sous-couche sont les suivantes :

- Une compatibilité thermomécanique avec le CMC SiC/SiC et la couche supérieure de l'EBC (la couche supérieure envisagée dans le cadre de cette thèse étant DSY),

→ coefficients d'expansion thermique proches, $\Delta CET < 3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

CET CMC SiC/SiC : $4,5\text{-}5,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [Lee, Fox, et al., 2005]

CET DSY : $3,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [Dolan et al., 2008]

- Une compatibilité chimique avec SiC et l'EBC,

→ stabilité thermodynamique, absence de réactivité avec SiC ou la couche supérieure de l'EBC,

- Une absence de polymorphisme dans le domaine des températures visées ($T \leq 1400^\circ\text{C}$),

- Une faible vitesse d'oxydation, de préférence inférieure à celle du silicium, au minimum parabolique et comparable,

- Une réaction d'oxydation de préférence sans production directe de produits gazeux,

- Une absence d'équilibre eutectique basse température ($T \leq 1400^\circ\text{C}$) entre les composés de la sous-couche et le silicium de la matrice,

- Une faible rigidité ($E \leq E_{\text{CMC}}$) amenant une capacité à accommoder les contraintes thermiques par fluage,

L'oxyde formé par oxydation de la sous-couche doit posséder :

- Une compatibilité thermomécanique avec la sous-couche et la couche supérieure de l'EBC,

- Une compatibilité chimique avec la couche supérieure de l'EBC,

- Une absence de polymorphisme.

L'élaboration par projection plasma requiert la sélection d'un matériau possédant une fusion congruente et un écart de température d'au moins 300°C entre sa fusion et sa sublimation/décomposition. Néanmoins, plusieurs méthodes d'élaboration pouvant être envisagées, aucun critère lié à l'élaboration ne sera pris en compte.

4.2. Choix des éléments d'ajouts au silicium de la sous-couche pour une utilisation à 1300°C

Le silicium possédant une température de fusion de 1414°C, la sous-couche peut rester à teneur majoritaire en silicium pour une température d'utilisation de 1300°C. Des dopants, compatibles avec les silicates de terre rare peuvent être ajoutés dans le but de stabiliser la silice sous forme amorphe, cristallisée ou dans un composé défini. Des ajouts sous forme d'éléments seuls puis sous forme de composés seront identifiés.

4.2.1. Introduction d'un élément seul

4.2.1.1. Choix de l'élément d'ajout

Afin de choisir quel élément ajouter, il est possible de se référer à la classification de Zachariasen, basée sur le rôle des différents cations sur la structure d'un verre [Zachariasen, 1932]. Selon cette classification, il existe trois catégories distinctes de cations : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires. Cette classification dépend de la valence, du nombre de coordination, et des forces de liaison. Cette classification est basée sur le Random Network Model décrivant la silice vitreuse comme un réseau tridimensionnel, similaire à celui d'un réseau cristallin, mais où les atomes sont arrangés de façon désordonnée et sans aucun ordre à grande distance. A l'inverse, un réseau cristallin est ordonné.

Les formateurs de réseau (par ex : Si, Ge, B, P...) sont des cations possédant une valence élevée (3 à 5) et formant avec les atomes d'oxygène des polyèdres de faible coordinence (3 à 4) tels que SiO_4 . Ils ont la capacité de former à eux seuls le réseau tridimensionnel du verre. Les modificateurs de réseau (alcalins, alcalino-terreux et certains éléments de transition et de terres rares, par exemple K, Na, Li, Ba, Pb, Sr, Ca, Mn, Fe ...) possèdent une plus faible valence (≤ 4) et une coordination plus importante (≥ 6). Ils peuvent rompre les ponts oxygène reliant les tétraèdres SiO_4 du réseau vitreux, transformant les oxygènes pontants (liés à deux éléments formateurs du réseau) en non pontants (liés à un seul formateur de réseau) ou compenser la charge négative d'un polyèdre formateur de réseau et lui permettre d'être stable. Entre les deux, les cations intermédiaires (Ti, Al, Zr, Fe, Be, Mg, Mn...) participent en partie au réseau cristallin. Ils ont un rôle de modificateur en l'absence d'une compensation de charge ou de formateur de réseau en présence d'une compensation de charge (par exemple en présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux).

L'ajout de formateurs de réseau pourrait stabiliser la silice sous forme amorphe. L'ajout de modificateurs de réseau ou de certains cations intermédiaires permettrait de stabiliser la silice sous forme cristallisée. Parmi ces différents éléments, seuls les métaux de transition, les métaux pauvres, les métalloïdes et les terres rares peuvent être envisagés étant donné les conditions d'utilisation à haute température sous atmosphère oxydante et humide. Les températures d'eutectique élément-silicium (notamment celle de l'aluminium) limitent fortement le choix et les teneurs pouvant être introduites sans risquer de diminuer la température d'utilisation de la sous-couche (Tableau I.8). Parmi les éléments dont la différence entre la température de fusion du silicium et la température d'eutectique est suffisamment faible ($< 20^\circ\text{C}$), on distingue B, Ta, Mo, W, Nb. Les éléments Mo et W sont à écarter car ils forment des oxydes volatils sous air. De même, les éléments Ta et Nb formant des oxydes ayant des polymorphes à $T < 1400^\circ\text{C}$, ils ne seront pas sélectionnés. L'élément Ge n'a pas été mentionné dans le tableau puisqu'il n'existe pas d'eutectique avec le silicium. Il ne peut néanmoins pas être retenu car il n'a pas d'influence sur la structure cristalline de la silice. Le seul élément sélectionné est le bore, un formateur de réseau pouvant diffuser dans la couche d'oxyde et potentiellement la stabiliser sous forme amorphe.

Elément	B	Ti	Al	Zr	Ta	Hf	Mo	W	Y	Cr	Nb
T _{eutectique} (°C)	1385	1330	577	1370	1400	1330	1406	1393	1215	1305	1395
Référence	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)

(1) [Olesinski et al., 1984] ; (2) [Massalski et al., 1990] ; (3) [Murray et al., 1984] ; (4) [Okamoto, 1990] ; (5) [Schlesinger, 1994] ; (6) [Gokhale et al., 1989] ; (7) [Okamoto, 2011a] ; (8) [Guo et al., 2009] ; (9) [Okamoto, 2011b] ; (10) [Gokhale et al., 1987] ; (11) [Schlesinger et al., 1993].

Tableau I.8 : Température de l'eutectique Si-M avec M élément d'ajout.

4.2.1.2. Influence du bore sur l'oxydation du silicium

La cinétique d'oxydation sous air sec ou humide à des températures supérieures à 1000°C du silicium faiblement dopé en bore (concentration inférieure à 0,2 % at, soit 10^{20} cm⁻³) est comparable à celle du silicium. Au-delà de cette concentration, une accélération de la cinétique d'oxydation est observée sous air sec et humide [Deal, Sklar, 1965]. En effet, à ces températures, la cinétique d'oxydation est limitée par la diffusion des espèces oxydantes à travers l'oxyde. Le bore a une influence sur la cinétique d'oxydation uniquement lorsqu'il a diffusé vers l'oxyde et est présent en son sein dans une teneur suffisante. En présence de bore au sein de la silice, la viscosité de l'oxyde diminue et l'oxyde devient moins protecteur. La comparaison des constantes paraboliques entre un échantillon silicium dopé en bore (teneur de 0,5 % at) et un échantillon silicium de référence (dopage très faible et non significatif, teneur de 2×10^{-5} % at soit 10^{16} at/cm³ voir Annexe 1) révèle une augmentation d'un facteur 1,1 de la constante parabolique d'oxydation sous oxygène humide. L'augmentation est de 1,3 dans le cadre d'une oxydation sèche. Cette différence s'explique par une teneur en bore plus faible au sein de l'oxyde dans le cas d'une oxydation humide [Deal, Sklar, 1965].

Au cours de l'oxydation, une redistribution des dopants est observée entre l'oxyde en formation et le silicium, provoquant une discontinuité de la concentration de bore à l'interface Si/SiO₂. Tandis qu'en surface du silicium, un appauvrissement en bore est observé, à proximité de l'interface, l'oxyde s'enrichit en bore [Grove et al., 1964]. Il a été établi qu'à des concentrations en bore inférieures à 10^{19} cm⁻³, le coefficient de diffusion du bore dans la silice est donné par l'expression $D = 5,16 \times 10^{-2} \times e^{-4,06/kT}$ avec T la température et k la constante de Boltzmann [Wilson, 1972]. A des concentrations supérieures, un borosilicate se forme et le coefficient de diffusion augmente d'un ordre de grandeur [Wilson, 1972].

Face à l'intérêt potentiel de l'ajout de bore sur la structure cristalline de la silice et du manque d'information sur les cinétiques d'oxydation sur des temps longs (> 50 h), le bore sera testé en tant qu'ajout au silicium. Puisque le bore peut accélérer la cinétique d'oxydation sous air humide de la sous-couche (voir Annexe 1), il sera introduit en faible proportion (≤ 5 % mol).

4.2.2. Introduction d'un composé au silicium

Pour ne pas risquer de diminuer la température d'utilisation du système du fait des eutectiques en cas d'ajout direct d'un élément, l'élément peut être introduit sous forme d'un composé. Ce composé, inerte avec Si avant oxydation, réagit après oxydation avec la silice en la stabilisant sous une forme donnée : silice amorphe, silice cristalline ou au sein d'un composé défini entre la silice et l'oxyde de l'élément ajouté. Ce composé est soit inerte vis-à-vis de l'oxygène (c'est-à-dire non réactif, par exemple un oxyde) soit réactif (par exemple un composé s'oxydant avec ou sans dégagement gazeux).

4.2.2.1. Ajouts de composé inertes vis-à-vis de l'oxygène : les oxydes

Des oxydes sont couramment utilisés en tant qu'agents nucléants afin de maîtriser la cristallisation au cours des procédés d'élaboration des vitrocéramiques [Neuville et al., 2013]. Ajoutés à la phase vitreuse, ils constituent des sites préférentiels d'apparition de cristaux. Ce phénomène est

appelé nucléation hétérogène. Ils ont également été identifiés comme dopants stabilisant les phases hautes températures de certains oxydes.

La zirconite est l'un des oxydes dont la stabilisation a été la plus analysée. Tout comme la silice, cet oxyde subit une transformation de phase au refroidissement. La phase quadratique évolue en une phase monoclinique à environ 1000 – 900°C [Ruh et al., 1968]. La structure quadratique possédant une meilleure ténacité, les recherches ont porté sur la stabilisation de cette structure à température ambiante. La structure monoclinique possède une surpopulation d'ions oxygène autour des ions zirconium [Ho, 1982], qu'il est nécessaire de réduire pour stabiliser la phase quadratique. Deux méthodes ont été identifiées : la création de lacunes d'oxygènes par ajout d'un cation de plus faible valence et/ou la dilatation du réseau de cations par introduction de cations de plus grand rayon ionique. Il a été montré que les cations trivalents de grande taille (Y^{3+} , Gd^{3+}) sont les plus efficaces en tant que stabilisateurs, puisqu'ils engendrent à la fois une création de lacunes et une dilatation du réseau cationique [Li et al., 1994]. Les lacunes d'oxygène sont dans ce cas associées aux cations Zr^{4+} tandis qu'elles seraient associées avec deux cations dopants dans les cas des cations de petite taille. Les petits ions trivalents (Ga^{3+} , Fe^{3+}) et les gros ions tétravalents (Ce^{4+}) n'utilisent quant à eux qu'une seule des deux méthodes de stabilisation : création de lacunes dans le cas des petits ions trivalents et dilatation du réseau cationique dans le cas des gros ions tétravalents. Ils sont moins efficaces et devront être ajoutés en plus grande quantité.

En ce qui concerne la cristobalite, les voies liquides et sol-gel ont été privilégiées dans le but de stabiliser la forme haute température β [Perrotta et al., 1989 ; Saltzberg et al., 1992 ; Thomas et al., 1994]. Les voies solides ne permettent d'obtenir que des mélanges de plusieurs phases de la silice. L'incorporation d'ions (Ca^{2+} , Na^+ ou Sr^{2+}) dans les sites interstitiels ne faisant pas partie du réseau cristallin de la silice, compensée par la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les sites tétraédriques du réseau inhibe la contraction de la structure cristalline se produisant au cours de la transformation β à α de la cristobalite. La Figure I.42 présente la position des sites interstitiels où les ions peuvent être incorporés. Ce concept, qui fut décrit en premier par Buerger [Buerger, 1954], est appelé par les anglo-saxons « stuffing », ce qui signifie remplissage. Les oxydes formés par ces ions (Ca^{2+} , Na^+ ou Sr^{2+}) ne sont toutefois pas compatibles avec une exposition à la vapeur d'eau, et ne peuvent pas être utilisés dans des EBC.

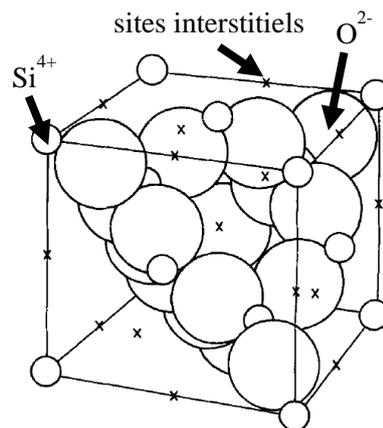


Figure I.42 : Schématisation de l'unité de la structure cristalline de la cristobalite [Barth, 1962].

La stabilisation de la silice sous une forme cristallographique donnée paraît donc compliquée à mettre en œuvre. Les voies liquides sont inadaptées aux EBC puisque l'oxyde doit être stabilisé au cours de sa croissance. Une autre solution consiste à faire réagir à l'état solide la silice avec un autre oxyde de sorte que la silice soit piégée dans un composé défini.

Le Tableau I.9 présente les propriétés de quelques oxydes. Les principaux critères de sélection à considérer sont un coefficient d'expansion thermique compatible avec l'application, l'existence d'un composé défini entre la silice et l'oxyde, l'absence de transformation allotropique de l'oxyde et du composé à $T < 1350^{\circ}\text{C}$. Les oxydes possédant des pressions de vapeur élevées peuvent s'évaporer aux températures visées. Ils ne sont pas représentés dans ce tableau. La comparaison des CET (coefficient d'expansion thermique) révèle que différents oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Cr_2O_3) ont des valeurs moyennes de CET ($7 - 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Trois oxydes, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 et HfO_2 sont attendus comme thermo-mécaniquement compatibles avec le carbure de silicium (CET compris entre 3 et $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Parmi ces oxydes compatibles, seul HfO_2 ne subit à la fois pas de transformation de phase au refroidissement et forme par réaction avec la silice un composé stable (HfSiO_4). Il est le seul oxyde pouvant être sélectionné comme ajout au silicium. Une mole d'hafnium étant nécessaire à la transformation d'une mole de silice en silicate d'hafnium, ce composé devra être introduit dans une proportion plus importante que le bore. L'ajout de ce composé au silicium a déjà été identifié comme prometteur par la NASA (voir partie 3.2.2). La formation de HfSiO_4 a été confirmée expérimentalement. Sous oxydation sèche, ce système possède une cinétique d'oxydation parabolique mais accélérée par rapport au silicium. Une constante parabolique k_p d'environ $6 \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ a été mesurée expérimentalement pour la 2^{ème} génération (AE 10219 Clad II), soit une augmentation d'un facteur 70 par rapport au silicium (voir Annexe 1). Aucune information détaillée n'étant disponible sur le comportement en oxydation humide de ces matériaux revêtus ou non par une barrière environnementale, ce système sera évalué au cours de cette thèse.

Oxyde						Composé défini de l'oxyde avec la silice		
Formule	Densité	T _{fusion} (°C)	CET linéaire (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Module d'Young (GPa)	Polymorphisme au refroidissement pour T<1400°C	Formule	CET linéaire (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Polymorphisme au refroidissement pour T < 1400°C
Al ₂ O ₃	3,9 ⁽¹⁾	2054 ⁽¹⁾	7,1 – 8,3 ⁽¹⁾	365 – 393 ⁽¹⁾	phase α stable, existence de phases métastables ⁽²⁾	3Al ₂ O ₃ ,2SiO ₂	5,3 ⁽³⁾	Non
Cr ₂ O ₃	5,22 ⁽¹⁾	2330 ⁽¹⁾	10,9 ⁽¹⁾	-	Non	Absence de composés définis ⁽⁴⁾		
HfO ₂	9,68 ⁽¹⁾	2900 ⁽¹⁾	5,85 ⁽¹⁾	57 ⁽¹⁾	Non ⁽¹⁾	HfSiO ₄ ⁽⁵⁾	3,8 ⁽⁶⁾	Non
Nb ₂ O ₅	4,47 ⁽¹⁾	1520 ⁽¹⁾	5,8 ⁽¹⁾	-	oui, phase HT à MT à 1060°C ⁽⁷⁾	Absence de composés définis ⁽⁸⁾		
SiO ₂	2,2 – 2,6 ⁽¹⁾	1710 ⁽¹⁾	30 ⁽³⁾ (cristobalite α) 3,1 ⁽³⁾ (cristobalite β) 0,55 ⁽¹⁾ (quartz α)	≈ 70 ⁽³⁾	Oui, transformation cristobalite β en α à 220°C ⁽⁹⁾ , ΔV = - 4 à - 5 %			
Ta ₂ O ₅	8,2 ⁽¹⁾	1882 ⁽¹⁾	3 – 4 (β-Ta ₂ O ₅) ⁽¹⁰⁾	144,8 ⁽¹⁾	Oui, transformation à 1360°C de quadratique α à orthorombique β ⁽¹¹⁾ , ΔV = - 1 % ⁽⁸⁾	Absence de composés définis ⁽¹²⁾		
TiO ₂	4,24 ⁽¹⁾	1855 ⁽¹⁾	7,14 ⁽¹⁾	248 – 282 ⁽¹⁾	Oui, transformation anatase en rutile autour de 600 – 700°C, ΔV = - 8 % ⁽¹³⁾	Absence de composés définis ⁽¹⁴⁾		
Y ₂ O ₃	5,03 ⁽¹⁾	2439 ⁽¹⁾	8,1 ⁽¹⁾	114,5 ⁽¹⁾	Non	Y ₂ SiO ₅ ⁽¹⁵⁾	5 – 6 ⁽¹⁶⁾	Oui, X1 et X2
						Y ₂ Si ₂ O ₇ ⁽¹⁵⁾	3,9 ⁽¹⁷⁾	y, α, β, γ, δ et possiblement z
ZrO ₂	5,85 ⁽¹⁾	2710 ⁽¹⁾	7,56 ⁽¹⁾	241 ⁽¹⁾	Oui, transformation monoclinique à quadratique autour de 1000 – 1100°C ⁽¹⁸⁾ ΔV = + 3 à 5 % ⁽¹⁹⁾	ZrSiO ₄ ⁽²⁰⁾	4,1 ⁽⁶⁾	Non

Les propriétés en accord avec l'application sont indiquées en vert, celles en désaccord en rouge.

⁽¹⁾ [Warlimont, 2005] ; ⁽²⁾ [Levin et al., 1998] ; ⁽³⁾ [Richards, Begley, et al., 2015] ; ⁽⁴⁾ [Besmann et al., 2006] ; ⁽⁵⁾ [Shin et al., 2006] ; ⁽⁶⁾ [Subbarao et al., 1990] ;

⁽⁷⁾ [Shafer et al., 1958] ; ⁽⁸⁾ [Ibrahim et al., 1962] ; ⁽⁹⁾ [Peacor, 1973 ; Carpenter et al., 1998] ; ⁽¹⁰⁾ [Weyant et al., 2005] ; ⁽¹¹⁾ [Moldovan et al., 2004] ; ⁽¹²⁾ [Wang et al., 2017] ;

⁽¹³⁾ [Hanaor et al., 2011] ; ⁽¹⁴⁾ [Kirillova et al., 2011] ; ⁽¹⁵⁾ [Mao et al., 2008] ; ⁽¹⁶⁾ [Lee, Fox, et al., 2005] ; ⁽¹⁷⁾ [Dolan et al., 2008] ; ⁽¹⁸⁾ [Wang et al., 1992] ;

⁽¹⁹⁾ [Bocanegra-Bernal et al., 2002] ; ⁽²⁰⁾ [Chen et al., 2014].

Tableau I.9 : Propriétés physiques de quelques oxydes et de leurs éventuels composés définis avec la silice.

4.2.2.2. Ajouts de composés réactifs vis-à-vis de l'oxygène

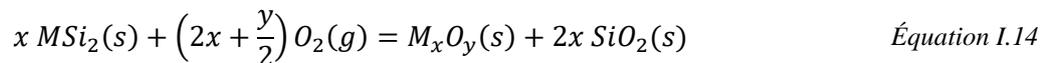
L'oxyde d'hafnium peut également être introduit dans la couche de liaison par le biais d'un composé d'une autre famille de matériau (carbure, nitrure, borure ou siliciure) qui en s'oxydant formera cet oxyde. Le disiliciure, le carbure, le nitrure et le diborure d'hafnium possèdent des températures de fusion élevées ($> 1400^{\circ}\text{C}$). Les valeurs des coefficients d'expansion thermique de HfB_2 , HfN et HfC sont moyennes, de l'ordre de $6 \text{ à } 7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [Warlimont, 2005], tandis la valeur du CET de HfSi_2 est élevée, de l'ordre de $10 \text{ à } 16 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [Engström et al., 1988]. Parmi les ajouts compatibles thermomécaniquement, les carbures et les nitrures forment par oxydation des espèces gazeuses qui, si ces matériaux sont contenus dans la couche d'accroche, peuvent potentiellement s'accumuler sous la couche supérieure et être néfastes à la tenue du système. Le diborure d'hafnium est donc sélectionné comme ajout. Ce composé formant après oxydation de l'oxyde d'hafnium et de l'oxyde de bore, il combine un effet potentiel double sur la silice : amorphisation (B_2O_3) et piégeage sous forme du composé HfSiO_4 (réaction de la silice avec HfO_2). Il sera introduit en faible quantité ($\leq 5 \%$ mol) afin de ne pas risquer du fait de la présence de bore, une accélération trop importante de la cinétique d'oxydation du silicium. Aucune étude sur le comportement en oxydation de ce système n'a été trouvée dans la littérature.

4.3. Choix des matériaux de sous-couche pour une utilisation à 1400°C

La température de 1400°C étant proche de la température de fusion du silicium, la sous-couche ne doit plus contenir de silicium libre. Un autre matériau pouvant être utilisé à 1400°C tout en étant compatible au CMC SiC/SiC et à la couche supérieure de l'EBC doit être identifié. Afin de l'identifier, il est nécessaire de comparer les propriétés des différentes familles de matériaux réfractaires (siliciures, carbures, borures, nitrures, oxydes) aux critères préalablement définis dans le cahier des charges.

4.3.1. Les siliciures

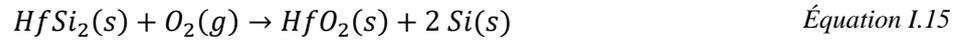
Les siliciures semblent être des candidats évidents de substitution au silicium. Les disiliciures en particulier ont des températures de fusion élevées ($T_f > 1400^{\circ}\text{C}$) et sont stables chimiquement avec SiC . Selon la nature du métal (M), les disiliciures peuvent former soit de la silice seule soit un oxyde mixte $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (mélange ou silicate). Ceci dépend de plusieurs facteurs tels que l'affinité du métal pour l'oxygène, la diffusivité du silicium dans le siliciure et de l'oxygène dans l'oxyde, mais aussi de la pression de vapeur de l'oxyde [Kurokawa et al., 2007]. TaSi_2 , NbSi_2 , TiSi_2 , ZrSi_2 et HfSi_2 forment un oxyde mixte MO (avec $\text{M} = \text{métal}$) et SiO_2 selon la réaction :



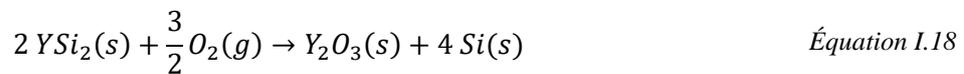
Lorsque les oxydes formés possèdent des pressions de vapeur élevées (cas de MoO_3 et WO_3) l'évaporation de ces oxydes à haute température laisse en surface du disiliciure une couche d'oxyde uniquement constituée de silice. Certains disiliciures (comme CrSi_2) forment des structures bicouches (silice/oxyde du métal) [Samsonov et al., 1974 ; Kurokawa et al., 2007]. Un siliciure formant un composé défini avec la silice devrait être préférentiellement choisi pour stabiliser la silice en la liant chimiquement à un autre oxyde. Les oxydes formant un composé défini avec la silice et ne possédant pas de transformation allotropique sont identifiés dans le Tableau I.9 : Al_2O_3 , HfO_2 , Y_2O_3 . Al_2O_3 est écarté puisqu'il n'existe pas de siliciure dans le diagramme de phase Si-Al . HfO_2 et Y_2O_3 sont formés lors de l'oxydation des siliciures HfSi_2 et YSi_2 . Seul le comportement en oxydation sous air sec de ces deux disiliciures a été analysé dans la littérature.

Des tests d'oxydation sous air sec entre 800 et 1200°C de HfSi_2 ont démontré que la couche d'oxyde se forme par une succession de réactions : l'oxydation de HfSi_2 avec formation de HfO_2 et de Si selon l'Équation I.15, l'oxydation du Si en SiO_2 selon l'Équation I.16 puis la réaction de SiO_2 avec

HfO₂ formant HfSiO₄ selon l'Équation I.17 [Tsunoura et al., 2018]. L'Équation I.17 s'accompagnant d'une contraction volumique d'environ 20 %, une structure poreuse est formée. Un comblement de ces pores par écoulement visqueux de la silice et HfSiO₄ est attendu. La cinétique d'oxydation est alors parabolique, contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Elle est 10² à 10⁴ fois supérieure à celle du Si. Les différences de CET entre la couche d'oxyde et le silicium génèrent des contraintes thermiques importantes (3 GPa) provoquant la délamination de la couche d'oxyde voire une rupture des échantillons à 1200°C.



Des tests d'oxydation sous air à 1000 et 1200°C des siliciures d'yttrium ont démontré la formation rapide d'une couche d'oxyde non protectrice Y₂O₃ et un rejet de Si libre (Équation I.18) [Golden et al., 2018]. Des phases oxydes minoritaires Y-Si-O, MSY, DSY et SiO₂ sont également présentes à la surface et sous la surface des échantillons.

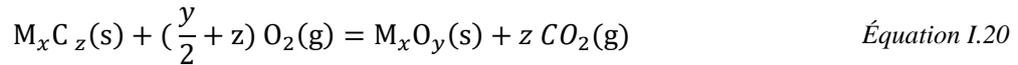
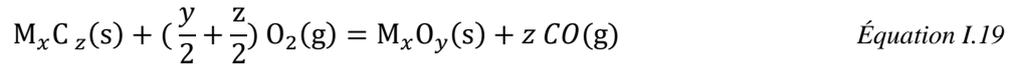


Ces tests ont mis en évidence une faible résistance à l'oxydation des disiliciures d'yttrium due à la formation rapide d'une couche peu protectrice d'oxyde de terre rare Y₂O₃. Ce comportement est généralisable à l'ensemble des disiliciures de terre rare. Les oxydes RE₂O₃ ont des perméabilités à l'oxygène élevées (> SiO₂) et leur formation est thermodynamiquement favorisée par rapport aux silicates de terre rare. La variation de volume liée à la formation de RE₂O₃ à partir de siliciures de terre rare est certes inférieure à celle liée à la formation de SiO₂ à partir de Si (ΔV ≈ 47 % lors de la formation de Y₂O₃ à partir de YSi₂ contre 114 % lors de la formation de SiO₂ à partir de Si) mais la cinétique d'oxydation du disilicium de terre rare est largement supérieure à celle du silicium. Les changements volumiques associés à la croissance rapide de RE₂O₃ génèrent des contraintes importantes au sein du système provoquant l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde : l'oxyde formé n'est pas protecteur. Ces fissures constituent des chemins préférentiels d'accès des espèces oxydantes, accentuant l'oxydation. Tout comme pour HfSi₂, certains échantillons éclatent totalement. Le silicium étant un produit d'oxydation, la température d'utilisation des disiliciures d'yttrium est limitée à la température de fusion du silicium. Dans ce scénario d'oxydation, les coefficients d'expansion thermique élevés des oxydes de terre rare (CET = 7 à 15 x 10⁻⁶ °C⁻¹) pourraient être problématiques en cas d'introduction des siliciures de terre rare en tant que sous-couche d'un système EBC.

De façon générale, les disiliciures possèdent des CET élevés (> 8 x 10⁻⁶ °C⁻¹), des cinétiques d'oxydation accélérées par rapport au Si et peuvent dans certains cas former des couches d'oxyde possédant des CET élevés. Ces matériaux ne seront donc pas retenus.

4.3.2. Les carbures

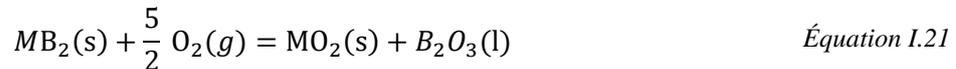
Contrairement aux disiliciures, la plupart des carbures ont des coefficients d'expansion thermique moyennement élevés (< 10 x 10⁻⁶ °C⁻¹), voire faibles < 6 x 10⁻⁶ °C⁻¹ pour certains (SiC, HfC et B₄C) [Warlimont, 2005]. Toutefois, les carbures présentent de nombreuses contre-indications à une utilisation en tant que sous-couche. Les cinétiques d'oxydation de plusieurs carbures (HfC, ZrC, TiC, B₄C ...) sont linéaires à haute température sous air sec en raison de la fissuration et de la délamination de la couche d'oxyde. Les carbures peuvent en outre former à basse température des couches intermédiaires d'oxycarbures MC_xO_y pouvant créer des fissurations du fait des variations volumiques ou des différences importantes de CET. Les carbures génèrent enfin par oxydation un produit gazeux (CO et CO₂) suivant les réactions :



Seul SiC, matériau du CMC est envisageable comme constituant de la sous-couche. SiC s'oxydant en SiO₂, sa cinétique d'oxydation est parabolique sous air. Afin de limiter la formation d'espèces gazeuses et de lier SiO₂ dans un composé, des systèmes SiC avec ajouts pourront être sélectionnés.

4.3.3. Les borures

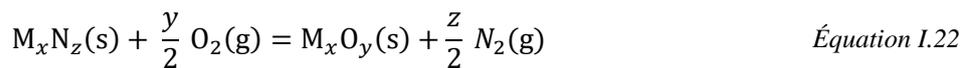
Les borures possèdent des CET moyennement élevés (< 10 x 10⁻⁶ °C⁻¹), voire faibles (< 6 x 10⁻⁶ °C⁻¹) pour les diborures des métaux du groupe IV (M=Ti, Zr, Hf) [Samsonov et al., 1977 ; Warlimont, 2005]. Le principal avantage de l'utilisation de borures au sein de la sous-couche est l'amorphisation de l'oxyde par formation d'un verre borosilicate. Cependant, l'oxyde de bore formé au cours de l'oxydation des diborures (voir Équation I.21) est liquide dès 460°C et sensible à la volatilisation.



Or, la présence d'un composé liquide à l'interface TGO/couche supérieure doit être évitée. Peu de données thermodynamiques sont disponibles sur le système Y₂O₃-SiO₂-B₂O₃. La teneur en bore doit vraisemblablement être limitée afin de ne pas risquer d'abaisser la viscosité des oxydes passivant et d'accélérer considérablement la cinétique d'oxydation de la sous-couche et afin de limiter la potentielle réactivité avec la couche supérieure. Des systèmes de sous-couche 100 % borures ne sont pas envisageables, mais les borures peuvent être introduits comme ajouts (par exemple HfB₂).

4.3.4. Les nitrures

Les nitrures ont des CET moyennement élevés (< 10 x 10⁻⁶ °C⁻¹), voire faibles (< 6 x 10⁻⁶ °C⁻¹) pour certains (HfN, Si₃N₄, TaN, AlN...) [Warlimont, 2005]. Comme les carbures, ils présentent l'inconvénient de s'oxyder en formant une espèce gazeuse (N₂) selon l'équation :



Les phénomènes de décomposition et de dénitruration à haute température de ces matériaux peuvent rendre leur élaboration difficile. Toutefois, les nitrures sont la seule famille de matériaux permettant l'introduction d'aluminium au sein du système. AlN a un faible coefficient d'expansion thermique (5,3 x 10⁻⁶ °C⁻¹) [Warlimont, 2005]. Aux températures visées, il possède sous air une cinétique d'oxydation parabolique et sous air humide une cinétique d'oxydation accélérée et linéaire inadaptée à l'utilisation en tant que sous-couche [Opila et al., 1998]. Le SiAlON, une solution solide à base d'alumine et de nitrure de silicium présente un intérêt majeur en tant que sous-couche du fait de son excellente compatibilité thermomécanique avec SiC et DSY (CET = 3,04 x 10⁻⁶ °C⁻¹) [Jack, 1986]. Sa cinétique d'oxydation est plus complexe à analyser. Certains auteurs relèvent des déviations par rapport au comportement parabolique et adaptent la loi parabolique en loi arctangente (voir Annexe 2). Les constantes paraboliques dépendent de la nature du SiAlON (α ou β) et de la terre rare ajoutée en dopant (voir Annexe 1). A 1350°C, la constante parabolique d'un Y-α-SiAlON ou d'un β-SiAlON est de l'ordre de 10⁻¹ mg².cm⁻⁴.h⁻¹ sous O₂ sec, celle d'un Yb-α-SiAlON est de l'ordre de 10⁻² mg².cm⁻⁴.h⁻¹ sous air sec [Persson et al., 1993 ; Nordberg et al., 1998]. Peu de travaux ont analysé le comportement en oxydation humide de ce matériau [Kiyono et al., 2003 ; 2004 ; 2010]. Le SiAlON a déjà été utilisé en tant que sous-couche dans littérature [Wan et al., 2018]. Néanmoins, aucune publication n'est disponible sur le

comportement en oxydation de ces matériaux lorsqu'ils sont revêtus par une EBC. Ce matériau sera testé en tant que sous-couche et sa cinétique d'oxydation humide sera comparée à celle du silicium. Il permettra de comprendre l'influence de la formation d'espèces gazeuses sur la tenue des EBC.

4.3.5. Les oxydes

Une sous-couche ne peut pas être constituée à 100 % d'oxydes ou de silicates de terre rare. Même en sélectionnant un oxyde ou un silicate possédant une faible perméabilité aux espèces oxydantes, les espèces oxydantes diffuseront à travers ces matériaux et entraîneront la formation de silice à l'interface oxyde/CMC. Toutefois, ces matériaux peuvent être utilisés en mélange avec un ou des matériaux réactifs vis-à-vis de l'oxygène. En réalisant des mélanges SiC-HfO₂, la silice formée serait liée dans le composé HfSiO₄. Des additions d'HfB₂ peuvent en outre être introduites dans le but d'amorphiser la silice résiduelle. Des mélanges SiC-HfO₂ avec ou sans HfB₂ seront considérés en tant que matériau de sous-couche.

4.4. Bilan des systèmes de sous-couche retenus et démarche de la thèse

Au bilan, le critère du cahier des charges lié au module de Young a été mis de côté dans le cadre de cette sélection au profit du critère de coefficient d'expansion thermique. Il est plus difficile d'établir une valeur critique de module de Young. Celui-ci devra cependant être pris en compte pour comparer le comportement mécanique des couches de liaison, notamment les contraintes générées au sein des systèmes 1400°C.

Les systèmes de sous-couche retenus dans le cadre de ces travaux de thèse sont présentés en Tableau I.10. Ils sont basés sur l'introduction dans la sous-couche d'éléments ou de composés permettant soit d'amorphiser la silice de la TGO, soit de la stabiliser sous la forme de mullite ou de silicate d'hafnium. Certains systèmes sont novateurs et d'autres signalés par une étoile ont déjà fait l'objet de recherches (cf partie 3).

Couche de liaison 1300°C	Couche de liaison 1400°C
Si dopé B (≤ 5 % mol) *	SiC-HfO ₂ (composition à définir)
Si dopé HfB ₂ (≤ 5 % mol)	SiC-HfO ₂ -HfB ₂ (composition à définir)
Si-HfO ₂ (composition à définir) *	SiAlON (composition à définir) *

Tableau I.10 : Matériaux de sous-couche retenus.

La compréhension de ces systèmes étant incomplète par manque d'informations divulguées dans la littérature, leur comportement en oxydation devra être décrit de manière à confirmer ou infirmer leur potentiel en tant que matériau de sous-couche. La démarche scientifique suivie au cours de cette thèse est présentée en Figure I.43. Les matériaux de sous-couche identifiés (étape 1) sont élaborés par frittage flash (étape 2). Deux types de matériaux modèles sont fabriqués : des pastilles de matériaux de sous-couche (matériaux dits non revêtus) et des pastilles tricouches DSY/sous-couche/DSY (matériaux dit encapsulés ou revêtus). Les dimensions de ces matériaux sont détaillées en Figure I.43. Ces matériaux sont soumis à des tests d'oxydation/corrosion (étape 3) à la température ciblée (1300°C ou 1400°C), sous une atmosphère présentant une teneur en vapeur d'eau contrôlée (50 kPa H₂O/50 kPa air, P_{tot} = 1 atm) et sous de faibles vitesses de gaz ($\approx 30 - 35$ cm/s). Ces vitesses de gaz et cette pression totale, accessibles au sein d'un four tubulaire sont faibles par rapport aux conditions des turboréacteurs (P_{tot} = 5 bar, v_{gaz} ≈ 100 m/s), mais la teneur en vapeur d'eau est représentative des conditions réelles. Ces conditions d'essais permettent d'établir les cinétiques d'oxydation des systèmes sélectionnés et de déterminer la composition et la structure cristalline des TGO formées à l'aide de diverses caractérisations physico-chimiques (étape 4). Les comportements en oxydation/corrosion des différents systèmes de sous-couche peuvent alors être comparés.

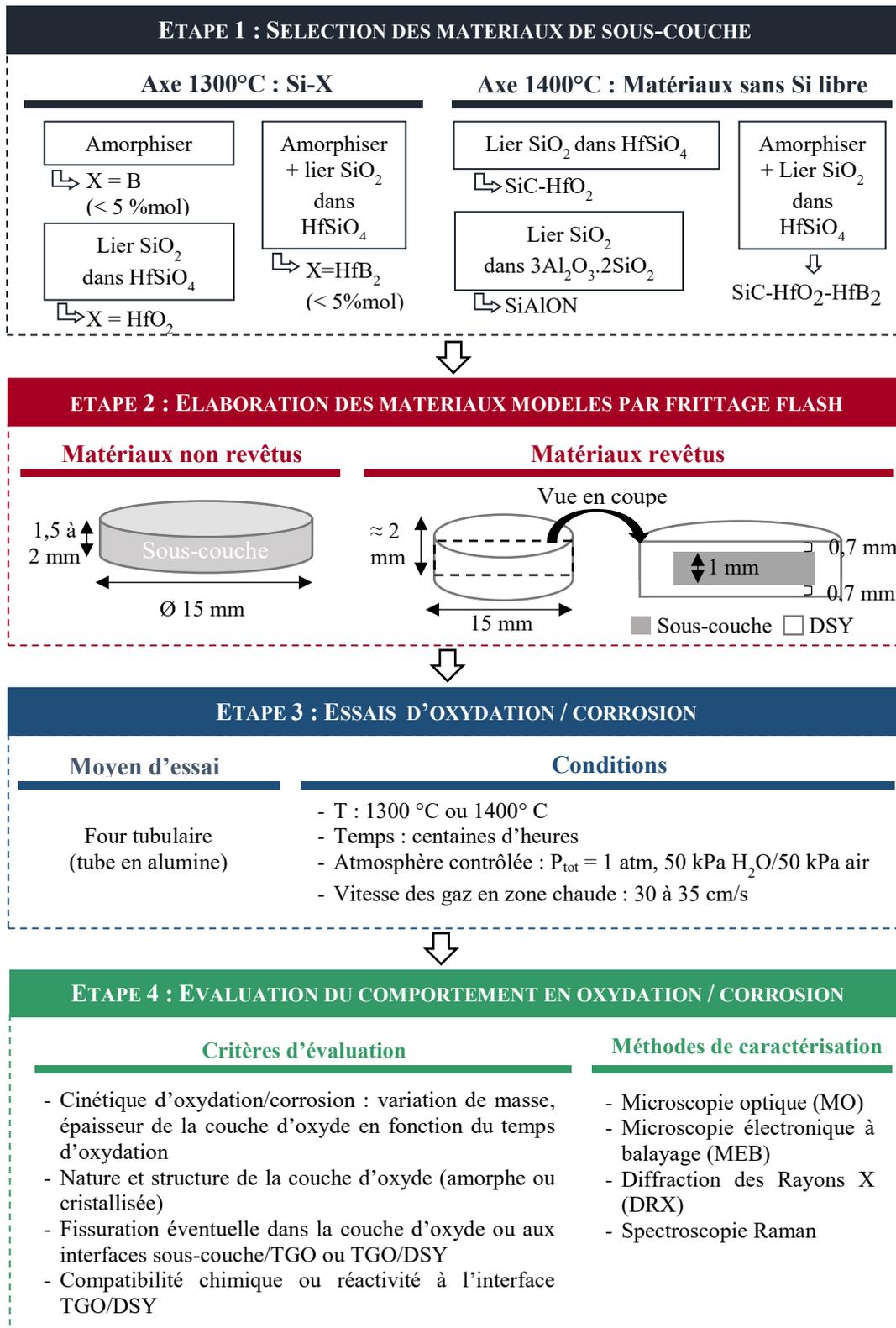


Figure I.43 : Schéma récapitulatif de la démarche de la thèse.



Chapitre II : Techniques expérimentales

Ce chapitre explicite les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse pour évaluer le comportement en oxydation/corrosion des différents matériaux de couche de liaison. La mise en forme des matériaux modèles sera tout d'abord exposée. Le moyen d'essai d'oxydation/corrosion sera ensuite présenté. Enfin, les caractérisations physico-chimiques menées seront détaillées.

Sommaire du chapitre II

1. Mise en forme des matériaux.....	75
1.1. Poudres initiales	75
1.2. Broyage des poudres et préparation des mélanges	76
1.3. Frittage flash.....	78
1.3.1. Principe général du frittage flash	78
1.3.2. Elaboration des matériaux modèles non revêtus par frittage flash.....	79
1.3.3. Elaboration des matériaux modèles revêtus par frittage flash.....	83
2. Essais d'oxydation/corrosion.....	84
2.1. Moyen d'essais et conditions	84
2.2. Suivi de la variation de masse et de la variation d'épaisseur d'oxyde	85
2.3. Analyse des comportements et détermination des constantes d'oxydation.....	86
3. Caractérisations physico-chimiques	88
3.1. Analyses morphologiques	88
3.2. Analyses structurales.....	89
4. Bilan.....	90

1. Mise en forme des matériaux

1.1. Poudres initiales

Des poudres microniques à submicroniques ont été privilégiées dans le cadre de la thèse (Tableau II.1). Ces granulométries facilitent le frittage et leur disponibilité commerciale évite une étape supplémentaire de broyage. Les impuretés pouvant potentiellement influencer les comportements, des poudres de grande pureté ont été préférées, en particulier dans le cas des systèmes de l'axe 1300°C où les ajouts sont introduits en faible proportion. Des granulométries équivalentes et suffisamment fines n'ont pas toujours pu être trouvées. Afin d'homogénéiser les granulométries, les quatre matériaux possédant une granulométrie plus grossière ont été broyés : Si, HfB₂, HfO₂. La pureté des poudres a été vérifiée par diffraction des rayons X. Des impuretés issues certainement de la mise en forme n'ont été détectées que dans la poudre de Y- α -SiAlON. La composition annoncée par le fournisseur est en pourcentage molaire : 0,7 % Y, 26,8 % Si, 7,4 % Al, 10,4 % O, 54,6 % N. Le diffractogramme de la poudre (Figure II.1) indique que celle-ci est composée d'un mélange de phases : Y- α -SiAlON, α -Si₃N₄, β -SiAlON. Des pics de silicium et d'alumine ne pouvant pas être distingués en Figure II.1 du fait de leur faible intensité ont également été détectés.

Matériau	% massique	Granulométrie (μm)	Masse volumique (g/cm^3)
Si	99,995	< 20 ; $d_{50}=7,5$	2,3
B	≥ 95	-	2,3
HfB ₂	99,5 (Zr exclu) Zr < 2 %	< 44	10,5
HfO ₂	99 % (Zr exclu) Zr < 1,5 %	< 44	9,68
α -SiC	99,8	2	-
Y- α -SiAlON	99,9	5	-
Y ₂ Si ₂ O ₇	-	$d_{50} = 0,2$	-

Tableau II.1 : Caractéristiques des différentes poudres commerciales (données fournisseurs).

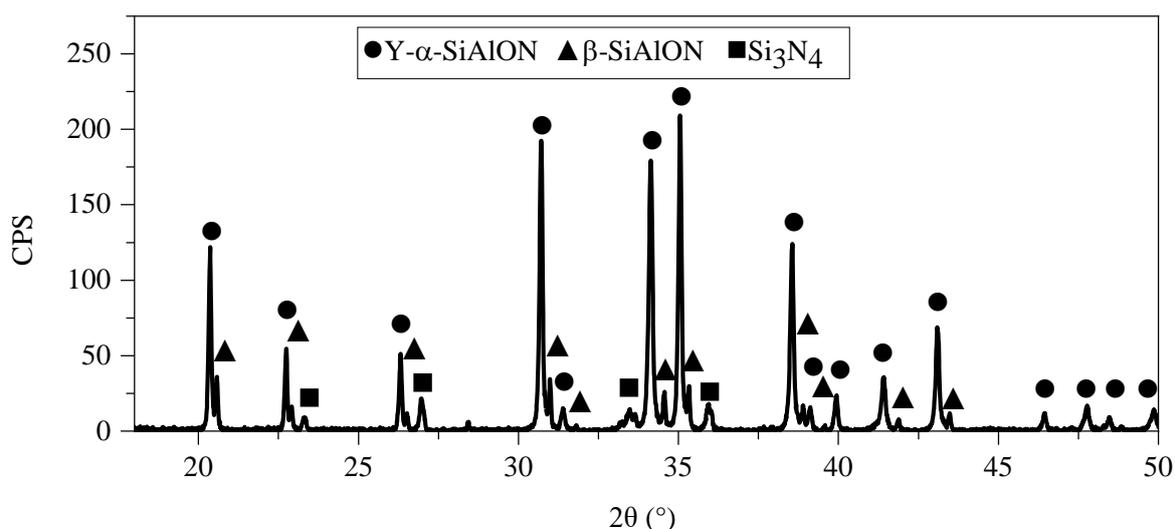


Figure II.1 : Diffractogramme de la poudre de Y-SiAlON ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$).

1.2. Broyage des poudres et préparation des mélanges

Des poudres de faible granulométrie ($< 1 \mu\text{m}$) sont préférables de manière à faciliter le frittage. La population de particules de chaque ajout doit aussi être étroite pour assurer une répartition homogène de différents matériaux au sein d'un mélange. Les poudres ont donc été broyées dans le but de rapprocher les granulométries des différents matériaux. Des distributions monomodales (une seule population de particules) submicroniques étroites sont recherchées.

Les poudres sont broyées à l'aide d'un broyeur planétaire à billes à haute énergie Emax (Retsch, Allemagne) de vitesse maximale 2000 tr/min. Ce broyeur permet une réduction de taille très efficace des particules par impact et par frottement. Sur des temps courts (quelques dizaines de minutes), des distributions granulométriques étroites sont obtenues. Des cycles de pause doivent toutefois être prévus pour éviter une élévation de la température du bol au cours du broyage. Suite au suivi de la température au cours des premiers essais, des cycles de 5 minutes de broyage suivis de 7 minutes de pause sont suffisants de façon à assurer le bon refroidissement du bol. Zr étant déjà présent en impureté dans HfB_2 et HfO_2 , un bol en ZrO_2 a été sélectionné afin de pouvoir broyer l'ensemble des matériaux. Les poudres à broyer sont insérées dans un bol de broyage en ZrO_2 de 50 ml suivant le mélange suivant : 10 cm^3 d'heptane, 55 g de billes ZrO_2 (soit environ 10 cm^3) et 2 cm^3 de poudre. En fin de broyage, les poudres sont séparées des billes par tamisage. Un tamis de $20 \mu\text{m}$ et de l'éthanol sont utilisés. Les mélanges (poudre + éthanol) sont ensuite séchés. Un nettoyage minutieux des bols dans un bain à ultrasons est effectué entre chaque broyage afin d'éviter les risques de contamination entre les différents matériaux.

La distribution granulométrique des poudres avant et après broyage est contrôlée au moyen d'un granulomètre utilisant le principe de diffraction laser (Granulomètre Analysette 22 NanoTec plus, Fritsch, Allemagne). Les mesures sont effectuées selon la théorie de Fraunhofer sur des suspensions fortement diluées (poudres + éthanol) dont les particules ont préalablement été dispersées par ultrasons.

Les poudres ont été broyées pendant 15 ou 30 min à des vitesses de broyage de 1500 tr/min ou 2000 tr/min avec des billes de 1 mm de diamètre pour le silicium et de 0,5 mm de diamètre pour les autres matériaux. L'évolution de la granulométrie des poudres en fonction du temps de broyage est présentée en Figure II.2. Les dimensions caractéristiques d_{10} , d_{50} et d_{90} sont indiquées. La notation d_x (avec $x = 10, 50$ ou 90 indique que x % des grains (en nombre) ont un diamètre inférieur à la valeur d_x . Des granulométries monomodales submicroniques étroites ($d_{10} = 0,2 - 0,3$; $d_{50} = 0,4 - 0,5$; $d_{90} = 0,8 \mu\text{m}$) sont obtenues en quinze minutes par broyage avec des billes de 0,5 mm de diamètre à 2000 tr/min (HfB_2) et à 1500 tr/min (HfO_2). Un broyage plus long (30 min) entraîne une réduction trop importante de la taille des particules ($d_{10} = 0,2$; $d_{50} = 0,3$; $d_{90} = 0,5 \mu\text{m}$). Le temps de 15 min a été retenu pour HfO_2 et HfB_2 . Une granulométrie similaire ($d_{10} = 0,3$; $d_{50} = 0,5$; $d_{90} = 0,9 \mu\text{m}$) est obtenue en broyant la poudre de silicium pendant 30 min à l'aide de billes de 1 mm de diamètre à 1500 tr/min.

Les granulométries des poudres commerciales proches de celles visées ont été vérifiées (Figure II.3). La granulométrie de la poudre de carbure de silicium est micronique. La granulométrie de la poudre de bore est micronique et monomodale ($d_{10} = 0,3$; $d_{50} = 1,2$; $d_{90} = 5,0 \mu\text{m}$). La poudre de SiAlON possède une granulométrie supérieure et multimodale ($d_{10} = 0,4$; $d_{50} = 4,7$; $d_{90} = 14,7 \mu\text{m}$). Ces caractéristiques ne sont pas problématiques puisque ce matériau n'est pas utilisé en mélange avec une autre poudre. La granulométrie du matériau de couche supérieure (DSY) est submicronique ($d_{10} = 0,3$; $d_{50} = 0,4$; $d_{90} = 0,8 \mu\text{m}$).

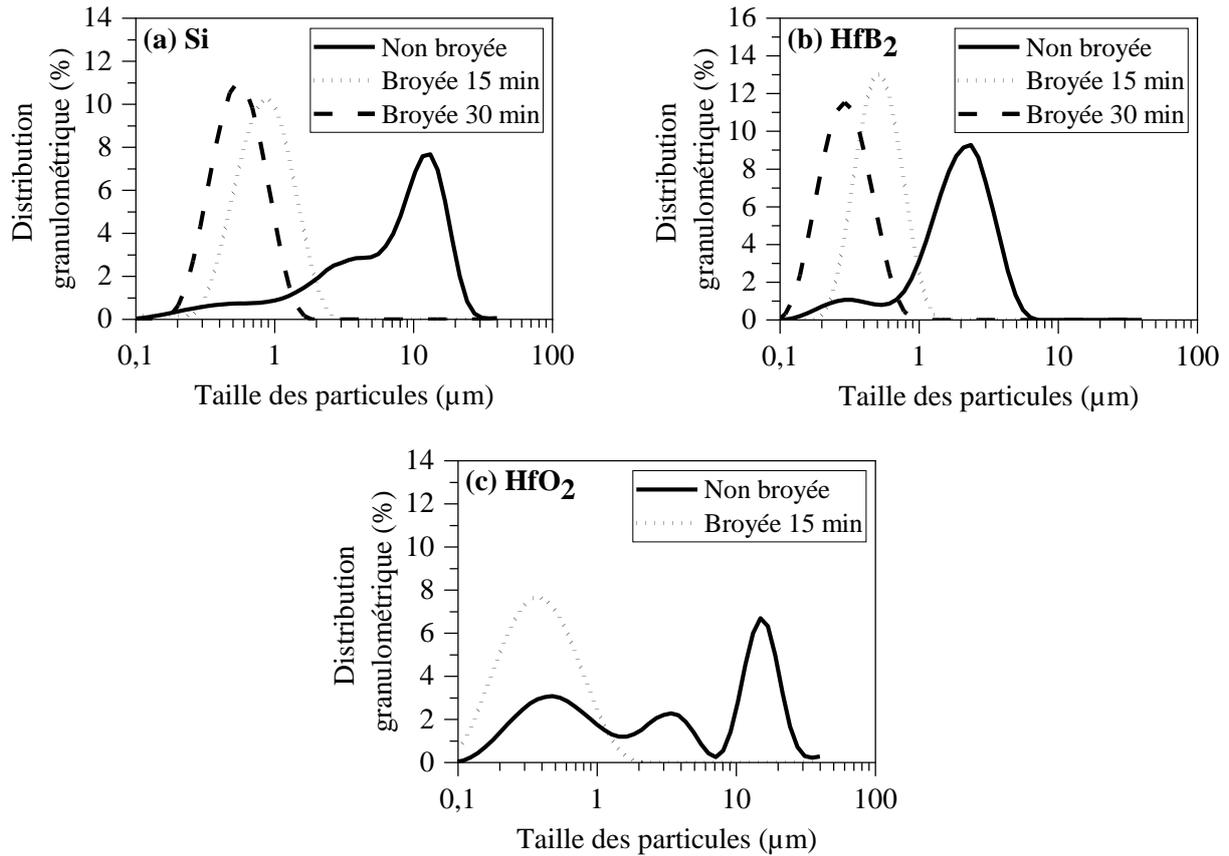


Figure II.2 : Evolution de la granulométrie des ajouts en fonction du temps de broyage (a) Si, billes de 1 mm de diamètre, 1500 tr/min ; (b) HfB₂, billes de 0,5 mm de diamètre, 2000 tr/min ; (c) HfO₂, billes de 0,5 mm de diamètre, 1500 tr/min.

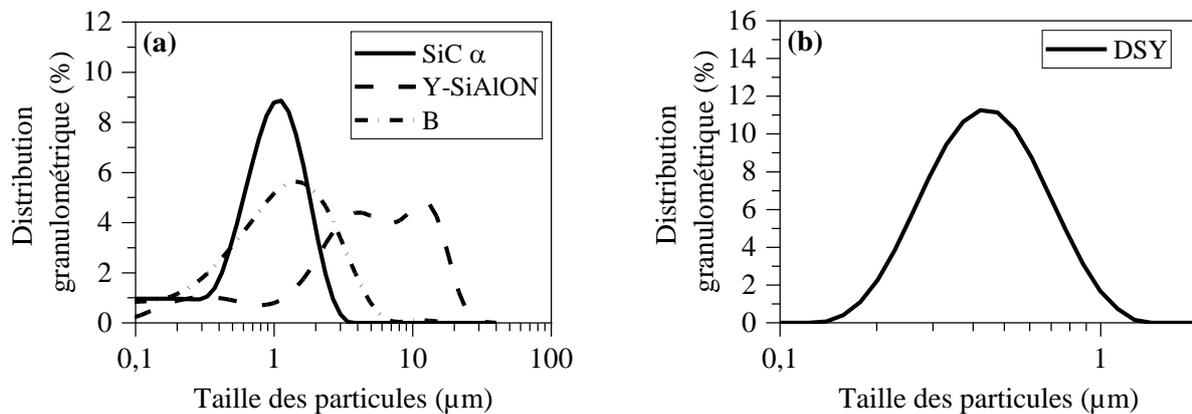


Figure II.3 : Granulométries des poudres commerciales non broyées (a) SiC α, Y-SiAlON et B ; (b) DSY.

Pour réaliser les mélanges des différents systèmes de sous-couche, les ratios initiaux poudre/billes/solvant, l'étape de tamisage et l'étape de séchage restent inchangés par rapport au broyage. Les conditions de broyage sont quant à elles adaptées (10 min à 500 tr/min avec des billes de ZrO₂ de 2 mm de diamètre) de manière à mélanger mais à ne pas broyer à nouveau les poudres. La qualité des mélanges sera vérifiée sur matériau densifié par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.

1.3. Frittage flash

1.3.1. Principe général du frittage flash

L'élaboration des matériaux modèles est effectuée par frittage flash (SPS, Spark Plasma Sintering). Cette méthode d'élaboration combine l'application d'une pression uniaxiale et d'un courant électrique. Elle a été choisie pour sa capacité à élaborer de façon rapide et reproductible des matériaux denses, et ce pour des matériaux métalliques comme pour des matériaux céramiques. Les rampes de montée en température très rapides de l'appareil (quelques minutes) limitent, contrairement au procédé de frittage naturel, la croissance granulaire du matériau.

Une schématisation du montage de frittage flash (SPS) est présentée en Figure II.4. Les poudres sont introduites au sein d'un moule en graphite entouré d'un feutre en carbone. Une feuille en graphite (Papyex®) a préalablement été disposée à l'intérieur du moule. Elle protège ce dernier contre une éventuelle réactivité de la poudre avec le carbone et facilite le déplacement du piston. Chacune des extrémités du moule (en haut et en bas) est fermée par un piston en graphite. Une rondelle de Papyex® est positionnée entre la poudre et chaque piston. L'ensemble moule + pistons est introduit au sein de la chambre (sous vide ou sous gaz) entre les spacers en graphite et les électrodes de l'appareil. Les électrodes fournissent un courant électrique de forte intensité sous forme d'impulsions et de faible tension. L'ensemble des éléments étant constitué de graphite, le courant électrique peut passer et chauffer le moule par effet joule. Une pression uniaxiale est appliquée simultanément. La position relative des électrodes est suivie et informe sur l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon au cours du frittage. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple ou d'un pyromètre infrarouge. Les températures et les pressions maximales atteintes sont de l'ordre de 2500°C et de 110 MPa.

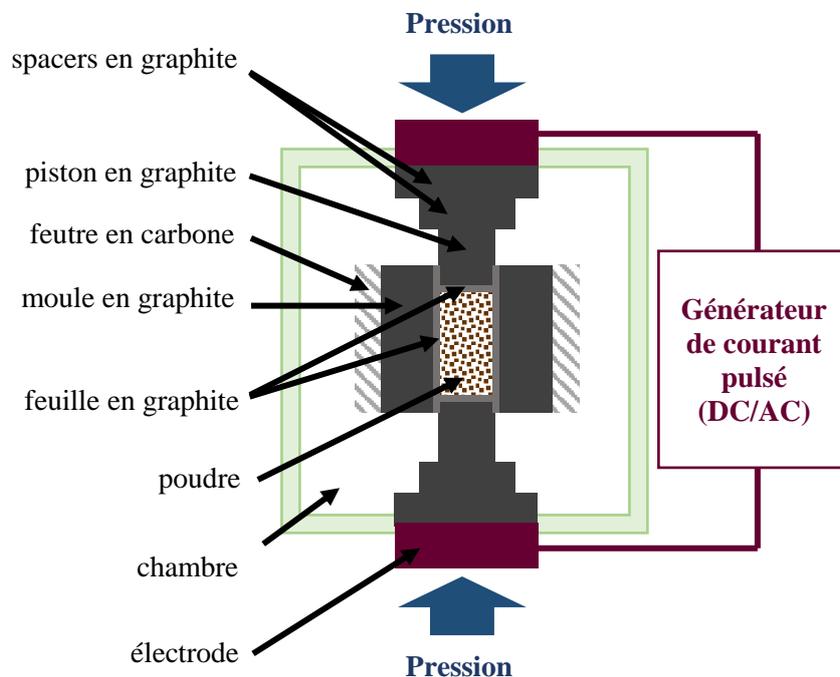


Figure II.4 : Schématisation d'un montage de frittage flash (SPS).

1.3.2. Elaboration des matériaux modèles non revêtus par frittage flash

Au cours de cette thèse, un appareil Syntex Dr Sinter Lab modèle SPS-515S, disponible à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) a été utilisé pour élaborer les matériaux modèles. Cet appareil est équipé d'un générateur de courant pulsé de 30 kW (20 V et 1500 A), d'une presse de 50 kN (5T). La chambre de l'appareil peut être placée sous vide primaire (6 – 10 Pa) ou secondaire (9×10^{-2} – 6×10^{-3} Pa), ou sous gaz (flux ou statique) : argon, azote, air ...

Les poudres sont pesées et introduites au sein du moule dans des proportions visant à obtenir après densification complète des pastilles de 2 mm de hauteur (moule de diamètre 15 mm) ou de 1,5 mm de hauteur (moule de diamètre 10 mm). Les frittages sont réalisés sous vide primaire ($P \approx 10$ Pa) pour $T < 1800^\circ\text{C}$, et sous flux d'argon pour les températures $\geq 1800^\circ\text{C}$. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge sur la surface extérieure du moule. La séquence de pulses est fixée à 12 impulsions de courant (ON) et 2 temps morts (OFF), avec une durée de pulse de 3,3 ms. Les paramètres de frittage (température, pression appliquée, courant, voltage, pression de la chambre, déplacement en z) sont suivis et enregistrés au cours du frittage. Le déroulement du frittage est visualisable en continu grâce à une fenêtre à l'avant de l'appareil (voir Figure II.5) qui permet de contrôler l'apparition potentielle de phase liquide hors du moule ou la dégradation du moule. Le cycle de frittage utilisé au cours de cette thèse est représenté en Figure II.6.



Figure II.5 : Image du moule au cours du frittage à travers la fenêtre à l'avant de l'appareil.

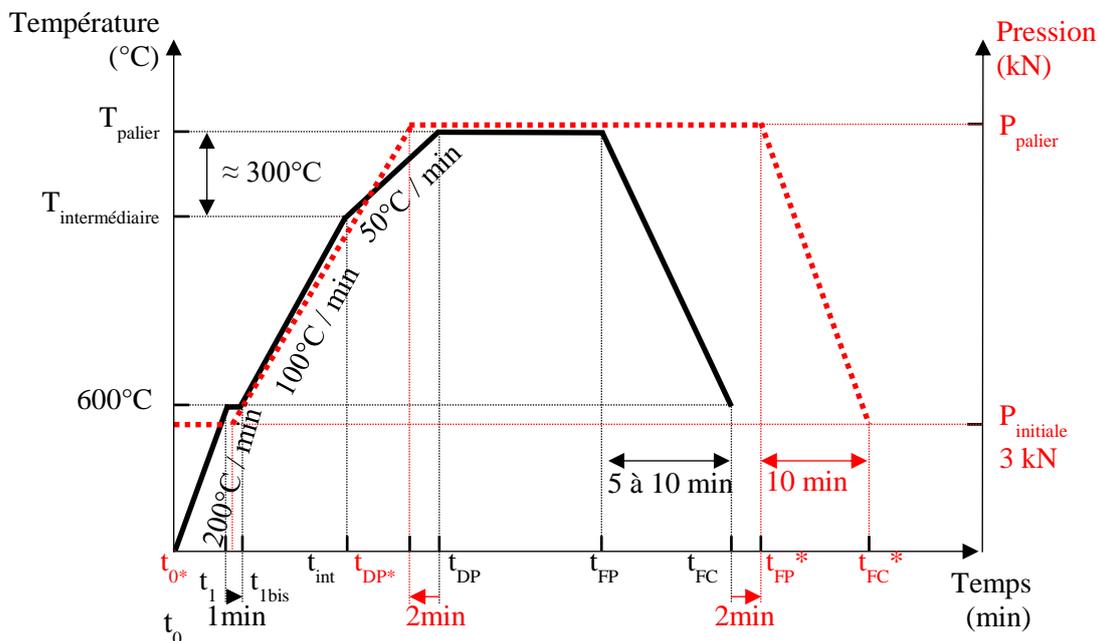


Figure II.6 : Cycles de pression et de température au cours du frittage flash.

La température est montée progressivement en quatre étapes jusqu'à la température de palier T_{palier} . La première étape, en dessous du seuil de détection de la visée pyrométrique ($T < 600^\circ\text{C}$), consiste en une élévation automatique de la température de T_{ambiante} à T_{seuil} de détection à une vitesse de $200^\circ\text{C}/\text{min}$. Cette vitesse est ralentie à $150^\circ\text{C}/\text{min}$ pour les systèmes à base de silicium dans le but d'éviter une fusion en cas de montée trop rapide en température. Au-delà de 600°C , une lecture de la température par le pyromètre est possible. Un programme avec des paramètres de montée et de descente en température

peut être imposé à l'appareil. La deuxième étape est alors un palier d'une minute à 600°C, stabilisant la température à 600°C en cas de dépassement de la consigne. Au cours de la troisième étape, la température augmente à une vitesse de 100°C/min jusqu'à une valeur de température intermédiaire ($T_{\text{intermédiaire}}$) inférieure de 300°C à la valeur de la température de palier (T_{palier}). La température est ensuite élevée pendant la quatrième étape de $T_{\text{intermédiaire}}$ à T_{palier} à une vitesse plus faible, 50°C/min, de sorte qu'un dépassement trop important de la température par rapport à T_{palier} ne se produise pas. A la fin du palier, l'abaissement de T_{palier} à la limite de détection de la visée pyrométrique (600°C) est réalisé en une seule étape d'une durée de 5 à 10 min. En dessous de 600°C, le refroidissement n'est pas contrôlé et se fait de façon naturelle. La pression est appliquée simultanément à la température. Dès le début du frittage, une force de contact de 3 kN est appliquée. Cette force est nécessaire pour assurer un bon contact entre les éléments de la colonne afin d'avoir un circuit électrique fermé et d'éviter les arcs électriques. Puis la pression est élevée linéairement jusqu'à la pression de palier (P_{palier}). Le palier de pression débute deux minutes avant le palier de température de manière à s'assurer que P_{palier} est atteinte dès le début du palier de température. La pression est relâchée linéairement deux minutes après que la température ait atteint 600°C, afin de limiter la fissuration au refroidissement. En moins de dix minutes, la pression est abaissée à la température de consigne (3 kN).

Pour les systèmes à base de silicium, un seul cycle a été sélectionné de sorte que l'enchaînement des frittages soit rapide. La température maximale de frittage est limitée par la température de l'eutectique du système Si-B. La température de l'eutectique dans le système Si-B se situe selon les auteurs à 1385°C [Fries et al., 1998] voire à 1362°C [Zaitsev et al., 2001]. En conservant une marge de sécurité liée à la mesure pyrométrique, une température de 1250°C a été choisie. La pression est fixée à 90 MPa. L'influence du temps de frittage (5, 15 ou 30 min) et de la granulométrie de la poudre de silicium (non broyée, broyée 15 min ou broyée 30 min avec des billes de diamètre 1 mm, 1500 tr/min) sur le taux de densification par frittage flash de pastilles de 15 mm de diamètre a été déterminée. L'établissement de cinétiques d'oxydation/corrosion nécessitant plusieurs exemplaires de chaque système, des temps de frittage plus courts sont préférables afin de limiter le temps d'élaboration. Le taux de densification (densité relative) des échantillons a été calculé selon l'Équation II.1.

$$d_{\text{relative}} = \frac{\rho_{\text{expérimentale}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad \text{Équation II.1}$$

Avec $\rho_{\text{théorique}}$, la masse volumique théorique du matériau (masse de l'échantillon s'il était 100 % dense) et $\rho_{\text{expérimentale}}$ la masse volumique de l'échantillon fritté.

La masse volumique des échantillons ne pouvant pas être calculée par détermination du volume géométrique du fait des irrégularités dues au polissage des pastilles, la méthode de la poussée d'Archimède a été utilisée. Chaque échantillon est pesé à l'air puis immergé dans l'eau. La différence de masse entre les deux pesées étant liée au volume d'eau déplacé, le volume de l'échantillon peut être déduit et la masse volumique calculée suivant la relation :

$$\rho_{\text{expérimentale}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_{\text{eau}} \quad \text{Équation II.2}$$

Avec $\rho_{\text{expérimentale}}$ la masse volumique de l'échantillon fritté, m_1 la masse de l'échantillon sec à l'air, m_2 la masse de l'échantillon immergé dans l'eau.

Les résultats de ces calculs sont présentés en Figure II.7. Sans broyage de la poudre de Si ($d_{50} = 8,4 \mu\text{m}$), des taux de densification de 99 % sont atteints après trente minutes de frittage. Après un broyage de trente minutes à 1500 tr/min avec des billes de 1 mm de diamètre ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$), quinze minutes de frittage sont nécessaires. Le broyage de la poudre de silicium réduit de moitié le temps de palier requis pour obtenir des échantillons denses à 99 % (quinze minutes au lieu de trente minutes).

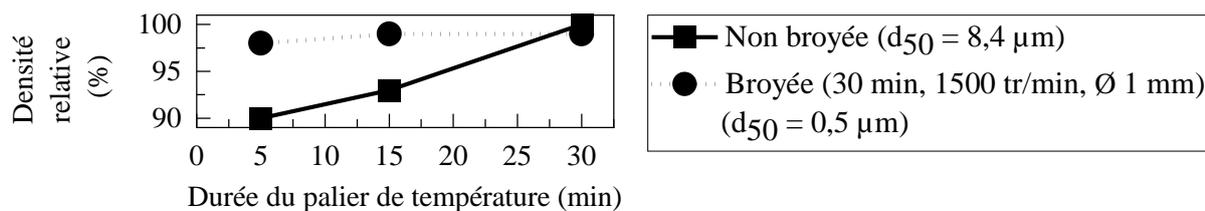


Figure II.7 : Evolution de la densité relative des échantillons Si en fonction de la durée du palier de température à 1250°C (poudre non broyée ou broyée).

Les valeurs de déplacement au cours du frittage de la poudre de silicium (30 min de broyage, $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) sont présentées en Figure II.8. La zone A correspond à une diminution du déplacement au cours de la montée en température, du fait de la dilatation thermique des différents constituants (poudre, pistons, spacers). Lorsque la montée en température continue, le frittage s’active au sein du matériau : le déplacement augmente au cours de la phase B. Le déplacement se stabilise et tend vers une valeur constante lorsque la température de palier est atteinte : la phase C commence. A la fin du palier de température, le refroidissement débute : le déplacement augmente puisque le matériau densifié, les pistons et les spacers se contractent (phase D). Lorsque la température est inférieure à 600°C, l’échantillon cesse de se contracter, il se dilate légèrement au fur et à mesure que la pression appliquée diminue. Ces valeurs de déplacement confirment les calculs de taux de densification. La valeur finale de déplacement maximale est atteinte après quinze minutes de frittage ($d_f = 2,0 \text{ mm}$). Un palier de frittage étendu à trente minutes ne permet pas d’atteindre une valeur de déplacement supérieure. Un temps de frittage de quinze minutes est retenu pour densifier la poudre de silicium précédemment sélectionnée ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$).

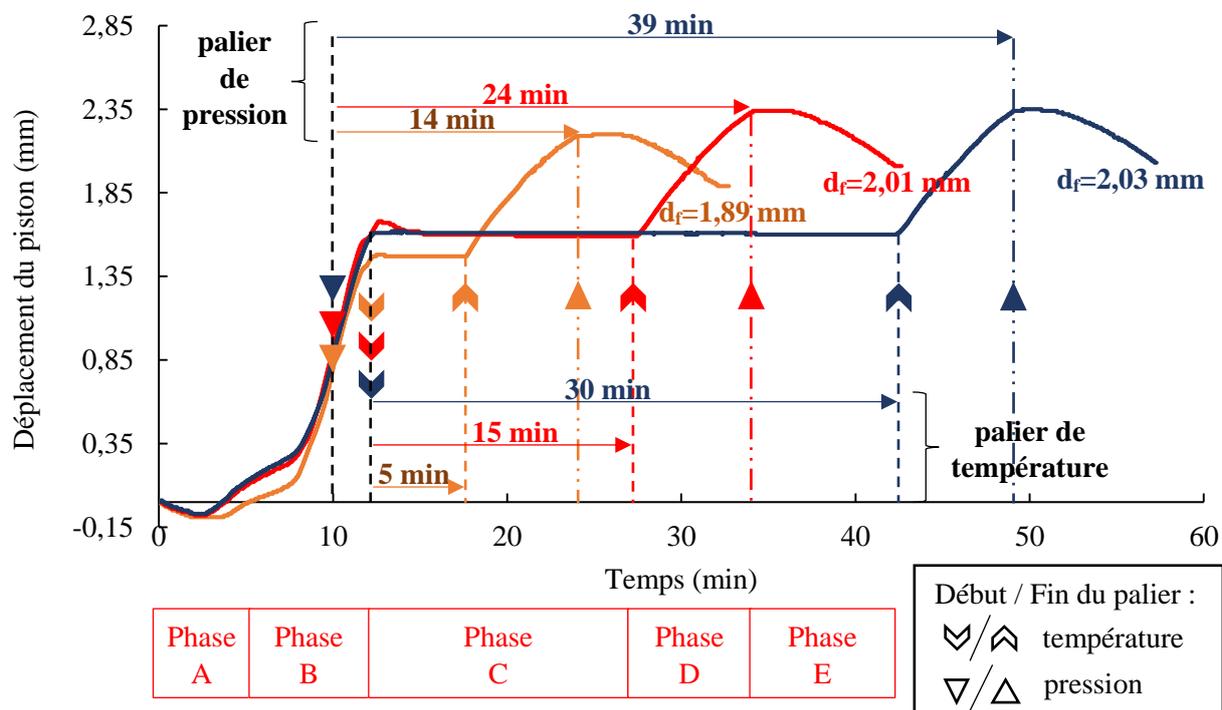


Figure II.8 : Evolution au cours d’un cycle de frittage flash ($T = 1250^\circ\text{C}$, $P = 90 \text{ MPa}$) du déplacement du piston en fonction du temps pour trois durées de palier de température (5, 15 ou 30 min) (Les échantillons sont réalisés avec la poudre de silicium préalablement broyée à l’Emax dans les conditions suivantes : 30 min, billes 1 mm, 1500 tr/min).

Ce même cycle de frittage (1250°C, 15 min) a été appliqué aux systèmes de sous-couche Si + ajouts (< 5 % mol) (B, HfB₂). Des échantillons de densité supérieure à 95 % sont obtenus. Pour les autres systèmes, les températures et les durées de palier de température sont adaptées, le même cycle de frittage étant appliqué. Les pressions sont légèrement augmentées à 100 MPa. Elles ne peuvent pas l’être

davantage du fait des limitations liées à l'utilisation des pistons en graphite. Les conditions de frittage et les densités relatives des différents systèmes sont détaillées en Tableau II.2. Dans le cas des sous-couches multiphasées, la masse volumique théorique des sous-couches est déterminée par une loi des mélanges.

Système de sous-couche	Palier de température		Palier de pression		Densité relative ± 1	Commentaires
	T (°C)	Durée t_T (min)	P (MPa)	Durée t_P (min)		
Si	1250	15	90	24	99	Un seul cycle pour faciliter l'enchaînement des frittages, $T < T_{\text{eut Si-B}} = 1385 + \Delta S$, avec ΔS marge de sécurité liée à la mesure de température à l'aide du pyromètre.
Si-B <i>Si - 1 à 4 % mol B</i>	1250	15	90	24	98	
Si-HfB ₂ <i>Si - 1 % mol HfB₂</i> <i>Si - 5 % mol HfB₂</i>	1250	15	90	24	≥ 95 98 95	
Si-HfO ₂ <i>75 - 25 % mol</i> <i>et 50 - 50 % mol</i>	1315	15	100	29	≥ 97 99 97	$T \leq 1315^\circ\text{C}$, fusion observée au-delà ; $P = P_{\text{max}}$ liée aux limitations du carbone graphite.
SiC α	2000	30	100	46	80	Difficulté à fritter SiC sans ajout ; T_{max} et t_T liées aux limitations du four et du moule ; $P = P_{\text{max}}$ liée aux limitations du carbone graphite.
SiC α -HfO ₂ <i>75 - 25 % mol</i> <i>et 50 - 50 % mol</i>	1800	10	100	24	≥ 93 93 99	Frittage de SiC plus facile en présence d'ajouts, en particulier en présence de HfB ₂ ; $P = P_{\text{max}}$ liée aux limitations du carbone graphite.
SiC α -HfO ₂ -HfB ₂ <i>75 - 20 - 5 % mol</i>	1800	10	100	24	99	
Y- α SiAlON	1750	12	100	26	97	$P = P_{\text{max}}$ liée aux limitations du carbone graphite.

Tableau II.2 : Conditions de frittage flash des différents systèmes de sous-couche.

Au bilan, seuls les matériaux contenant une fraction importante de SiC présentent une densification inférieure. Le taux de densification à 1315°C des systèmes Si avec 25 ou 50 % mol HfO₂ est comparable à ceux des systèmes Si avec ajouts (< 5 % mol). Aux conditions maximales accessibles par frittage flash (2000°C, 30 min), le taux de densification des échantillons en SiC pur de diamètre 10 mm est de 80 %. Le frittage de SiC est difficile en l'absence d'ajouts. En présence de 25 % mol d'HfO₂, une densité de 93 % est obtenue à plus basse température (1800°C, 10 min), cette densité atteint 99 % en présence de 50 % mol d'HfO₂. Le taux de densification des échantillons SiC - 25 % mol HfO₂ n'a pas pu être amélioré, des fissures étant observées en cas d'allongement de la durée de palier en température ou d'élévation de la température. Ces taux de densification plus faibles devront être pris en compte dans l'analyse des cinétiques d'oxydation, puisque les défauts (pores) facilitent la diffusion des espèces oxydantes et offrent une surface réactive plus étendue, ce qui peut augmenter les prises de masse au cours du temps d'oxydation.

En sortie du moule après frittage, du carbone est présent en surface des matériaux du fait du chemisage en Papyex® du moule. Il peut avoir localement formé des carbures par réaction avec les poudres. Le carbone et les carbures sont éliminés par polissage manuel successif au moyen de disques abrasifs diamantés (grains 80, 600, 1000, 1200 ; lubrifiant eau), puis de draps de polissages (9, 3, 1 μm ; lubrifiant suspensions diamantées). Cette étape de polissage permet également d'obtenir une surface plane et régulière améliorant la précision de la mesure de l'épaisseur d'oxyde. Pour les échantillons Si-B, un recuit est effectué à 1300°C pendant 2 heures sous vide secondaire. Ce recuit homogénéise la

composition de ce système par diffusion des espèces. Les recuits ne sont pas réalisés dans le cadre des borures, ces derniers étant à l'équilibre thermodynamique avec le silicium.

1.3.3. Elaboration des matériaux modèles revêtus par frittage flash

Les matériaux modèles revêtus simulent la couche d'accroche recouverte par une barrière environnementale. Ils sont constitués d'un assemblage tricouche DSY/matériau de sous-couche/DSY. Un premier frittage d'une pastille de matériau de sous-couche (dimensions : 10 mm de diamètre et 1,5 mm de hauteur) est effectué dans les conditions identifiées dans la partie précédente. Après avoir procédé au polissage et à l'éventuel traitement d'homogénéisation, la pastille affinée à 1 mm de hauteur est positionnée au centre du moule, sur une couche de 0,6 g de DSY préalablement déposée (Figure II.9). Cette pastille est ensuite recouverte par une autre couche de 0,6 g de DSY, et le tout est manuellement pressé. La préparation du moule (chemisage en Papyex®) reste identique. L'assemblage tricouche (sous-couche encapsulée par du DSY) est fritté à 1250°C pendant 5 min selon le même cycle (Figure II.6). Afin d'éliminer le carbone présent en surface sans risquer de réduire l'épaisseur du revêtement (ce qui serait le cas par polissage), les matériaux revêtus subissent un traitement thermique de 1 heure à 1300°C sous air avec une rampe de montée et de descente 150°C/h. Une coupe d'un matériau revêtu est visible en Figure II.10. L'épaisseur de chacune des couches de DSY est de $740 \pm 90 \mu\text{m}$, et l'épaisseur de la sous-couche d'environ 1 mm.

L'état actuel d'avancement des procédés d'élaboration industriels ne permettant pas d'obtenir des revêtements totalement denses, les conditions du palier de température sont volontairement choisies basses (1250°C pendant 5 min) dans le but d'obtenir après frittage une couche poreuse de DSY. Le taux de porosité a été estimé à $9 \pm 1 \%$ par analyse d'images MEB (voir Figure II.11) grâce au logiciel Image J. Ce taux de porosité a été confirmé par élaboration d'une pastille de 15 mm de diamètre et de 2 mm de hauteur constituée à 100 % de DSY. Un taux de porosité de $11 \pm 3 \%$ a été mesuré par la méthode de la poussée d'Archimède.

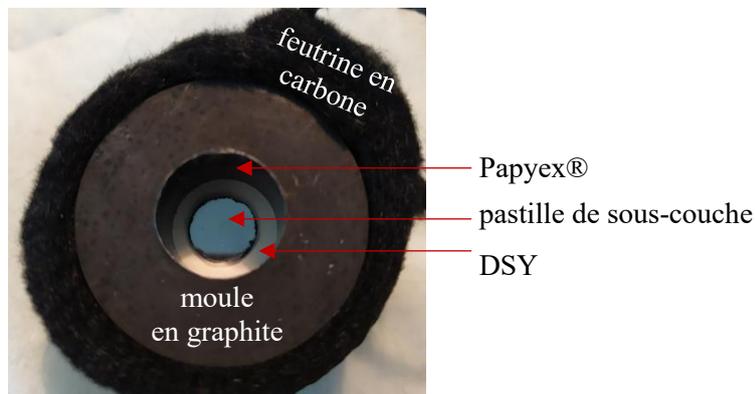


Figure II.9: Positionnement du matériau de sous-couche au sein de l'assemblage tricouche DSY/Si/DSY.

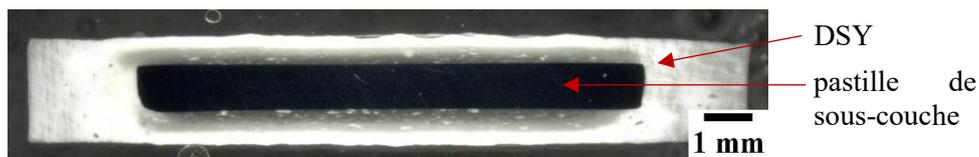


Figure II.10 : Vue en coupe au microscope optique d'un matériau modèle revêtu (DSY/Si/DSY).

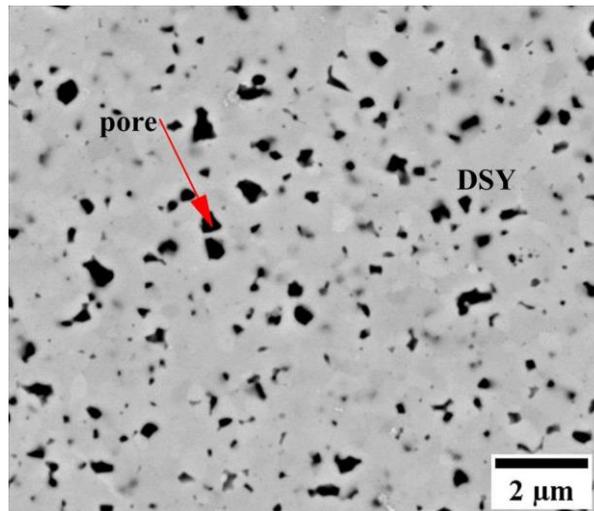


Figure II.11 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la couche de DSY.

2. Essais d'oxydation/corrosion

2.1. Moyen d'essais et conditions

Les essais d'oxydation/corrosion sont réalisés à haute température dans un four tubulaire à pression atmosphérique (Pyrox) équipé d'un tube en alumine de diamètre interne 34 mm. La température maximale d'utilisation est de 1600°C. Un schéma du four est visible en Figure II.12. Le flux d'air à introduire au sein du four est contrôlé à l'aide d'un débitmètre à flotteur. Ce flux d'air, initialement sec, circule tout d'abord dans un pré-saturateur à température ambiante où il commence à se charger en vapeur d'eau. Puis, il traverse une colonne d'eau distillée chauffée par une résistance où la pression partielle en vapeur d'eau est fixée par la température : l'air se sature en vapeur d'eau. Lorsque la colonne d'eau distillée est chauffée à 81,8°C (équilibre au point de rosée), la pression partielle en vapeur d'eau est de 50 kPa. Le mélange air/vapeur d'eau est alors constitué de 50 kPa d'air (soit 40 kPa d'azote et 10 kPa d'oxygène) et de 50 kPa de H₂O. Une réserve d'eau maintient un niveau d'eau suffisant au sein de la colonne. Le flux d'air à teneur contrôlée en vapeur d'eau est enfin introduit au sein du tube du four, où les échantillons ont préalablement été disposés dans la zone chaude sur des barquettes en zircone yttrée. La vitesse de gaz est de l'ordre de 5 cm/s à température ambiante, soit environ 30 cm/s en zone chaude. Les températures d'oxydation/corrosion sont fixées à 1300 ou 1400°C en fonction des systèmes. A la sortie du four, la vapeur d'eau condensée est collectée au sein d'un condenseur. La perte de masse de la réserve d'eau et la prise de masse du condenseur sont fréquemment contrôlées afin de vérifier la conformité de la pression partielle en vapeur d'eau (50 kPa ± 5 kPa).

Pour contrôler avec précision les durées d'oxydation en présence de vapeur d'eau, les montées et descentes en température sont effectuées sous air sec, à pression atmosphérique. Les vitesses des rampes de montée et de descente sont de 150°C/h et le débit d'air sec est équivalent au débit d'air humide. Au sein de la zone chaude, l'écart de température est de ± 5°C par rapport à la température de palier (valeur mesurée à l'aide d'un thermocouple). La zone chaude mesurant 12 cm de longueur, seules huit pastilles de 15 mm de diamètre peuvent être simultanément testées. Plusieurs échantillons d'un même système sont initialement introduits au sein du four. Les essais sont interrompus à différents temps afin de peser, à température ambiante, l'ensemble des échantillons présents au sein du four et de retirer un échantillon en vue de sa caractérisation.

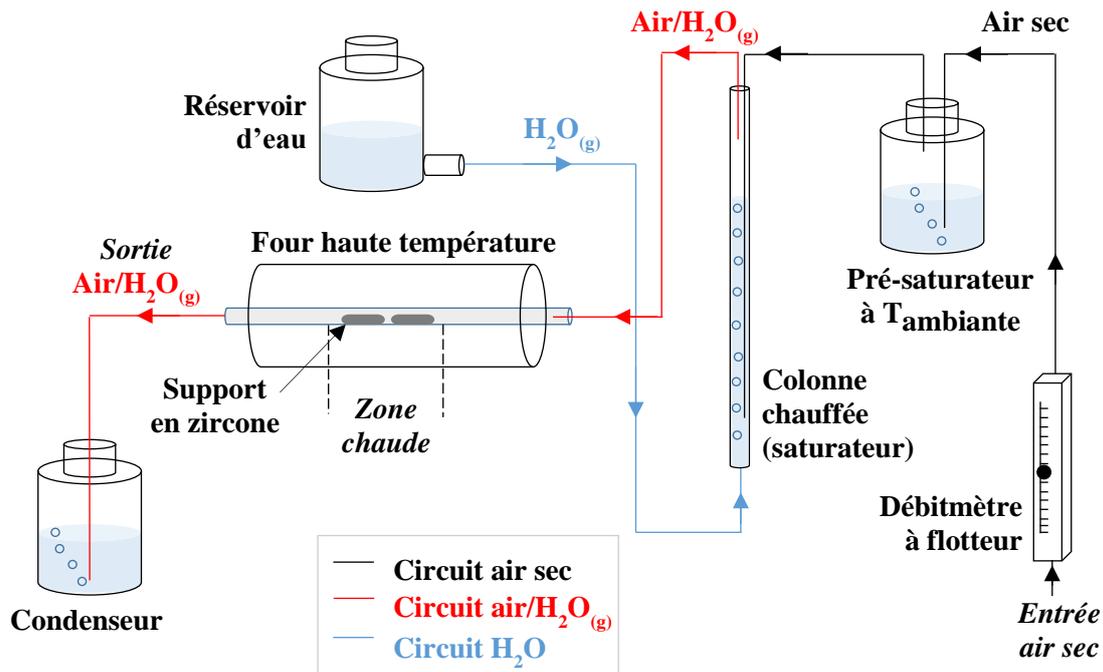


Figure II.12 : Schéma du principe de fonctionnement du four de corrosion sous air humide [Fernandez, 2019].

2.2. Suivi de la variation de masse et de la variation d'épaisseur d'oxyde

Les matériaux non revêtus sont pesés en entrée et en sortie de four d'oxydation/corrosion à l'aide d'une balance de précision 10^{-2} mg. L'épaisseur de la couche d'oxyde est mesurée par microscopie optique ou par microscopie électronique à balayage sur des coupes enrobées polies des échantillons. Les échantillons étant positionnés en biais dans le four, les deux faces des pastilles sont oxydées. Cinq images sont réalisées sur chacune des faces. Les grossissements sont variables en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde (de $\times 1000$ pour les épaisseurs de quelques microns à $\times 10\,000$ pour les épaisseurs submicroniques). Sur chaque image, dix mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde sont effectuées à intervalle régulier.

Les matériaux sandwichs ne sont pas pesés. Les faibles cinétiques d'oxydation et la volatilisation simultanée du revêtement en DSY rendent un suivi de variation de masse difficile. Seule la variation d'épaisseur de la couche d'oxyde est mesurée, de façon similaire aux matériaux non revêtus. Des différences d'épaisseur étant souvent observées entre chacune des faces, l'épaisseur moyenne de la TGO est définie comme la moyenne des 50 mesures effectuées sur le côté le plus oxydé. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée au cours du traitement d'élimination du carbone (1300°C , 1 h, air sec) est mesurée et considérée comme l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde avant oxydation en présence de vapeur d'eau.

La variation de masse par unité de surface et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont tracées en fonction du temps afin de déterminer les cinétiques d'oxydation/corrosion.

2.3. Analyse des comportements et détermination des constantes d'oxydation

Les comportements en oxydation des différents matériaux sont analysés suivant les modèles suivants :

- Le modèle parabolique :

$$x = \sqrt{k'_p \times t} \quad \text{Équation II.3}$$

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p \times t} \quad \text{Équation II.4}$$

avec x l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en μm , t le temps d'oxydation en h , k_p (respectivement k'_p) la constante parabolique de formation de la couche d'oxyde en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ (respectivement en $\mu\text{m}^2/\text{h}$).

Ce type de comportement est lié à la formation d'une couche d'oxyde protectrice : la cinétique d'oxydation est limitée par la diffusion des espèces oxydantes au sein de la couche d'oxyde. La constante parabolique k_p est déterminée par régression des données expérimentales selon l'Équation II.3 ou l'Équation II.4 à l'aide du logiciel Origin.

- Le modèle paralinéaire :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_p}{2x} - k'_l \quad \text{Équation II.5}$$

Après intégration, l'Équation II.5 devient :

$$t = \frac{k'_p}{2k_l^2} \left[-\frac{2k'_l x}{k'_p} - \ln\left(1 - \frac{2k'_l x}{k'_p}\right) \right] \quad \text{Équation II.6}$$

avec x l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en μm , t le temps d'oxydation en h , k'_p la constante parabolique de formation de la couche d'oxyde en $\mu\text{m}^2/\text{h}$ et k'_l la constante linéaire de volatilisation de la couche d'oxyde en $\mu\text{m}/\text{h}$.

Ce type de comportement est lié à la formation d'une couche d'oxyde protectrice (cinétique d'oxydation limitée par la diffusion des espèces oxydantes au sein de cette couche d'oxyde), et à la volatilisation simultanée de cette couche d'oxyde. Lorsque des essais sur des temps longs sont réalisés (milliers d'heure), la détermination des constantes k_p et k_l est facile. La perte de masse devient linéaire et l'épaisseur de la couche d'oxyde devient constante : $e_{lim} = \frac{k_p}{2k_l}$.

La volatilisation de la silice ayant été très évaluée dans la littérature, il est possible de résoudre l'Équation II.5 sur des temps courts dans le cas de couches d'oxyde constituées de silice. La valeur de la constante linéaire k_l dans les conditions expérimentales des essais ($T = 1300$ à 1400°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 5$ cm/s à T_{amb}) a été calculée. D'après le modèle proposé par Opila [Opila et al., 1997] considérant une volatilisation limitée par le transport de $\text{Si}(\text{OH})_4$ au sein d'une couche limite de diffusion, la constante linéaire k_l est d'environ $0,02$ $\mu\text{m}/\text{h}$ soit $4,6 \times 10^{-3}$ $\text{mg}.\text{cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. A l'aide de cette valeur, la constante parabolique peut être calculée.

L'analyse de la variation de masse est plus complexe. Deux composantes doivent être considérées, Δm_1 la prise de masse liée à la croissance de la couche d'oxyde et Δm_2 la perte de masse liée à la volatilisation de la couche d'oxyde.

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\Delta m_1}{S} + \frac{\Delta m_2}{S} \quad \text{Équation II.7}$$

avec :

$$\frac{\Delta m_2}{S} = -\beta \times k_l \times t \quad \text{Équation II.8}$$

$$t = \frac{\alpha k_p}{2k_l^2} \left[-\frac{2k_l \frac{\Delta m_1}{S}}{\alpha k_p} - \ln\left(1 - \frac{2k_l \frac{\Delta m_1}{S}}{\alpha k_p}\right) \right] \quad \text{Équation II.9}$$

avec x l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en μm , t le temps d'oxydation en h, k_p la constante parabolique de formation de la couche d'oxyde en $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$, k_l la constante linéaire de volatilisation de la couche d'oxyde en $\text{mg}.\text{cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$, et α et β deux paramètres : $\alpha = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{O}_2} - M_C}$ et $\beta = \frac{M_{\text{SiC}}}{M_{\text{SiO}_2}}$ (cas de l'oxydation de SiC) ou $\alpha = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{O}_2}}$ et $\beta = \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}}$ (cas de l'oxydation du Si).

soit :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{\Delta m_1}{S}\right)}{dt} + \frac{d\left(\frac{\Delta m_2}{S}\right)}{dt} = \left(\frac{k_p}{2 \frac{\Delta m_1}{S}} - \frac{k_l}{\alpha} \right) - \beta \times k_l = \frac{k_p}{2 \times \frac{\Delta m_1}{S}} - k_l \quad \text{Équation II.10}$$

Comme précédemment, en considérant k_l connue, l'évolution de $\frac{\Delta m_1}{S}$ en fonction du temps peut être tracée : $\frac{\Delta m_1}{S} = \frac{\Delta m}{S} - (-\beta \times k_l \times t)$.

En négligeant la perte de masse liée aux ajouts (teneurs $< 5 \%$ mol) ou en appliquant un coefficient correcteur lorsque la surface de la couche d'oxyde n'est pas entièrement constituée de silice, les constantes paraboliques des systèmes à base de silicium dont le comportement en oxydation est paralinéaire ont été déterminées par itération. Pour une valeur de k_p donnée et pour la constante linéaire k_l calculée précédemment, la variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde est calculée par pas de temps selon l'Équation II.5. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée et celle de la couche d'oxyde volatilisée sont estimées à chaque temps. A partir de ces épaisseurs, $\Delta m_1/S$, $\Delta m_2/S$ puis $\Delta m/S$ peuvent être déterminées. Ce calcul est effectué pour plusieurs valeurs de k_p . La valeur de la constante parabolique des systèmes étudiés correspond à la valeur pour laquelle les prises de masse sont en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement. Les épaisseurs prévisionnelles de la couche d'oxyde peuvent alors être comparées aux valeurs expérimentales.

- Le modèle linéaire :

$$x = x_0 + k_L \times t \quad \text{Équation II.11}$$

avec x l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en μm , x_0 l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde en μm , t le temps d'oxydation en h, k_L la constante linéaire de formation de la couche d'oxyde en $\mu\text{m}/\text{h}$.

Ce modèle traduit la formation d'une couche d'oxyde non protectrice. La constante linéaire est déterminée par régression linéaire des données expérimentales à l'aide du logiciel Origin.

3. Caractérisations physico-chimiques

Suite aux essais d'oxydation, des caractérisations morphologiques et structurales des matériaux modèles sont menées.

3.1. Analyses morphologiques

Les observations morphologiques sont réalisées en coupe et en surface des matériaux modèles par microscopie optique (MO) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les microscopes optiques (NIKON ECLIPSE ME 600 (NIKON, Japon) et VHX 5000 (KEYENCE, Japon) sont utilisés afin de visualiser après oxydation la surface des échantillons non revêtus et les coupes enrobées polies des échantillons revêtus. Ils donnent une vue globale des échantillons avant l'analyse détaillée par MEB et permettent d'identifier les dégradations liées à l'oxydation (nature, localisation) et celles liées à l'élaboration par frittage flash. Les fissures en surface de la couche d'oxyde, au sein des couches (sous-couche, TGO ou couche supérieure) ou aux interfaces (sous-couche/TGO ou TGO/couche supérieure) sont repérées. L'éventuelle création de décohésions aux interfaces est également détectée. Les épaisseurs de TGO (\approx micrométriques) ne sont pas mesurables par microscopie optique. Les contrastes entre la silice et les matériaux de sous-couche sont faibles. En revanche, les couches d'oxyde formées sur les matériaux de sous-couche SiC-HfO₂ étant plus épaisses et plus contrastées, elles ont pu être mesurées par microscopie optique.

Le microscope électronique à balayage environnemental (MEBe Quanta FEI 400 FEG) permet d'obtenir des images haute résolution et à fort grossissement des matériaux modèles avant et après oxydation. Deux modes sont disponibles : un mode environnemental et un mode sous haut vide. Le mode environnemental (sous une tension de 15 kV) est employé lors de l'observation des surfaces des échantillons non revêtus après oxydation. Aucune métallisation préalable n'étant nécessaire, il présente l'avantage de ne pas dégrader les matériaux. Le mode sous vide (sous une tension de 5 ou 10 kV) est utilisé pour l'observation en coupe des matériaux modèles préalablement polis et enrobés. Deux types d'images sont disponibles. Les images en électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie des matériaux, et les images en électrons rétrodiffusés révèlent par contraste chimique (contraste selon le numéro atomique Z) les différentes phases d'un échantillon.

Des analyses élémentaires par pointés ou par cartographie sont réalisées à l'aide du détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopie, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) et du logiciel AZtec équipant le microscope électronique à balayage. Ces analyses servent à identifier les phases présentes au sein de la sous-couche et de la couche d'oxyde à partir de mesures de composition. La résolution spatiale des analyses est de l'ordre de 1 μm^3 . Les éléments légers présents en faible teneur (comme par exemple le bore dans le système Si – 1 % at B) sont difficilement détectables par cette méthode.

Les observations et les analyses élémentaires permettent de suivre l'évolution des différentes couches au cours du temps d'oxydation : fissuration et oxydation partielle pour la sous-couche ; épaisseur, composition, fissuration, porosité pour la couche d'oxyde ; porosité, fissuration et réactivité éventuelle avec la TGO pour l'EBC. Les interfaces sous-couche/TGO et TGO/couche supérieure sont scrutées de manière à suivre l'apparition potentielle de fissures, de pores ou de décohésions. L'évolution du pas de fissuration (distance moyenne entre deux fissures consécutives, aussi appelée distance interfissure) a été suivie en surface et en coupe de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation par analyse des images MEB à l'aide du logiciel Image J. En surface, un traitement de cinq images MEB est effectué à l'aide des fonctions seuillage et érosion pour mettre en évidence les fissures (qui présentent une forme d'écailles). La taille moyenne d'une centaine d'écailles est ensuite déterminée à l'aide de la fonction diamètre de Feret. En coupe, trente distances interfissures sont manuellement mesurées de chaque côté de l'échantillon.

3.2. Analyses structurales

La nature et la structure des couches d'oxyde ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman.

La diffraction des rayons X est utilisée pour identifier les phases cristallines présentes au sein des couches d'oxyde des matériaux non revêtus. Un diffractogramme de référence est établi pour chaque matériau de sous-couche avant oxydation. La pureté des poudres est aussi contrôlée par cette technique. L'appareil disponible au sein du laboratoire est un diffractomètre D8 Advance (Bruker, Allemagne) en configuration θ - θ de type Bragg-Brentano et équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Les acquisitions sont effectuées sur une plage angulaire de 10 à 80° , avec un pas de $0,009^\circ$ et un temps d'acquisition par pas de $53,40$ à 534 s en fonction des systèmes. Les couches d'oxyde des systèmes Si avec ajouts ($< 5 \%$ mol) sont analysées en configuration rasante. Cette configuration est adaptée à l'observation de couches fines d'oxydes ($\approx \mu\text{m}$) puisqu'elle concentre le signal en surface de l'échantillon, limitant ainsi la détection de la sous-couche et favorisant celle de la couche d'oxyde présente en extrême surface. Les phases sont identifiées avec le logiciel EVA (Bruker, Allemagne) à partir de la base de données de fiches JCPDS.

Des analyses semi-quantitatives sont réalisées sur certains systèmes afin de suivre l'évolution en fonction du temps de la proportion des différentes phases cristallisées présentes au sein des matériaux. Ces analyses sont basées sur la hauteur des pics du diffractogramme et les rapports d'intensité I/I_{cor} indiqués sur les fichiers de diffraction de poudre (PDF, Powder Diffraction File). Ces fichiers répertorient la liste des pics d'une phase (position 2θ et hauteur des pics I). I/I_{cor} correspond au rapport de l'intensité de la raie la plus forte de la phase cristalline analysée sur l'intensité du pic le plus fort du corindon trigonal (alumine α) pour un mélange $50 - 50$ (en masse) des deux phases. Il est nécessaire de s'assurer préalablement à l'analyse semi-quantitative que les différentes phases ne présentent aucune orientation préférentielle et d'ajuster la hauteur des pics au pic le plus intense. Pour chaque phase, la hauteur du pic le plus intense donnée par la fiche PDF est ajustée manuellement pour correspondre à la hauteur du pic du diffractogramme. En cas de superposition des pics de plusieurs phases, le pic suivant en termes d'intensité est sélectionné. Les fiches PDF utilisées sont : 00-027-1402 pour Si, 04-004-3850 pour HfO_2 (monoclinique), 04-001-1202 pour HfB_2 , 01-071-0261 pour SiO_2 (tridymite), 04-007-2134 pour SiO_2 (cristobalite), 01-075-1628 pour HfSiO_4 , 04-010-5698 pour SiC 6H, 01-070-9056 pour Y- α -SiAlON, 01-077-0755 ou 04-008-9449 pour β -SiAlON, 01-071-6479 pour α - Si_3N_4 , 00-042-1468 pour Al_2O_3 , 01-074-8556 pour la mullite et 04-012-4410 pour β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Dans le cas des échantillons revêtus, la couche d'oxyde étant recouverte par une couche supérieure en DSY, elle n'est pas directement accessible et ne peut pas être caractérisée par DRX. La spectroscopie Raman, méthode d'analyse locale de la nature et de la structure cristalline de phases est préférée. Des analyses ponctuelles sont réalisées avec un microspectromètre Raman LabRAM HR (Horiba-Jobin Yvon, Japon) avec un objectif de grandissement $\times 100$ et une longueur d'onde d'excitation de 633 nm (source He/Ne). La résolution spatiale de l'appareil est submicronique latéralement (X,Y) et inférieure ou égale à $2 \mu\text{m}$ axialement (Z). Cette technique de caractérisation a également permis de déterminer, par analyse des modifications du pic du silicium par effet fano, la teneur en bore en substitution dans le réseau cristallin du silicium. Ce type spécifique d'analyse sera détaillé dans le Chapitre 3.

Toutefois, si l'analyse par spectroscopie Raman est bien adaptée pour la silice et les silicates d'hafnium, elle ne l'est pas pour l'alumine et la mullite du fait de leur fluorescence. Des cartographies EDS seront privilégiées dans ces cas. De plus, la résolution spatiale en spectroscopie Raman est proche des dimensions des oxydes considérés et des phases constituant la TGO. Lorsque l'épaisseur de TGO est inférieure à $2 \mu\text{m}$, le spectre de la couche supérieure (DSY) se superpose à celui de la TGO. Lorsque les couches d'oxyde sont multiphasées, les spectres des différents constituants (de dimensions microniques voire submicroniques, notamment HfSiO_4 et HfO_2) peuvent se superposer au spectre de la

silice. Il devient alors difficile de déterminer la structure cristalline de la silice (pic à 233 et 426 cm^{-1} lorsqu'elle est cristallisée ou absence de pic lorsqu'elle est amorphe).

4. Bilan

Au bilan, des matériaux modèles non revêtus (sous-couche seule) et revêtus (DSY/sous-couche/DSY) sont élaborés par frittage flash au cours de cette thèse et soumis à des tests d'oxydation/corrosion sous une atmosphère contrôlée (50 kPa air/50 kPa eau). Les cinétiques d'oxydation/corrosion des différents matériaux, la morphologie et la structure (cristalline ou amorphe) des couches d'oxyde formées sont analysées de manière à évaluer le potentiel de ces matériaux en tant que sous-couche. Plus spécifiquement, sur les échantillons élaborés, la composition chimique des matériaux de sous-couche et l'adhérence initiale de l'interface sous-couche/revêtement sont vérifiées. Sur les échantillons testés, les points suivants sont suivis au cours de l'oxydation :

- La prise de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde,
- La composition chimique et la microstructure (fissuration) de la couche d'oxyde et en cas d'oxydation partielle de la sous-couche,
- La structure cristalline de la couche d'oxyde,
- L'adhérence, la réactivité potentielle et la fissuration à l'interface couche d'oxyde/revêtement,
- L'adhérence et la fissuration à l'interface sous-couche/couche d'oxyde.

Les prochains chapitres seront consacrés à l'analyse du comportement en oxydation des différents systèmes de sous-couche : les systèmes à base de silicium dopé au Chapitre 3, les systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) au chapitre 4 et le système SiAlON au chapitre 5.

III

Chapitre III : Comportement en oxydation humide des systèmes à base de silicium dopé avec un élément chimique (bore) ou un composé (borure d'hafnium, oxyde d'hafnium)

Ce chapitre compare le comportement en oxydation en présence de vapeur d'eau à 1300°C des systèmes de sous-couche silicium avec ajout non oxyde (bore ou diborure d'hafnium) ou ajout oxyde (oxyde d'hafnium). Dans un premier temps, les compositions des systèmes de sous-couche seront précisées. Dans un second temps, les comportements en oxydation humide des systèmes à base de silicium avec ajout non oxyde seront présentés. Dans un troisième temps, les comportements en oxydation humide des systèmes à base de silicium avec ajout oxyde seront détaillés. Afin de décrire les comportements en oxydation de ces systèmes, leur cinétique d'oxydation sera déterminée, et la morphologie, la structure et la composition de leur couche d'oxyde sera analysée. Pour finir, un bilan sur l'intérêt (ou non) de ces systèmes en tant que sous-couche sera proposé.

Sommaire du chapitre III

1. Présentation des systèmes	93
1.1. Choix des éléments d’ajouts et des compositions	93
1.2. Géométrie des matériaux modèles et conditions d’oxydation.....	94
2. Systèmes à base de silicium avec ajout non oxyde (groupe I).....	94
2.1. Microstructure à l’état initial des matériaux modèles non revêtus et revêtus	95
2.2. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus	98
2.2.1. Cinétique d’oxydation.....	98
2.2.2. Microstructure après oxydation.....	100
2.2.2.1. En surface	100
2.2.2.2. En coupe	108
2.3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus	111
2.3.1. Cinétique d’oxydation.....	111
2.3.2. Microstructure après oxydation.....	112
2.4. Analyse de l’influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du silicium.....	115
2.4.1. Silicium avant dopage	115
2.4.2. Influence d’un dopage en bore	116
2.4.3. Influence d’un dopage en diborure d’hafnium.....	119
3. Systèmes à base de silicium avec ajout oxyde (groupe II).....	123
3.1. Microstructure à l’état initial des matériaux modèles revêtus et non revêtus	123
3.2. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus	125
3.2.1. Cinétique d’oxydation.....	125
3.2.2. Microstructure après oxydation.....	128
3.2.2.1. En surface	128
3.2.2.2. En coupe	131
3.3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus	135
3.3.1. Cinétique d’oxydation.....	135
3.3.2. Microstructure après oxydation.....	136
3.4. Analyse de l’influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du silicium.....	140
3.4.1. En l’absence d’un revêtement	140
3.4.2. En présence d’un revêtement	143
3.4.3. Conclusion et recommandations sur le choix de la teneur en ajout	147
4. Bilan.....	147

1. Présentation des systèmes

1.1. Choix des éléments d'ajouts et des compositions

Les ajouts à la sous-couche en silicium ont été sélectionnés pour leur capacité potentielle à amorphiser la silice formée par oxydation (ajout de bore), à la stabiliser au sein d'un silicate d'hafnium par réactivité (ajout d'oxyde d'hafnium HfO_2) ou à combiner ces deux effets (ajout de dibore d'hafnium HfB_2). Les systèmes de sous-couche sont divisés en deux groupes en fonction de la nature des ajouts. Les systèmes sont dits du groupe I lorsque les ajouts sont des éléments ou des composés non oxydes, et du groupe II lorsque les ajouts sont des oxydes. La nature des ajouts et leur teneur sont précisées en Tableau III.1.

La teneur en bore est de 1 % atomique. Cette teneur est suffisamment élevée pour obtenir des matériaux homogènes par mélange de poudre et suffisamment faible pour limiter l'abaissement de la température de fusion et l'accélération de la cinétique d'oxydation. Il n'existe pas de consensus dans la littérature sur la limite de solubilité du bore à haute température dans le silicium. Les auteurs s'accordent néanmoins sur une faible valeur (≤ 1 % atomique à 1300°C) [Fries et al., 1998 ; Zaitsev et al., 2001]. Par extrapolation des données obtenues par Vick et Whittle entre 700 et 1151°C , la limite de solubilité du bore dans le silicium à 1300°C peut être estimée à $2,5 \times 10^{20}$ atomes/ cm^3 soit 0,5 % atomique [Vick et al., 1969].

Une teneur en dibore d'hafnium similaire a été choisie (1 % molaire). Aucune réactivité à haute température entre le silicium et le dibore d'hafnium ne pouvant limiter la température d'utilisation du système, une teneur plus élevée (5 % molaire) a également été testée. Des teneurs supérieures ne seront pas considérées car le borosilicate formé par réaction entre le produit d'oxydation du silicium (la silice) et un des produits d'oxydation du dibore d'hafnium (l'oxyde de bore) peut potentiellement réagir avec le revêtement en disilicate d'yttrium. Deux composés définis Y_3BO_6 et YBO_3 existent dans le diagramme de phase B_2O_3 - Y_2O_3 [Li et al., 2004].

L'oxyde d'hafnium est quant à lui introduit en plus forte teneur, afin de piéger la silice formée par oxydation du silicium au sein du silicate d'hafnium selon la réaction :



Il n'existe pas de réactivité limitant la teneur maximale en ajout d'oxyde d'hafnium au sein du matériau. L'oxyde d'hafnium est compatible thermochimiquement avec le silicium. La couche d'oxyde formée est également compatible thermochimiquement avec le disilicate d'yttrium. Une teneur équimolaire de 50 % molaire en oxyde d'hafnium et de 50 % molaire en silicium favorable à la conversion totale de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium est retenue. L'ajout d'oxyde d'hafnium présente toutefois deux inconvénients. Le premier est une augmentation du coefficient d'expansion thermique de la sous-couche de $2,6 - 4,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour le silicium pur à $4,2 - 5,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour le système Si-HfO_2 équimolaire sur la plage de température $25 - 1300^\circ\text{C}$. Le deuxième est une augmentation de la diffusion des espèces oxydantes puisque l'oxyde d'hafnium est un conducteur ionique. Aucune donnée sur la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'hafnium n'est disponible dans la littérature. Par analogie avec l'oxyde de zirconium monoclinique (HfO_2 étant sous forme monoclinique de la température ambiante à 1700°C) et par extrapolation des données obtenues à 1000°C , l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'hafnium à 1300°C est de $10^{-8} - 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Madeyski et al., 1968 ; Keneshea et al., 1971]. A titre comparatif, l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la cristobalite à 1300°C est de $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Rodríguez-Viejo et al., 1993]. Une teneur en ajout d'oxyde d'hafnium réduite de moitié (25 % molaire) de coefficient d'expansion thermique compris entre $3,0 \times 10^{-6}$ et $4,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ sur la plage de température $25 - 1300^\circ\text{C}$ sera donc testée. Les coefficients d'expansion thermique ont été calculés selon une loi des mélanges en utilisant les données de la littérature [Okada et al., 1984 ; Patil et al., 1969].

Les différents systèmes Si avec ajouts seront identifiés dans la suite de ce chapitre par une abréviation indiquant la première lettre du silicium (S), la première lettre du ou des éléments chimiques introduits (B, HB ou HO) et la teneur en ajout (en % molaire). Un suffixe sera ajouté à l'identifiant pour préciser si le matériau est revêtu par du disilicate d'yttrium (suffixe -R) ou non revêtu (suffixe -NR). Le comportement en oxydation de ces systèmes est comparé à celui du silicium pur (système de référence).

Groupe	Système	Identifiant	Composition (en % molaire)			
			Si	B	HfB ₂	HfO ₂
Référence	Si	S	100	0	0	0
I	Si-B	SB1	99	1	0	0
	Si-HfB ₂	SHB1	99	0	1	0
		SHB5	95	0	5	0
II	Si-HfO ₂	SHO25	75	0	0	25
		SHO50	50	0	0	50

Tableau III.1 : Composition (en % molaire) des systèmes de sous-couche à base de silicium.

1.2. Géométrie des matériaux modèles et conditions d'oxydation

Les matériaux modèles revêtus et non revêtus sont élaborés par frittage flash. Les échantillons non revêtus sont des pastilles de 15 mm de diamètre et de 1,5 mm de hauteur pour le groupe I et de 10 mm de diamètre et de 1,5 mm de hauteur pour le groupe II. Les échantillons revêtus sont des pastilles de 15 mm de diamètre et d'environ 2,5 mm de hauteur, constituées d'une pastille de 10 mm de diamètre et de 1 mm de hauteur encapsulée dans du disilicate d'yttrium.

Ces deux types de matériaux modèles sont soumis à des tests d'oxydation à 1300°C sous air humide (50 kPa d'air/50 kPa d'eau) avec une vitesse de gaz en zone chaude de 30 cm/s. Les essais d'oxydation sont fractionnés (t = 10, 30, 60 et 100 heures pour les échantillons non revêtus et t = 30, 100, 250 et 500 heures pour les échantillons revêtus).

2. Systèmes à base de silicium avec ajout non oxyde (groupe I)

Des caractérisations sont menées sur les matériaux modèles à base de silicium avec ajout non oxyde (groupe I) avant et après oxydation sous air humide afin de déterminer leur morphologie, leur composition et leur structure cristalline. Les cinétiques d'oxydation (prise de masse et variation de l'épaisseur d'oxyde) des matériaux modèles au cours des essais d'oxydation sous air humide sont déterminées. Les propriétés de la couche d'oxyde formée en surface des systèmes du groupe I sont comparées à celles de la couche d'oxyde formée sur le système silicium de référence. La couche d'oxyde est définie comme la zone entièrement oxydée en surface du matériau de sous-couche. Elle peut être constituée d'un composé (la silice) ou de plusieurs (la silice, l'oxyde de bore, l'oxyde d'hafnium, le silicate d'hafnium). Elle sera désignée par l'acronyme anglais TGO (Thermally Grown Oxide). Cette partie présentera successivement les microstructures des matériaux modèles avant oxydation, le comportement en oxydation des matériaux modèles non revêtus, le comportement en oxydation des matériaux modèles revêtus puis l'analyse de l'influence des éléments d'ajouts sur le comportement en oxydation.

2.1. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles non revêtus et revêtus

La distribution des ajouts (B et HfB₂) au sein du silicium après frittage peut être observée en Figure III.1 sur les images par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés.

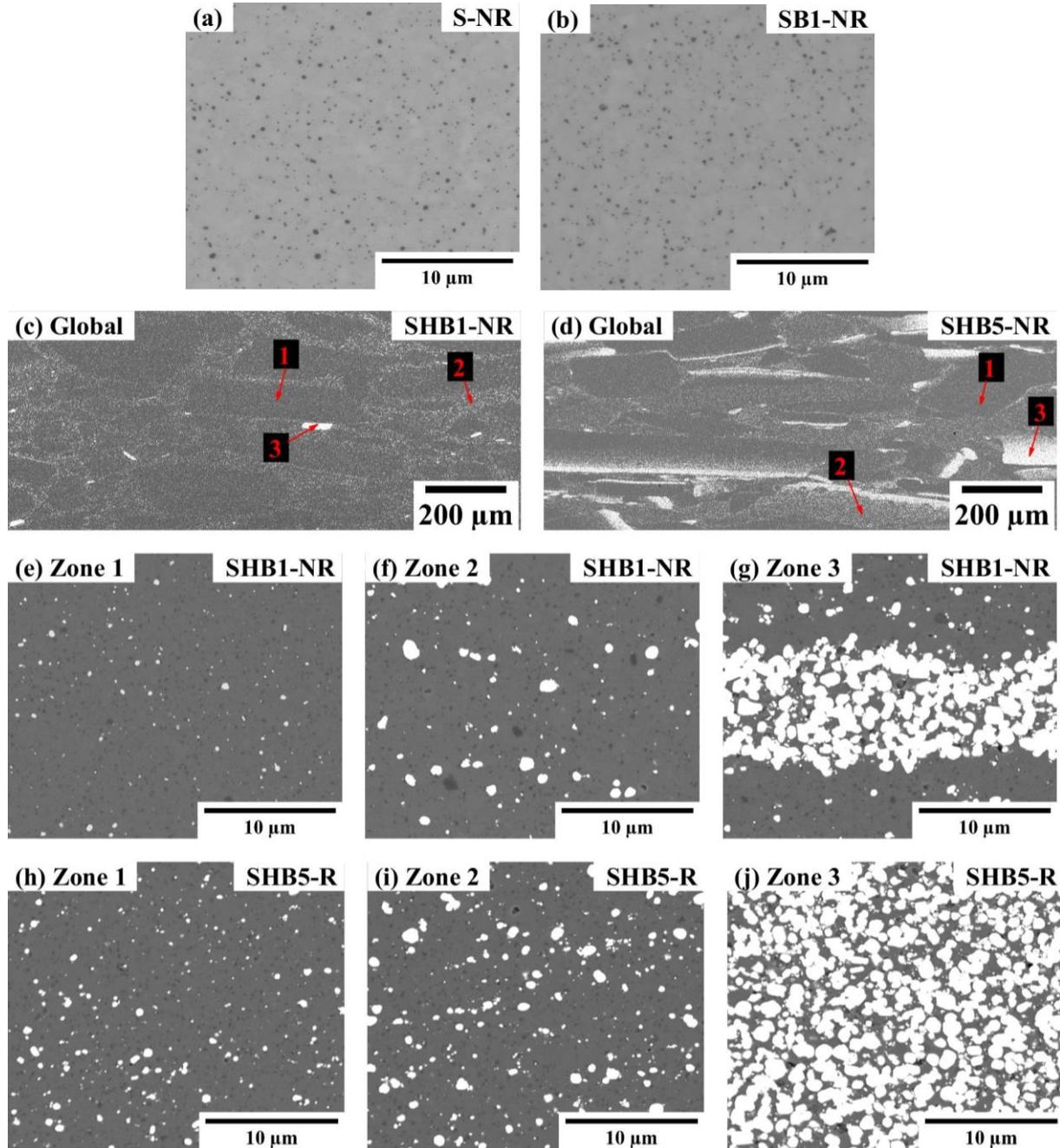


Figure III.1: Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés des systèmes de sous-couches non revêtus du groupe I avant oxydation (a) S-NR ; (b) SB1-NR ; (c) Vue globale du système SHB1-NR où trois zones peuvent être distinguées ; (d) Vue globale du système SHB5-NR où trois zones peuvent être distinguées ; (e) Détail de la zone 1 de SHB1-NR ; (f) Détail de la zone 2 de SHB1-NR ; (g) Détail de la zone 3 de SHB1-NR ; (h) Détail de la zone 1 de SHB5-NR ; (i) Détail de la zone 2 de SHB5-NR ; (j) Détail de la zone 3 de SHB5-NR.

La phase grise correspond au silicium. Des taches gris foncé, correspondant à des zones localement oxydées (SiO₂) ont été observées. La teneur en oxygène mesurée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie est de l'ordre de 6 ± 1 % atomique. Aucun précipité de bore ou aucun début d'oxydation du diborure d'hafnium n'a en revanche pu être identifié. Du carbone, lié à l'utilisation de graphite au cours de l'élaboration, a également été détecté au sein des échantillons à teneur moyenne de 7 ± 1 % atomique. Le bore étant présent en faible teneur (1 % atomique), il ne peut pas être distingué visuellement par contraste de phase. L'hafnium étant un élément lourd, les phases riches en hafnium (HfB₂) sont distinguables en blanc. Ces phases blanches sont globalement réparties de façon homogène au sein des échantillons, mais des agglomérats sont localement observés. Les observations à fort grandissement ont permis de confirmer l'absence de réactivité entre le diborure d'hafnium et le silicium. Conformément aux données thermodynamiques, ces phases sont à l'équilibre avec le silicium.

Les compositions des sous-couches ont été estimées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les teneurs globales en ajouts des systèmes SHB1-NR et SB1-NR étant trop faibles pour être déterminées par analyse EDS, d'autres méthodes d'analyse seront utilisées pour contrôler la répartition de ces ajouts au sein des échantillons. Pour les systèmes avec ajouts de phases riches en hafnium, le ratio R de la teneur atomique en silicium sur la teneur atomique en hafnium des échantillons a été calculé. La teneur en ajout a été déduite de ce ratio (voir Tableau III.2). Le ratio R du système SHB1-NR a été calculé uniquement en zone 2 et 3, où la teneur en Hf est située au-dessus du seuil de détection de l'appareil. Ces teneurs, mesurées localement, restent qualitatives et sont en dessous des valeurs ciblées. Elles seront comparées à des analyses semi-quantitatives de la teneur en ajout globale des systèmes par diffraction des rayons X.

Système	Identifiant	Zone	Ratio R $R = \frac{\% \text{ atomique Hf}}{\% \text{ atomique Si}}$	% molaire en ajout
Si – 1 % mol HfB ₂	SHB1-R	Globale	/	/
		En zone 1	/	/
		En zone 2	110 ± 13	$0,9 \pm 0,1$
		En zone 3	$2,1 \pm 0,1$	32 ± 1
Si – 5 % mol HfB ₂	SHB5-R	Globale	$34,3 \pm 1,1$	$2,8 \pm 0,1$
		En zone 1	$137,0 \pm 14,6$	$0,7 \pm 0,1$
		En zone 2	$51,5 \pm 5,1$	$1,9 \pm 0,2$
		En zone 3	$3,1 \pm 0,2$	24 ± 1

Tableau III.2 : Détermination de la teneur molaire en ajout des systèmes SHB1-NR, SHB5-NR à partir des analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sous une tension de 5 kV.

La répartition locale du bore en substitution dans le silicium a été analysée par spectroscopie Raman. En présence de bore au sein du silicium (voir Figure III.2), les caractéristiques du pic Raman du silicium sont modifiées par effet Fano [Fano, 1961]. Ce phénomène dû à l'interférence entre le phonon optique du silicium (état discret) et les trous libres (continuum) modifie les caractéristiques du pic du silicium en provoquant un élargissement (demi-largeur Γ), un décalage (modification de la position ω située à 520 cm^{-1} en l'absence de bore) et une asymétrie (paramètre Fano $1/q$) [Cerdeira et al., 1973 ; 1974]. La présence des isotopes B¹¹ et B¹⁰ au sein du silicium provoque également l'apparition de modes locaux Si-B à 620 et 640 cm^{-1} . Une méthode d'analyse des caractéristiques du pic du silicium en présence de bore a été développée au cours de précédents travaux au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux [Rakotovao et al., 2019 ; Fernandez, 2019]. Cette méthode utilise une lampe néon pour étalonner en fréquence le spectre Raman. Les positions des raies du néon étant connues ($495,097 \text{ cm}^{-1}$ et $648,356 \text{ cm}^{-1}$), la position du pic du silicium peut être déterminée. Les spectres obtenus sont traités à l'aide d'un code Python afin de déterminer les caractéristiques du pic du silicium. La valeur de la demi-largeur Γ pouvant être reliée à une teneur en bore, il est possible de réaliser des comparaisons locales de la teneur en B des échantillons. Des pointés en ligne sont réalisés verticalement à un intervalle de $2 \mu\text{m}$ sur une coupe polie d'un échantillon SB1-NR après frittage flash et après traitement de recuit

pendant 2 heures sous vide à 1300°C. La teneur en bore en substitution dans le silicium est de 0,31 % atomique. La teneur en bore est homogène au sein de l'échantillon (écart type de 0,03 %). La teneur en bore introduite initialement étant supérieure, la présence de bore au sein du matériau sous d'autres formes (clusters de bore, précipités riches en bore et en silicium, ségrégation au niveau des défauts ou des impuretés...) non détectables par cette méthode d'analyse est fort probable.

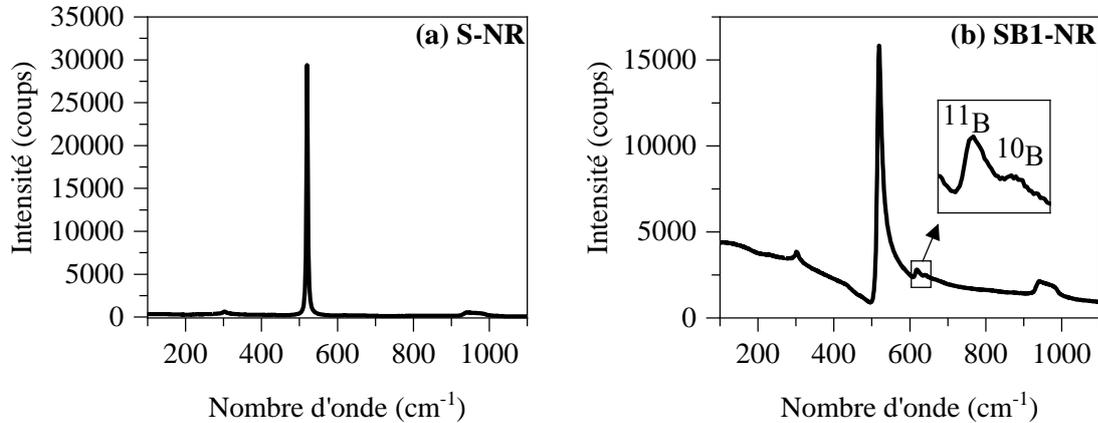


Figure III.2 : Comparaison du spectre Raman des systèmes S-NR et SB1-NR avant oxydation (a) S-NR ; (b) SB1-NR.

La structure cristalline des phases présentes au sein des matériaux frittés a été analysée par diffraction des rayons X (voir Figure III.3). Les phases cristallines détectées après frittage sont identiques aux phases cristallines des poudres initiales. Les teneurs en ajout au sein des échantillons ont été déterminées en Tableau III.3 par analyse semi-quantitative. Ces analyses, précédemment détaillées en partie 3.2 du Chapitre 2, sont basées sur la hauteur des pics des diffractogrammes et l'intensité des phases dans la base de données. L'ajustement de la hauteur des pics est effectué aux positions 2θ : 47,3° pour Si et 42,1° pour HfB₂. Les teneurs en ajout des échantillons sont proches des valeurs cibles.

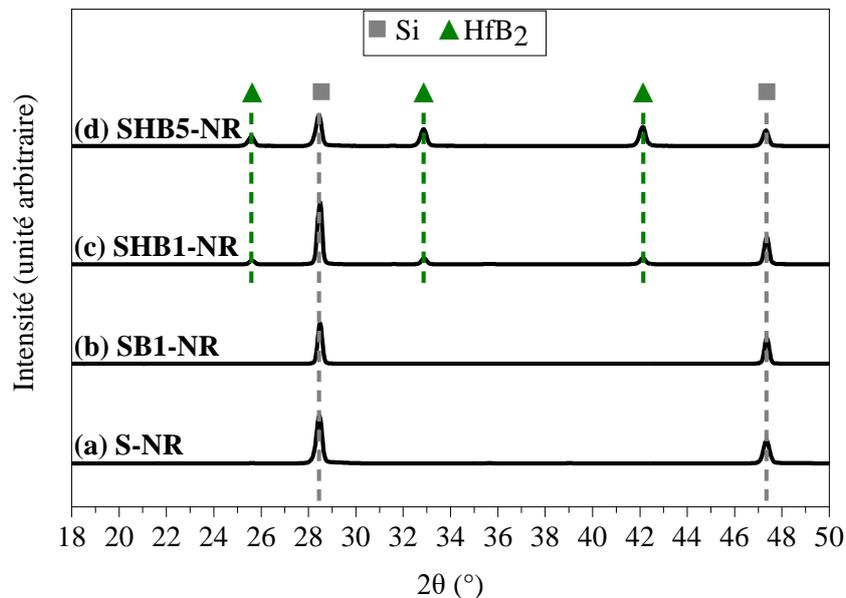


Figure III.3 : Diffractogrammes des matériaux de sous-couche du groupe I après élaboration et avant oxydation ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) (a) S-NR ; (b) SB1-NR ; (c) SHB1-NR ; (d) SHB5-NR.

Système	Identifiant	% molaire en ajout
Si – 1 % mol HfB ₂	SHB1-R	0,9 ± 0,3
Si – 5 % mol HfB ₂	SHB5-R	4,0 ± 0,3

Tableau III.3 : Détermination de la teneur molaire en ajout des systèmes SHB1-NR et SHB5-NR par analyse semi-quantitative des diffractogrammes de la Figure III.3.

Les matériaux modèles revêtus sont des pastilles des matériaux de sous-couche encapsulées par une épaisseur de revêtement en disilicate d'yttrium de $740 \pm 90 \mu\text{m}$. L'état de l'interface sous-couche/DSY post-élaboration et post-traitement d'élimination du carbone est visible sur les clichés MEB en Figure III.4. Pour tous les systèmes, le revêtement en disilicate d'yttrium est adhérent à la sous-couche. Une couche d'oxyde continue (TGO) de quelques centaines de nm peut être distinguée.

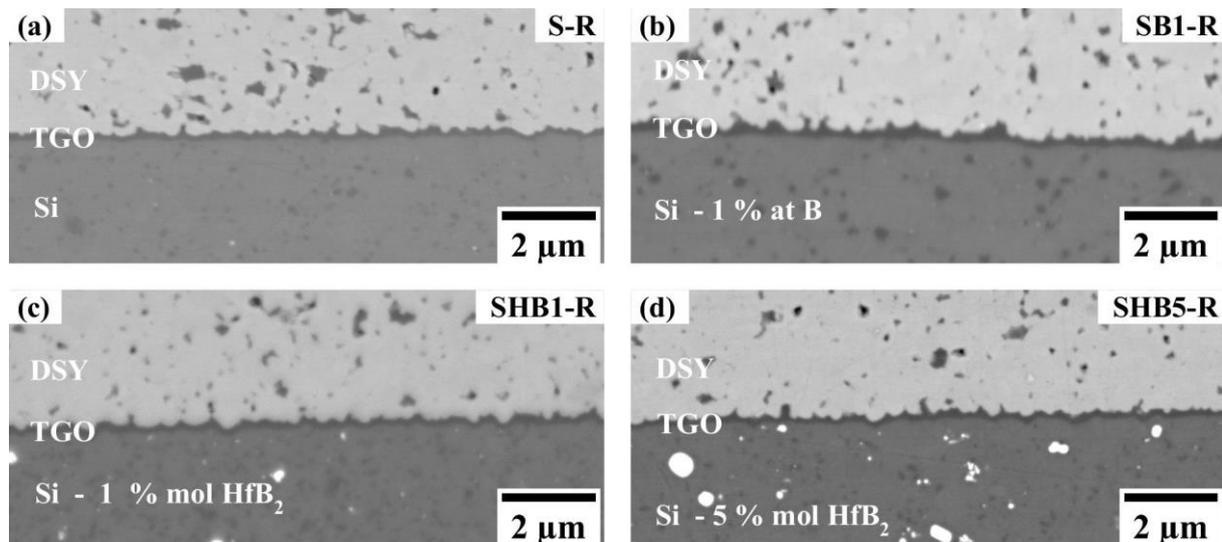


Figure III.4 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface sous-couche/DSY des systèmes revêtus du groupe I après élaboration par frittage flash et post-traitement d'élimination du carbone (a) S-R ; (b) SB1-R ; (c) SHB1-R ; (d) SHB5-R.

2.2. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus

2.2.1. Cinétique d'oxydation

Les variations de masse des systèmes non revêtus du groupe I en fonction du temps d'oxydation sont visibles en Figure III.5. Les symboles correspondent à la moyenne des prises de masse des différents échantillons. Les écarts types entre les prises de masse des différents échantillons sont également représentés entre 10 et 60 heures. La reproductibilité à 100 heures n'a pas été testée puisqu'un seul échantillon est pesé pour cette durée. Ces mesures expérimentales présentent une allure paralinéaire, modélisée par les courbes. La prise de masse de SB1-NR est plus élevée que celle de S-NR (à 100 heures : $0,27 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour SB1-NR, $0,24 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour S-NR). La prise de masse de SHB5-NR est similaire à celle de S-NR (à 100 h : $0,21 \text{ mg.cm}^{-2}$), alors que celle de SHB1-NR est plus faible (à 100 heures : $0,08 \text{ mg.cm}^{-2}$).

Les constantes paraboliques k_p sont déterminées à l'aide du modèle paralinéaire en faisant l'hypothèse d'une volatilisation constante de la silice, dans le cas d'une limitation de la volatilisation par la diffusion ($k_1 = 0,02 \mu\text{m/h}$ soit $4,6 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Les variations de masse liées aux ajouts (volatilisation de l'oxyde de bore, oxydation du diborure d'hafnium) sont négligées. Les constantes

paraboliques sont obtenues en faisant varier de manière incrémentale leur valeur jusqu'à ce que les variations de masse calculées correspondent aux valeurs expérimentales (Tableau III.4).

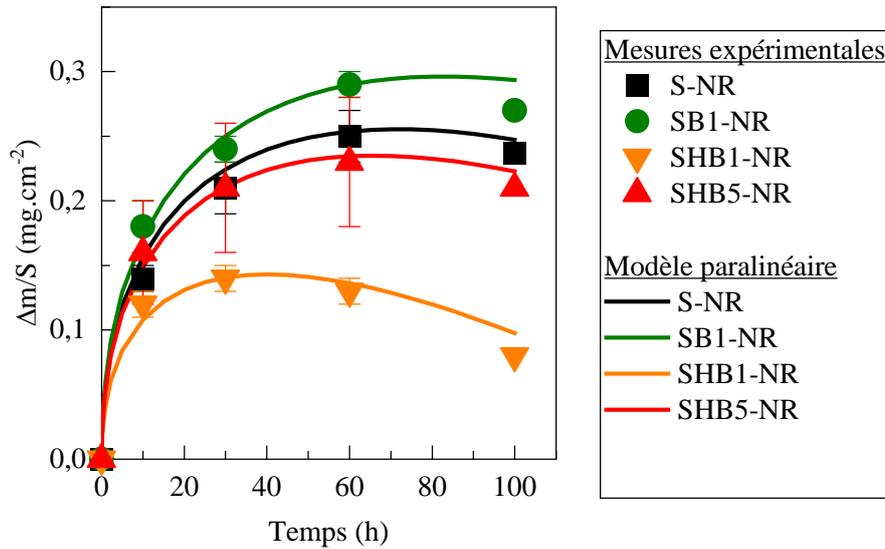


Figure III.5 : Variation de masse mesurée (symbole) et calculée (courbe) des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe I en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Système	Identifiant	$k_p \text{ (mg}^2\text{.cm}^{-4}\text{.h}^{-1}\text{)}$	$k_p \text{ (}\mu\text{m}^2\text{.h}^{-1}\text{)}$
Si	S-NR	$(3,9 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
Si – 1 % atomique B	SB1-NR	$(4,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,9 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
Si – 1 % molaire HfB ₂	SHB1-NR	$(2,1 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
Si – 5 % molaire HfB ₂	SHB5-NR	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-1}$

Tableau III.4 : Constantes paraboliques des systèmes de sous-couche du groupe I au cours d'une oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) pour une constante de volatilisation $k_l = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}$.

A l'aide de ces valeurs, les épaisseurs prévisionnelles de la couche d'oxyde après volatilisation $e_{\text{après volatilisation}}$ sont calculées (Figure III.6) et superposées aux épaisseurs mesurées expérimentalement (représentées par les symboles). Les valeurs expérimentales correspondent à la moyenne des épaisseurs mesurées sur les deux côtés de l'échantillon. Les valeurs mesurées sont en accord avec les valeurs calculées, sauf pour le système SHB1-NR pour lequel les épaisseurs mesurées sont supérieures aux valeurs calculées. Les épaisseurs de la couche d'oxyde après 100 heures sont de l'ordre de 4 μm pour S-NR et SHB5-NR, et 3 μm pour SHB1-NR. La courbe pointillée grise représente l'évolution de l'épaisseur de silice volatilisée ($e_{\text{volatilisée}}$) au cours du temps d'oxydation. Après 100 heures, l'épaisseur de silice volatilisée atteint 2 μm , ce qui signifie qu'en fonction des systèmes, 30 à 40 % de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée avant volatilisation ($e_{\text{avant volatilisation}}$) s'est volatilisée.

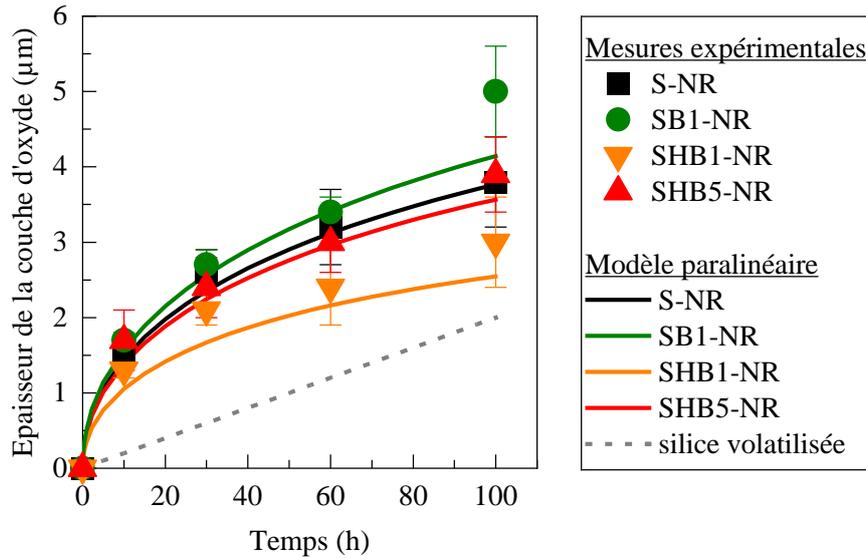


Figure III.6 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée (symbole) et calculée (courbe) des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe I en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 30$ cm/s en zone chaude).

2.2.2. Microstructure après oxydation

2.2.2.1. En surface

Des observations macroscopiques des matériaux de sous-couche non revêtus du groupe I avant et au cours de l'oxydation sont présentées en Figure III.7. Initialement, les matériaux sont de couleur gris foncé. Seule la phase d'ajout HfB_2 peut être distinguée du silicium. Des liserés blancs dus à l'agglomération locale du diborure d'hafnium sont visibles dans les systèmes contenant cet ajout. Après oxydation, une couche d'oxyde est visible en surface des matériaux. Cette couche de couleur gris clair est adhérente au matériau de sous-couche et présente des irisations.

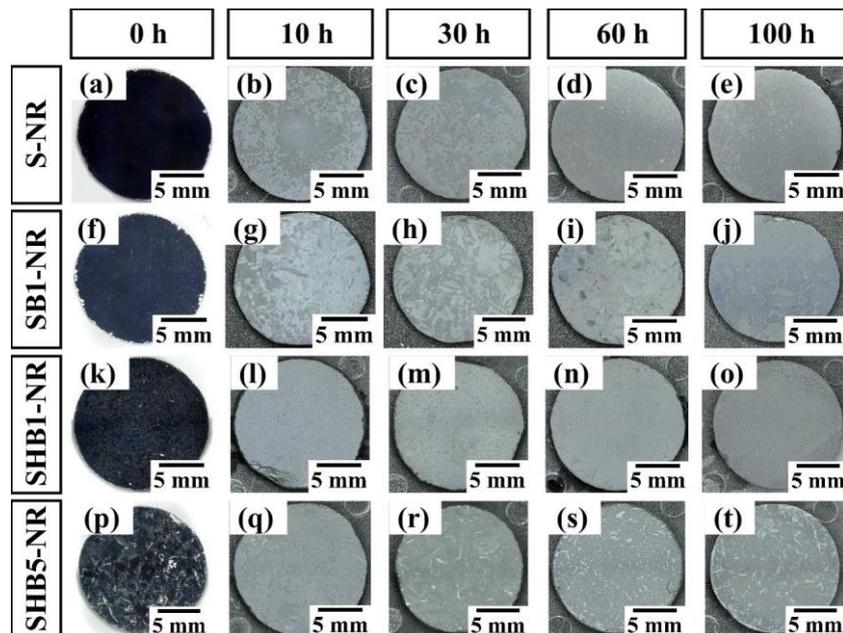


Figure III.7: Observations par microscopie optique de la surface des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe I au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 30$ cm/s en zone chaude).

Des observations par microscopie électronique à balayage de l'évolution de la surface des échantillons S-NR au cours du temps d'oxydation sont visibles en Figure III.8. La couche d'oxyde formée est dense et périodiquement fissurée à température ambiante. Les analyses élémentaires EDS de la teneur en silicium (33 ± 2 % atomique) et en oxygène (67 ± 2 % atomique) révèlent que cette couche d'oxyde est constituée de silice. Les observations de la surface des échantillons SB1-NR, SHB1-NR après oxydation ayant révélé des états de surface similaires, seules les microstructures après 100 heures sont présentées en Figure III.9. Quel que soit l'élément d'ajout, la couche d'oxyde formée est dense, fissurée et constituée de silice. Des teneurs en oxygène et en silicium semblables à celles précédemment détectées pour la couche d'oxyde du système S-NR ont été mesurées. En plus de la silice, des particules blanches Hf-(Si)-O (constituées d'oxyde d'hafnium et potentiellement de silicate d'hafnium) sont distinguées dans le cas de l'échantillon SHB1-NR. Les proportions de ces particules sont difficilement quantifiables par analyse EDS en raison de leur taille réduite.

La morphologie de l'échantillon SHB5-NR, visible en Figure III.10, diffère en fonction de la zone observée (zones 1, 2 et 3 identifiées avant oxydation). La zone 1 possède une microstructure fissurée semblable à celle des échantillons SHB1-NR après oxydation. La zone 2 présente une microstructure semblable à celle de la zone 1, mais des protubérances riches en silice sont observées. L'état d'avancement de la transformation des particules HfO_2 en HfSiO_4 est inégal dans cette zone. Certaines particules ont déjà réagi avec la silice pour former le composé HfSiO_4 tandis que d'autres particules n'ont pas encore réagi. Ces deux types de particules se différencient en Figure III.10 c par leur morphologie et leur couleur. Les particules HfO_2 sont blanches et sphériques tandis que les particules HfSiO_4 sont angulaires et grises. La zone 3 est blanche, poreuse et riche en hafnium (> 14 % atomique). Elle est localement recouverte par une « nappe » riche en silice. L'observation au microscope électronique à balayage avec un angle d'inclinaison de 30° (Figure III.11) du système SHB5-NR après oxydation révèle la morphologie sphérique des protubérances de la zone 2 ainsi que l'irrégularité de la surface de la zone 3.

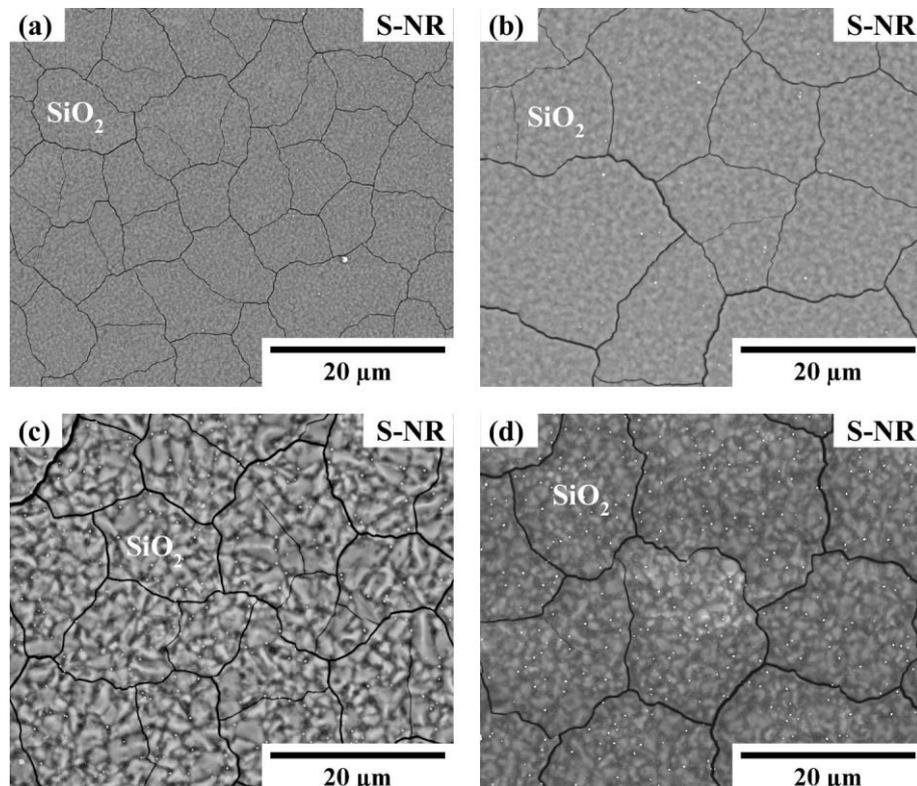


Figure III.8 : Vue au MEB en électrons rétrodiffusés de la silice formée en surface du système S-NR après oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30$ cm/s en zone chaude) (a) 10 h ; (b) 30 h ; (c) 60 h ; (d) 100 h.

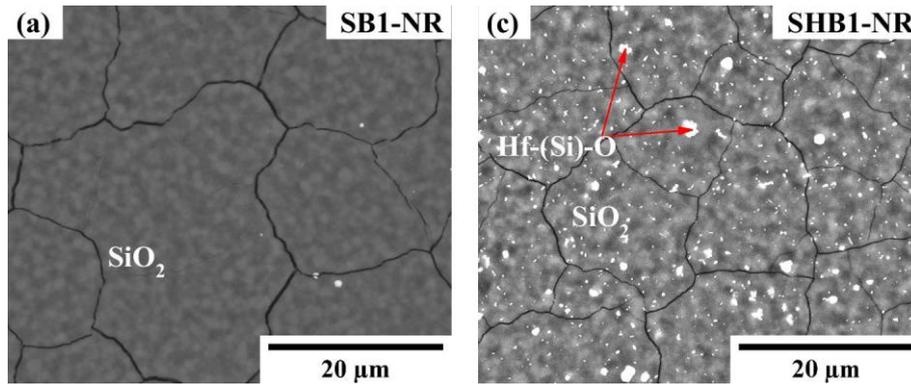


Figure III.9 : Vue au MEB en électrons rétrodiffusés de la surface des systèmes SBI-NR et SHB1-NR après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SBI-NR ; (b) SHB1-NR. Les points blancs des images a et b correspondent à des pollutions.

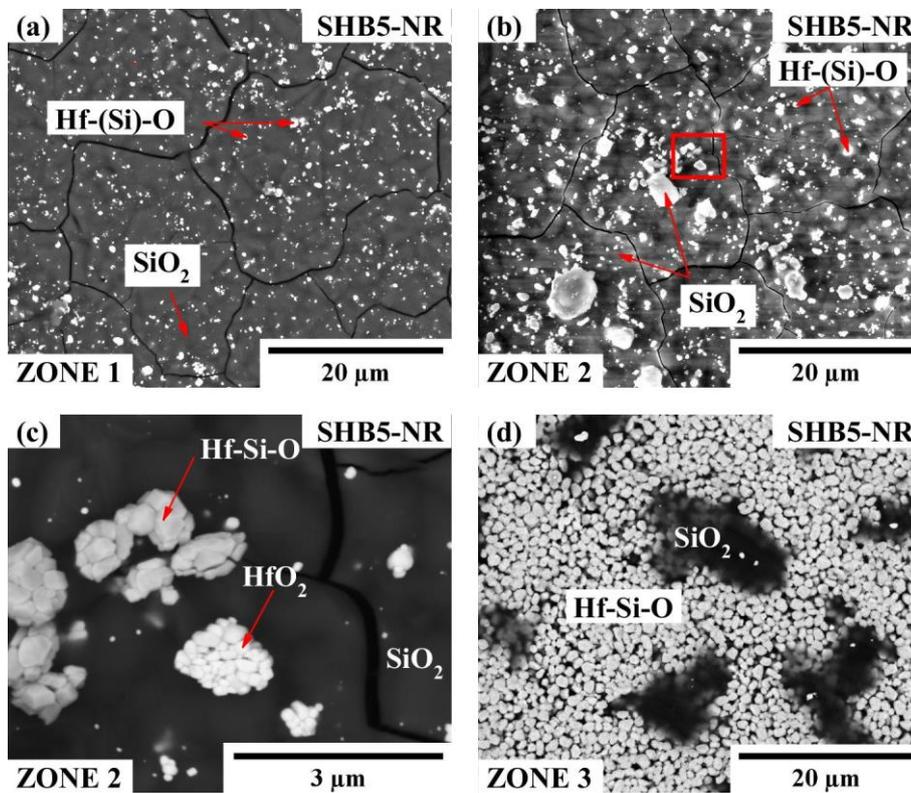


Figure III.10 : Vue au MEB de la surface des échantillons SHB5-NR après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) Zone 1 ; (b) Zone 2 ; (c) Grandissement de l'encadré de l'image b ; (d) Zone 3. L'image b est réalisée en électrons secondaires et les images a, c, d en électrons rétrodiffusés.

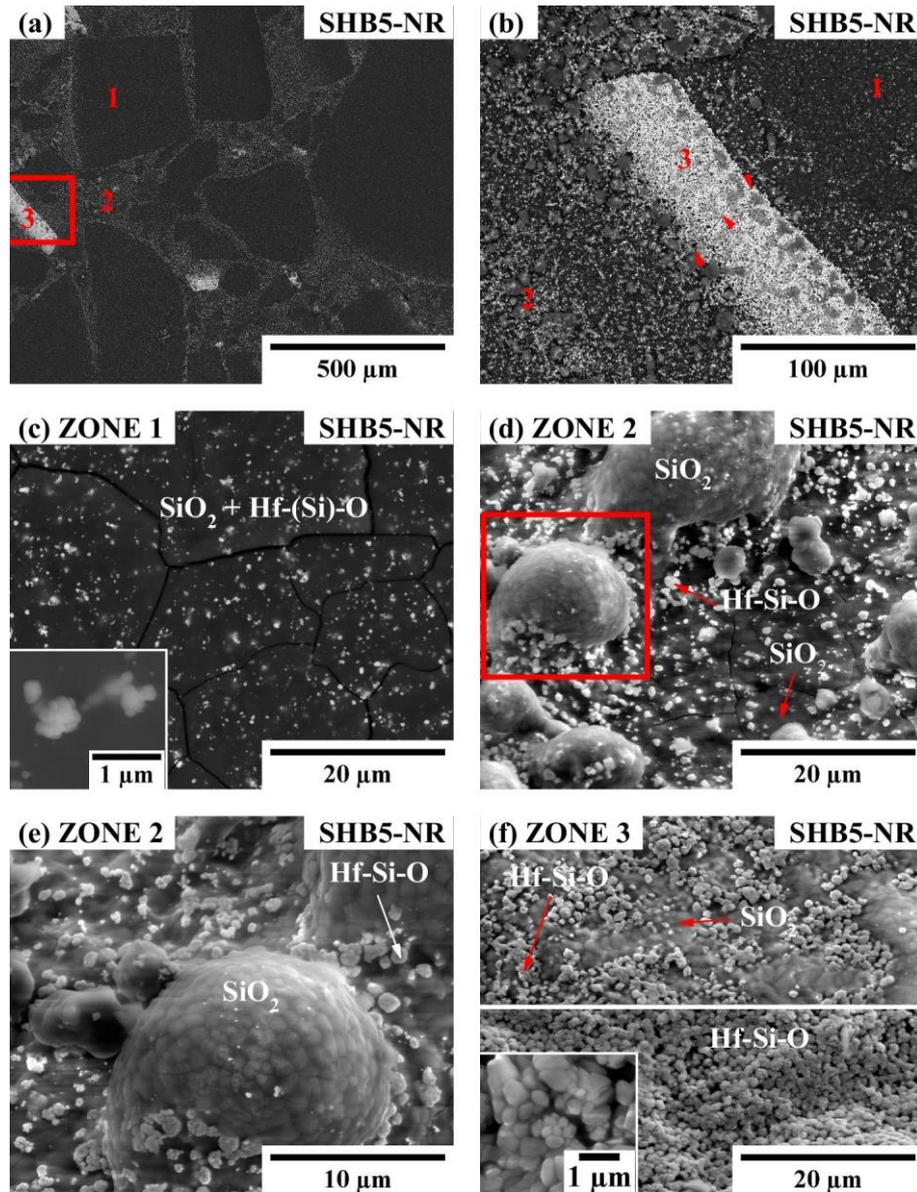


Figure III.11 : Vue au MEB de la surface du système SHB5-NR après 60 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) Vue globale avec trois zones distinctes ; (b) Détail de l'encadré de l'image a. Les flèches rouges indiquent une fissure traversant la zone 3 ; (c) Zone 1 ; (d) Zone 2 ; (e) Détail de l'encadré de l'image d ; (f) Zone 3 avec présence ou non de silice en surface des particules Hf-Si-O ($\text{HfSiO}_4 + \text{HfO}_2$). Les images sont réalisées avec une inclinaison de 30° en électrons rétrodiffusés (a à c) ou en électrons secondaires (d à f). Les encarts des images c et f sont réalisés en électrons secondaires.

L'évolution du pas de fissuration (distance moyenne entre deux fissures consécutives) en surface de la couche d'oxyde a été suivie en fonction du temps d'oxydation (Figure III.12, voir méthode au chapitre 2 partie 3.1). Seules les fissures dans les zones 1 ont été comptabilisées pour le système SHB5-NR. Les protubérances ne permettent pas une comptabilisation des fissures dans les zones 2. Le pas de fissuration des zones 2 semble toutefois identique à celui des zones 1. Peu de fissures sont observées en zone 3 (voir Figure III.11 b et f). Les fissures au sein des différents systèmes sont vraisemblablement apparues au cours du refroidissement dans le but de relaxer les contraintes générées par la transformation de phase de la cristobalite au refroidissement (transformation de la cristobalite β en α à 220°C avec une contraction volumique de 5 %). En effet, au refroidissement, la déformation de fluage est faible et ne permet pas de relaxer les contraintes comme à haute température. Pour chacun des systèmes, la distance interfissure augmente au cours du temps d'oxydation, c'est-à-dire lorsque

l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. Le pas de fissuration est compris entre 5 à 8 μm à l'issue du premier temps de 10 heures puis augmente pour atteindre 13 à 28 μm après 100 heures. Les essais étant interrompus à chaque temps d'oxydation avec retour à température ambiante, un échantillon d'un temps d'oxydation donné a précédemment été dans l'état de fissuration du ou des temps inférieurs (par exemple 10, 30 puis 60 heures pour l'échantillon 100 heures). La diminution du pas de fissuration s'explique par une résorption des fissures à haute température par frittage de la silice. La couche d'oxyde est alors protectrice à haute température, ce qui explique la cinétique d'oxydation paralinéaire. La cinétique d'oxydation observée serait linéaire si les fissures ne se résorbaient pas. Au vu des écarts types sur les valeurs de pas de fissuration et de l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde, les pas de fissuration des couches d'oxyde des différents systèmes semblent comparables au pas de fissuration de la silice formée en surface du silicium pur. Les éléments d'ajouts n'influent pas sur le pas de fissuration des couches d'oxyde des différents systèmes.

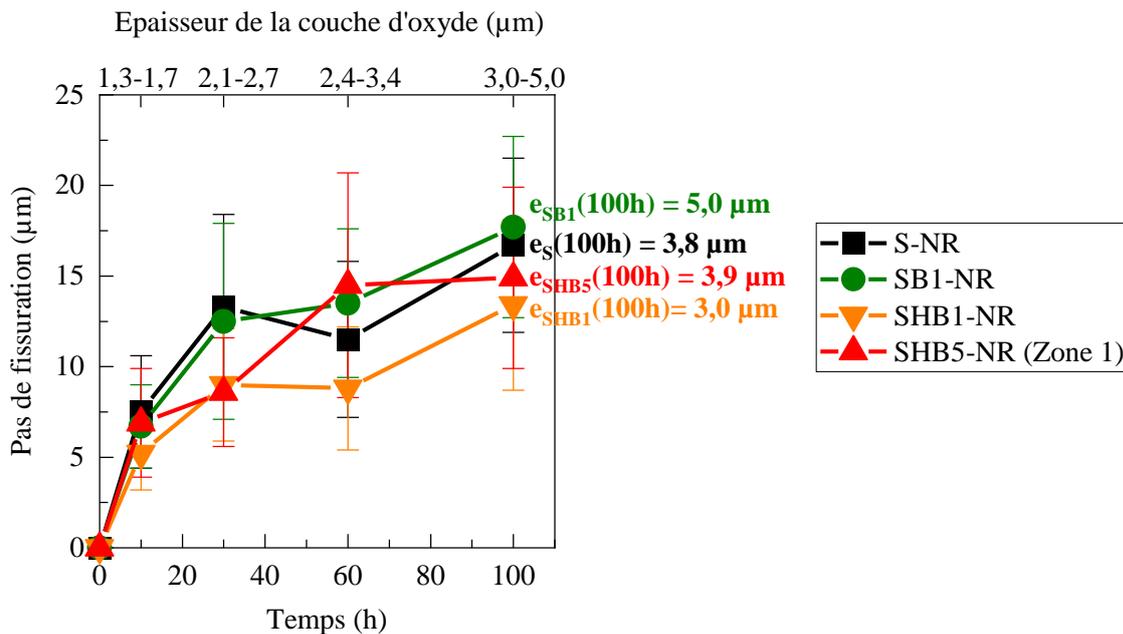


Figure III.12 : Pas de fissuration en surface de la couche d'oxyde des systèmes non revêtus du groupe I en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30\text{ cm/s}$ en zone chaude).

Afin d'obtenir des renseignements sur la structure cristalline des couches d'oxyde et d'identifier la nature des phases Hf-(Si)-O, des analyses par diffraction des rayons X ont été menées. Les couches d'oxyde du groupe I étant fines, des diffractions en incidence rasante ($\theta = 6^{\circ}$) sont réalisées. Les diffractogrammes des échantillons S-NR et SB1-NR sont semblables au cours du temps d'oxydation. Seul l'état d'oxydation après 100 heures est présenté en Figure III.13. Les diffractogrammes des échantillons SHB1-NR et SHB5-NR évoluent au cours du temps d'oxydation (voir Figure III.14 et Figure III.15). Pour l'ensemble des systèmes du groupe I, la couche d'oxyde formée est cristallisée : sous forme de cristobalite α après retour à température ambiante. Des pics de tridymite de plus faible intensité sont également observés. L'intensité relative des pics de cristobalite est en accord avec les valeurs attendues. Aucune texturation de la cristobalite formée n'est observée. La cristallisation de la silice s'explique par l'influence de la vapeur d'eau et/ou des impuretés libérées par le tube en alumine en présence de vapeur d'eau. Il a été démontré dans la littérature que ces espèces accélèrent la vitesse de cristallisation de la silice [Ainger, 1966 ; Opila, 1995]. L'influence des impuretés peut même être supérieure à celle de la vapeur d'eau [Opila, 1999]. La présence de pics de tridymite est vraisemblablement liée à l'utilisation pour les essais d'un tube en alumine. Les impuretés sont connues pour accentuer la transformation de la cristobalite en tridymite [Opila, 1995]. Dans les systèmes SHB1-NR et SHB5-NR, le silicate d'hafnium se forme dès le premier temps d'oxydation (10 heures)

pour les deux compositions. La réaction de transformation de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium n'est pas totale, puisque de l'oxyde d'hafnium sous forme monoclinique n'ayant pas réagi est toujours détecté au cours de l'oxydation pour les deux compositions. Cette réaction est progressive car l'intensité des pics HfSiO_4 croît au cours du temps d'oxydation pour les deux compositions.

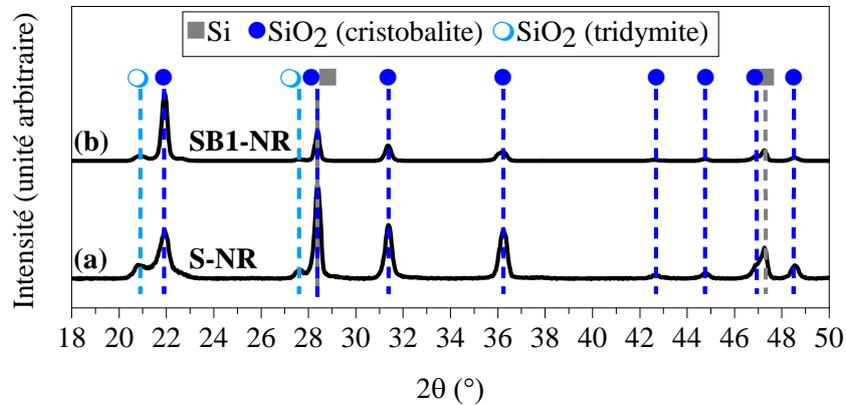


Figure III.13 : Diffractogrammes en incidence rasante ($\theta = 0,6^\circ$, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$) de la surface des systèmes S-NR et SB1-NR après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) S-NR ; (b) SB1-NR.

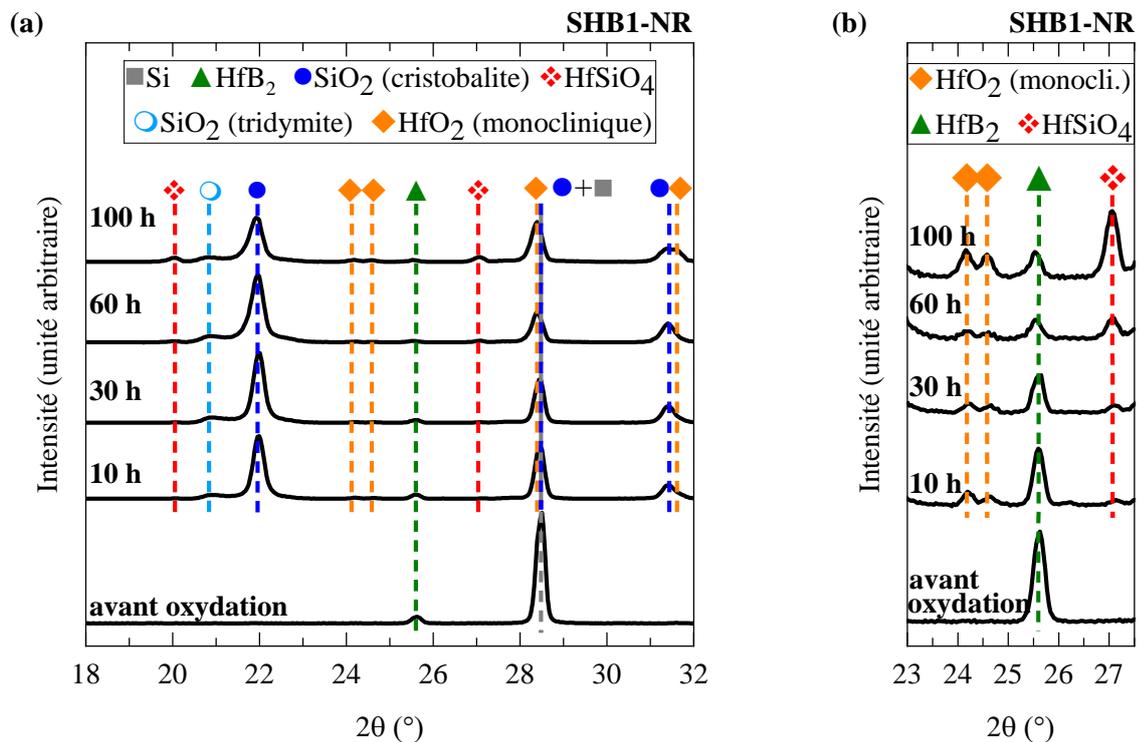


Figure III.14 : Diffractogramme en incidence rasante ($\theta = 0,6^\circ$, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$) de la surface du système SHB1-NR au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) Zone 2θ comprise entre 18° et 32° ; (b) Détail de la zone 2θ comprise entre 23° et 28° .

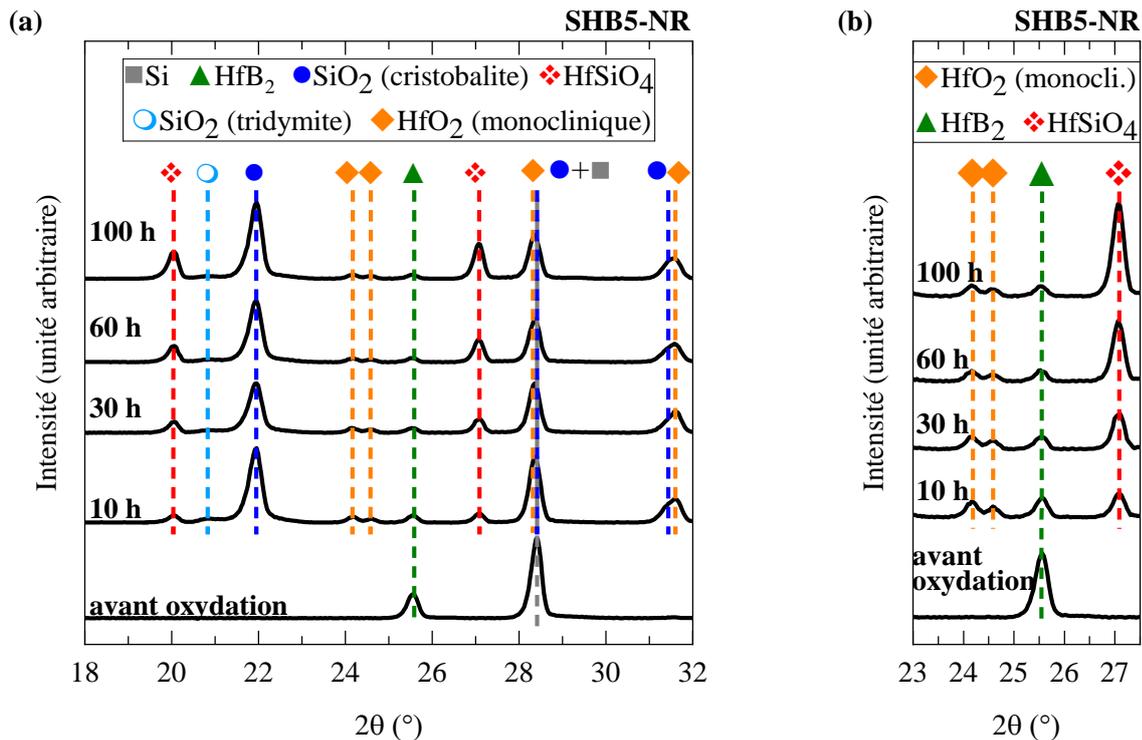
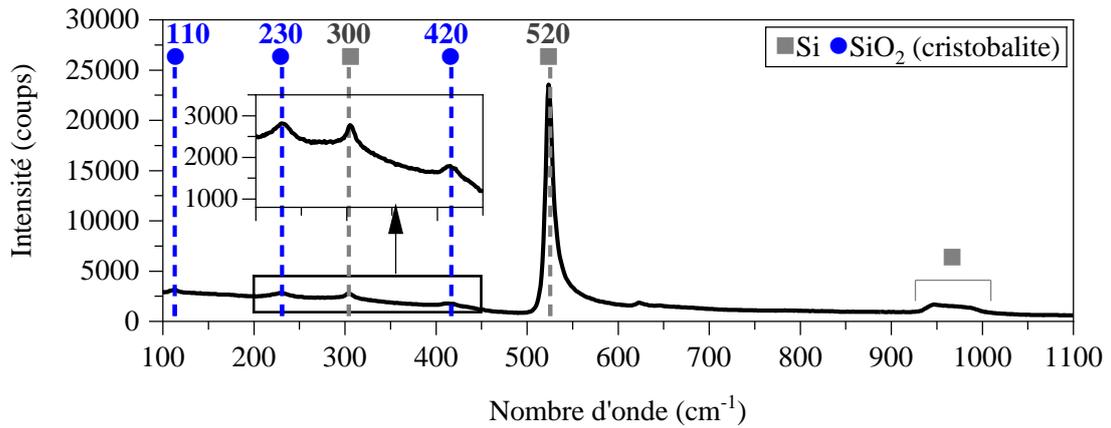


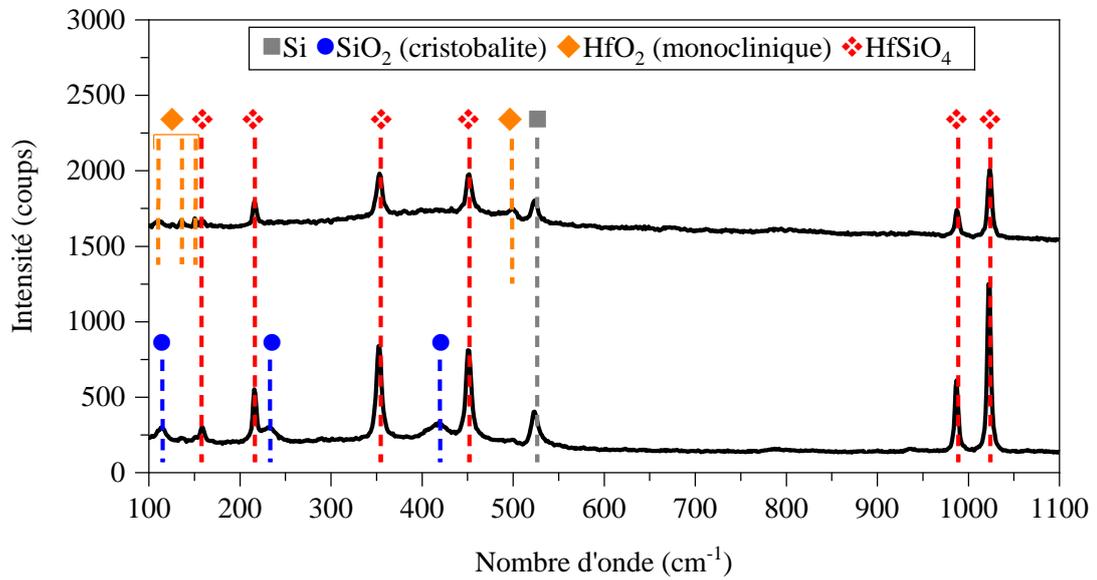
Figure III.15 : Diffractogramme en incidence rasante ($\theta = 0,6^\circ$, $\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) de la surface du système SHB5-NR au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) Zone 2θ comprise entre 18° et 32° ; (b) Détail de la zone 2θ comprise entre 23° et 28° .

Des analyses par spectroscopie Raman ont été menées afin de mieux comprendre la structure locale de la couche d'oxyde dans les échantillons SHB5-NR (Figure III.16). Au sein de la zone 1, la couche d'oxyde est sous forme de cristobalite α . L'oxyde d'hafnium et le silicate d'hafnium étant présents en faible proportion, leurs pics n'apparaissent pas sur le spectre. Au sein de la zone 2, il n'a pas été possible de conclure sur la structure cristalline ou amorphe de la couche d'oxyde, les pics de cristobalite étant détectés ou non en fonction des zones analysées. L'oxyde d'hafnium et le silicate d'hafnium sont identifiés dans cette zone. Dans la zone 3, la couche d'oxyde est composée d'après le spectre Raman de silicate d'hafnium et d'oxyde d'hafnium résiduel. Aucun pic de cristobalite n'a pu être détecté dans cette zone, ce qui suggère l'absence de silice, consommée par la réaction de formation du silicate d'hafnium ou par volatilisation, ou la présence de silice sous forme amorphe. Les observations MEB ayant révélé que la couche d'oxyde poreuse pouvait être ou non recouverte par une « nappe » riche en silice, au vu de la résolution du microscope utilisé pour la spectroscopie Raman, il est difficile de savoir si les zones analysées présentaient ou non cette nappe et donc de conclure sur sa structure cristalline.

(a) SHB5-NR, zone 1



(b) SHB5-NR, zone 2



(c) SHB5-NR, zone 3

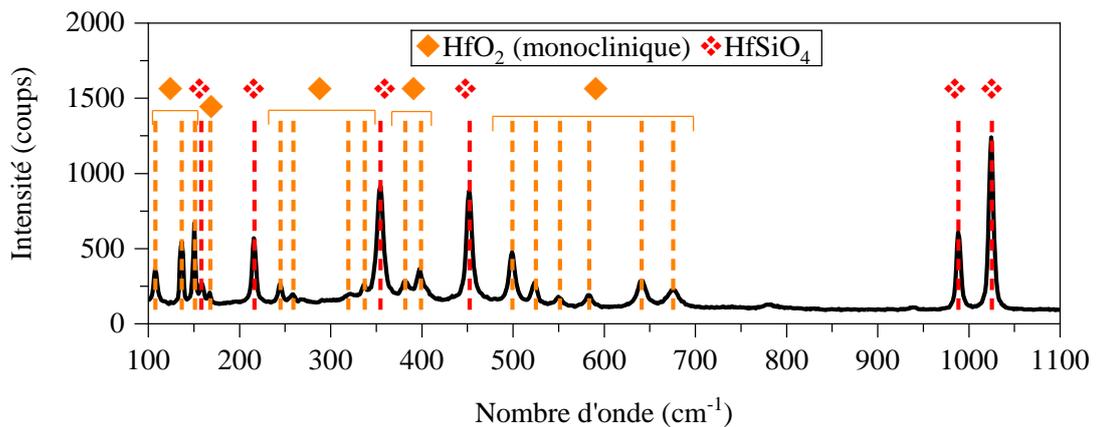


Figure III.16 : Spectres Raman de la surface du système SHB5-NR après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) Zone 1 ; (b) Zone 2 ; (c) Zone 3.

2.2.2.2. En coupe

La microstructure en coupe des couches d'oxyde des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe I après 100 heures d'oxydation est présentée en Figure III.17. La silice formée est dense et fissurée, mais reste adhérente à la sous-couche. Les fissures traversent la couche d'oxyde sur toute son épaisseur, puis se ramifient lorsqu'elles atteignent la sous-couche. Dans le cas des échantillons SHB1-NR et SHB5-NR des grains blancs de diborure d'hafnium oxydé sont visibles en surface et au sein de la silice. La finesse des grains ne permet pas d'identifier par EDS leur nature (HfO_2 ou HfSiO_4).

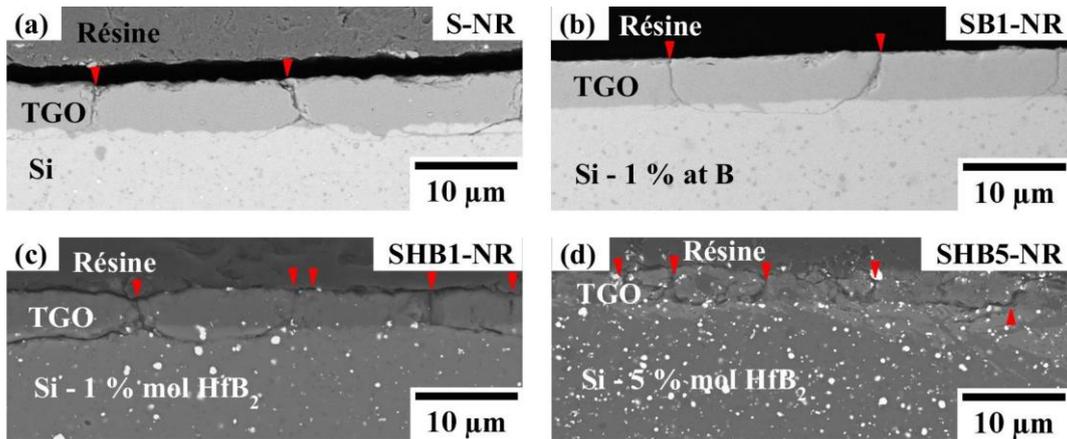


Figure III.17 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe I après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) S-NR ; (b) SB1-NR ; (c) SHB1-NR ; (d) SHB5-NR. Les flèches rouges désignent les fissures traversantes.

Localement, pour les échantillons SHB5-NR, dans les zones où des agglomérats de diborure d'hafnium sont présents, la formation de silicate d'hafnium (phase gris clair) est observée dès les premiers temps d'oxydation en périphérie des particules d'oxyde d'hafnium. Des structures composées d'un cœur en HfO_2 et d'une coquille en HfSiO_4 sont ainsi distinguées en Figure III.18. Des protubérances riches en silice contenant de telles particules sont observées en surface de ces zones à forte teneur en diborure d'hafnium. Ces protubérances témoignent des effets d'une teneur en bore plus élevée ($> 5 \%$ molaire) sur la formation de la TGO. La cinétique d'oxydation est accélérée du fait de la présence de bore. La présence d'oxyde d'hafnium au sein de la TGO confirme qu'il y a eu la formation d'oxyde de bore selon la réaction d'oxydation du diborure d'hafnium :



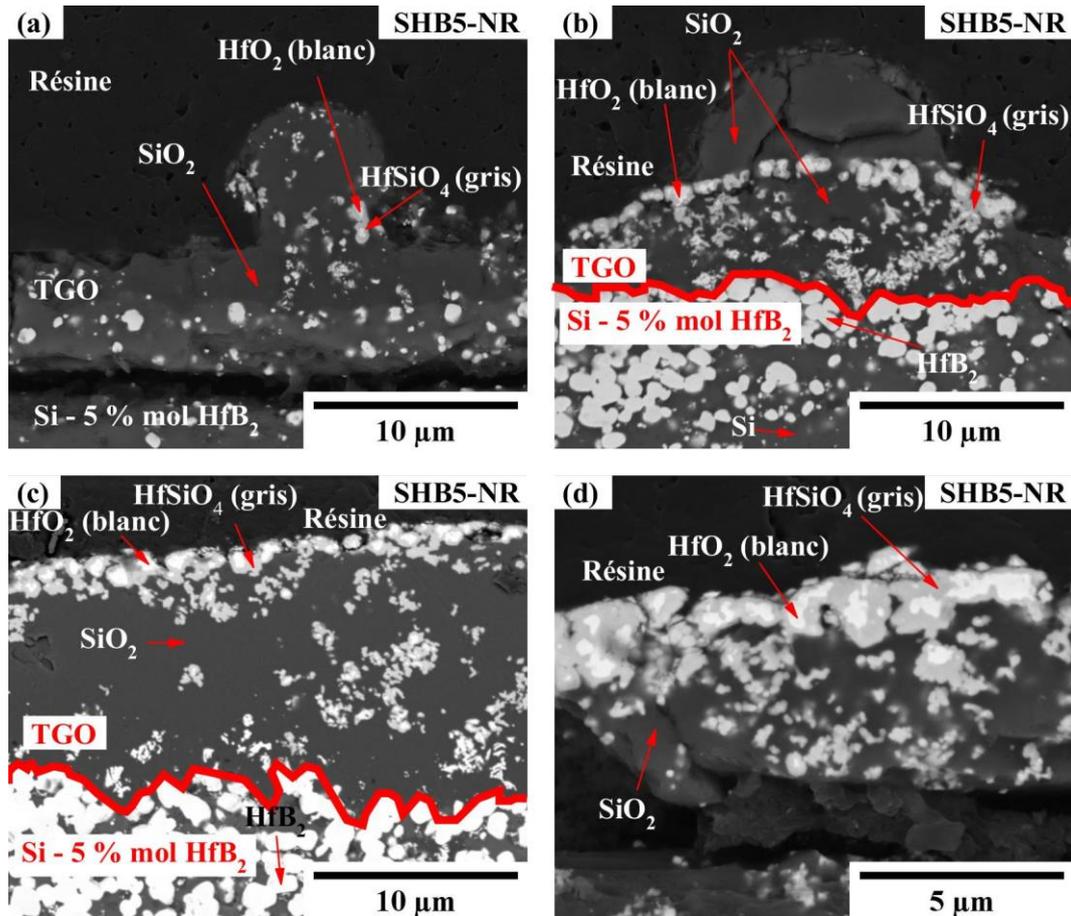
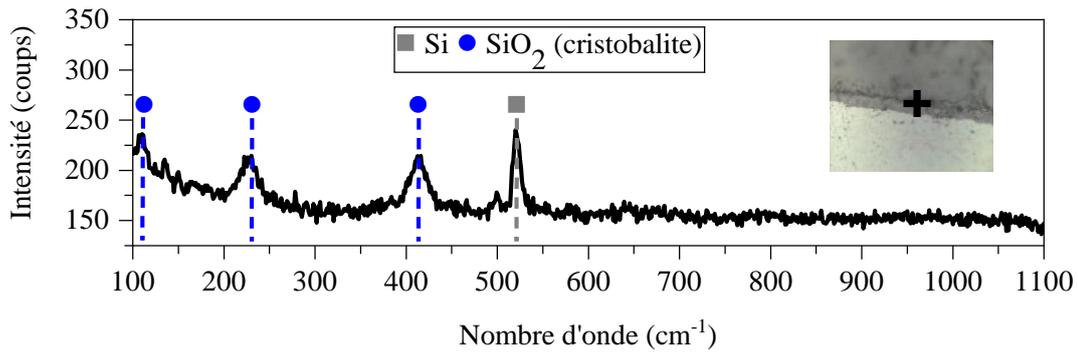


Figure III.18 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de différentes zones présentant des protubérances de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche SHB5-NR après 30 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Les analyses EDS n'ont pas permis de détecter la présence de bore au sein des TGO des systèmes SB1-NR, SHB1-NR et SHB5-NR. La non détection peut être due à une teneur en bore inférieure au seuil de détection du détecteur EDS ou à une volatilisation de l'oxyde de bore au cours de l'essai d'oxydation sous air humide. Des analyses Raman locales de la TGO des systèmes SHB5-NR ont été menées (Figure III.19). Les pics de la cristobalite étant détectés par analyse Raman sur toute l'épaisseur de la TGO pour l'ensemble des systèmes contenant du bore (SB1-NR, SHB1-NR, et SHB5-NR), et au sein de certaines protubérances, il semblerait que la couche d'oxyde ne soit pas constituée d'un matériau vitreux (borosilicate) et que l'oxyde de bore se soit volatilisé.

Comme pour les échantillons non revêtus, l'évolution du pas de fissuration au cours du temps d'oxydation a été analysée en Figure III.20. Les fissures étant majoritairement traversantes, les conclusions sont similaires aux précédentes observations des fissures en surface des couches d'oxyde. Le pas de fissuration augmente lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. Les éléments d'ajouts ne semblent globalement pas avoir d'effet sur la fissuration de la couche d'oxyde. En effet, en tenant compte des écarts types des mesures et des différences d'épaisseurs entre les systèmes, les pas de fissuration sont similaires.

(a) SHB5-NR, zone sans agglomérats de HfB_2



(b) SHB5-NR, zone avec agglomérats de HfB_2

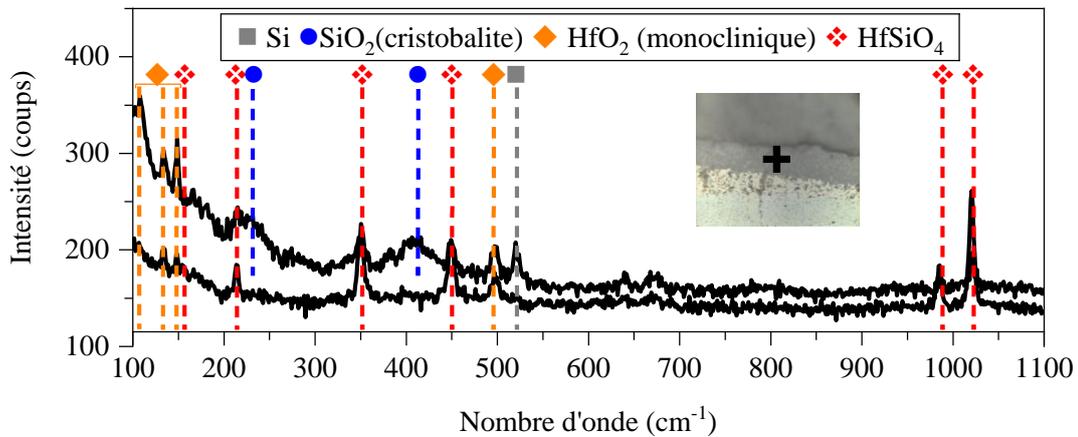


Figure III.19 : Spectres Raman en coupe du système SHB5-NR après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) zone sans agglomérats de HfB_2 ; (b) zone avec agglomérats de HfB_2 .

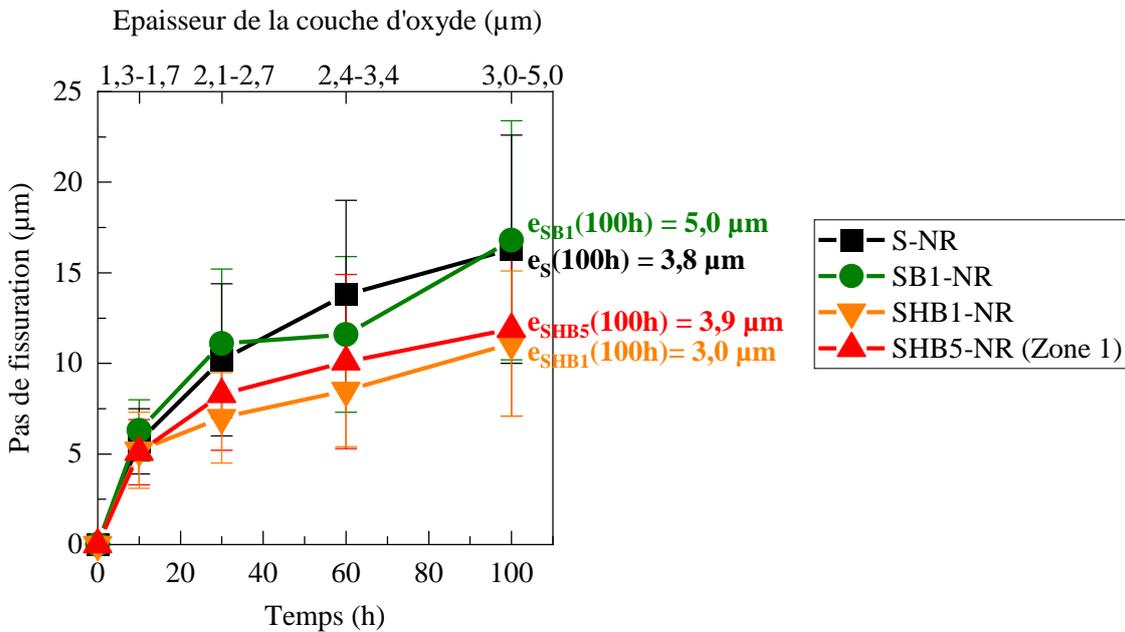


Figure III.20 : Pas de fissuration en coupe de la couche d'oxyde des systèmes non revêtus du groupe I en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

2.3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus

2.3.1. Cinétique d'oxydation

La volatilisation de la couche d'oxyde étant limitée en présence d'un revêtement, un comportement en oxydation sous air humide des systèmes revêtus du groupe I similaire au comportement en oxydation sèche, c'est-à-dire parabolique pourrait être attendu. Toutefois, l'analyse de l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée expérimentalement sur le côté le plus oxydé des échantillons (Figure III.21) révèle un comportement linéaire en oxydation pour l'ensemble des systèmes revêtus du groupe I. Un comportement semblable a été observé dans la littérature sur des systèmes silicium revêtus par des disilicates d'yttrium ou d'ytterbium [Richards et al., 2016 ; Arnal, 2017]. La cinétique d'oxydation n'est pas limitée par la diffusion des espèces oxydantes au sein de la couche d'oxyde, mais par la diffusion des espèces oxydantes au sein du revêtement d'épaisseur fixée.

Le revêtement en disilicate d'yttrium limitant la diffusion des espèces oxydantes, les épaisseurs des couches d'oxyde des systèmes revêtus du groupe I sont faibles ($\approx 1 \mu\text{m}$ après 100 heures) par rapport aux échantillons non revêtus (≈ 3 à $5 \mu\text{m}$ après 100 heures). Du fait de ces cinétiques d'oxydation ralenties, les différences de cinétique entre les systèmes revêtus du groupe I sont moins marquées que celles des systèmes non revêtus du groupe I.

Les valeurs des constantes linéaires des différents systèmes sont comprises entre 5 et 12 nm/h (voir Tableau III.5). L'ajout de bore semble accélérer la cinétique d'oxydation du silicium. Cette accélération est plus marquée pour l'ajout de l'élément bore seul (facteur 2,2) que pour l'ajout de bore par le biais du composé HfB_2 (facteur 1,7 pour SHB5-R et 1,9 pour SHB1-R, soit une faible dépendance de la cinétique d'oxydation avec le pourcentage en bore introduit via le diborure d'hafnium).

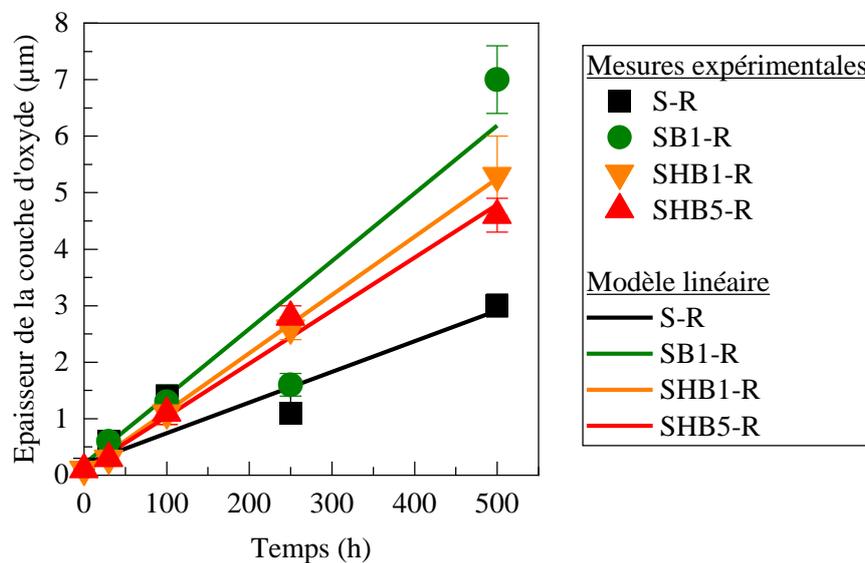


Figure III.21 : Épaisseur de la couche d'oxyde mesurée (point) et calculée selon un modèle linéaire (droite) des systèmes de sous-couche revêtus du groupe I en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Système	Identifiant	k_L (nm.h ⁻¹)
Si/DSY	S-R	(5,4 ± 0,7)
Si – 1 % at B/DSY	SB1-R	(12,6 ± 0,2)
Si – 1 % mol HfB ₂ /DSY	SHB1-R	(10,3 ± 0,1)
Si – 5 % mol HfB ₂ /DSY	SHB5-R	(9,4 ± 0,4)

Tableau III.5 : Constantes linéaires des systèmes de sous-couche revêtus du groupe I au cours d'une oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa air/50 kPa H₂O, $v_{gaz} = 30$ cm/s en zone chaude).

2.3.2. Microstructure après oxydation

Les interfaces sous-couche/DSY des systèmes du groupe I après 500 heures d'oxydation sont présentées en Figure III.22. La TGO formée dans chacun des systèmes est majoritairement composée d'un oxyde riche en silice. Elle est adhérente à la sous-couche et au DSY sauf pour le système SHB5-R où un début de décohésion à l'interface TGO/EBC est observé après 500 heures. Comme pour les échantillons non revêtus, des particules HfB₂ oxydées sont visibles au sein des couches d'oxyde des échantillons SHB1-R et SHB5-R. Ces particules sont de taille trop réduite et en teneur trop faible pour être analysées par EDS dans la TGO formée en surface des zones de la sous-couche ne présentant pas d'agglomérats de HfB₂. En surface des zones du système SHB5-R présentant des agglomérats de HfB₂, la croissance de la TGO est accélérée du fait de la présence de bore (Figure III.23). Un liseré de particules HfSiO₄ contenant quelques résidus de HfO₂ est présent en surface de la TGO. Un oxyde riche en silice est observé en dessous et au-dessus de ce liseré. Cet oxyde semble s'infiltrer au sein du revêtement en disilicate d'yttrium mais ne provoque pas de dommages : aucune réaction de l'oxyde avec le DSY ni de dégradation de l'adhérence n'est observée dans ces zones.

Des fissures traversant l'épaisseur de la TGO ont été observées au sein des systèmes S-R, SHB1-R et SHB5-R. Ces fissures étant irrégulières et difficilement mesurables pour les faibles épaisseurs de couche d'oxyde, seuls les pas de fissuration après 500 heures sont présentés en Tableau III.6. Les pas de fissuration sont globalement similaires et de l'ordre de 4 à 6 μm. Les différences observées sont liées aux différences de cinétique d'oxydation des systèmes. Le pas de fissuration (p) est d'autant plus grand que l'épaisseur de la TGO (e) est élevée (comme $e_{Si} < e_{SHB5} < e_{SHB1}$, $p_{Si} < p_{SHB5} < p_{SHB1}$). Au-dessus des zones présentant des agglomérats de diborure d'hafnium, aucune fissure n'est visible dans la TGO (Figure III.23).

Système	S-R	SHB1-R	SHB5-R
Pas de fissuration (μm)	4,4 ± 1,8	6,7 ± 2,4	6,0 ± 2,8
Épaisseur d'oxyde (μm)	3,0 ± 0,2	5,3 ± 0,7	4,6 ± 0,3

Tableau III.6 : Comparaison du pas de fissuration des systèmes S-R, SHB1-R et SHB5-R après 500 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 30$ cm/s en zone chaude).

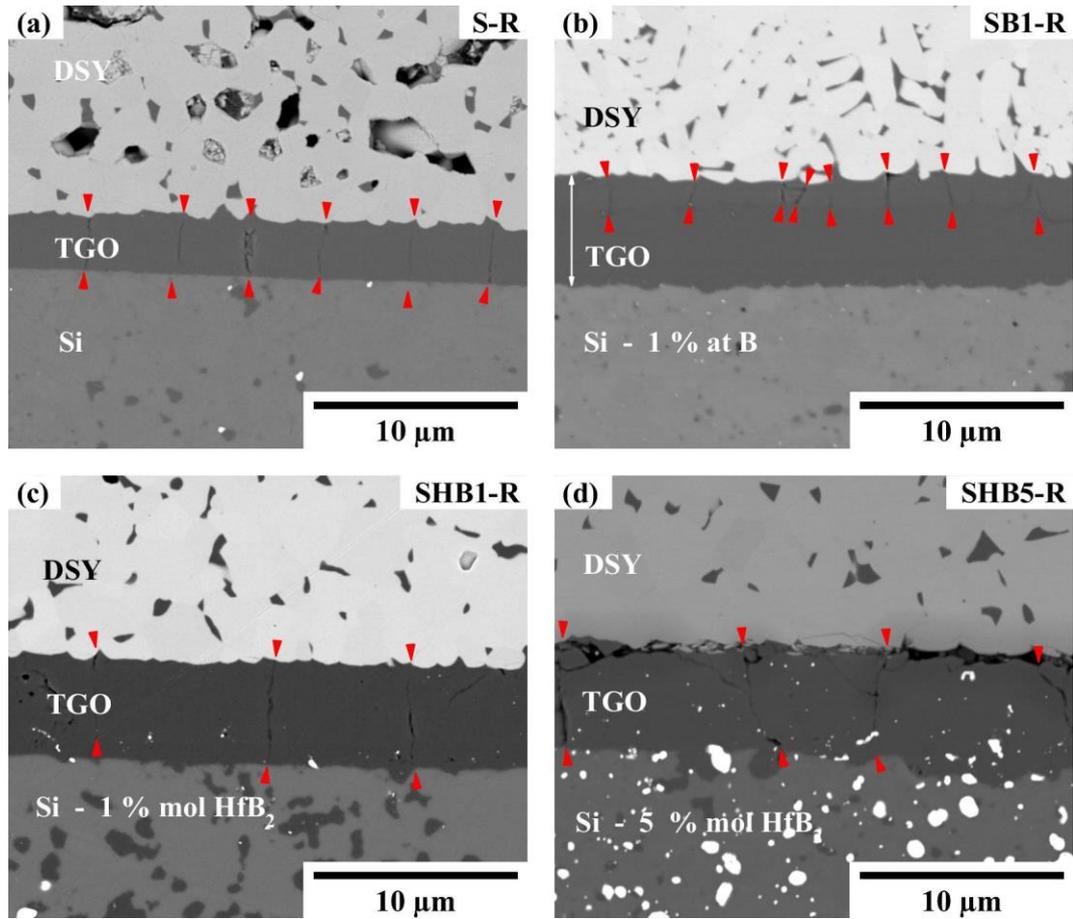


Figure III.22 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface sous-couche/DSY des systèmes de sous-couche revêtus du groupe I après 500 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) S-R ; (b) SB1-R ; (c) SHB1-R ; (d) SHB5-R. Les flèches rouges indiquent la position des fissures traversantes.

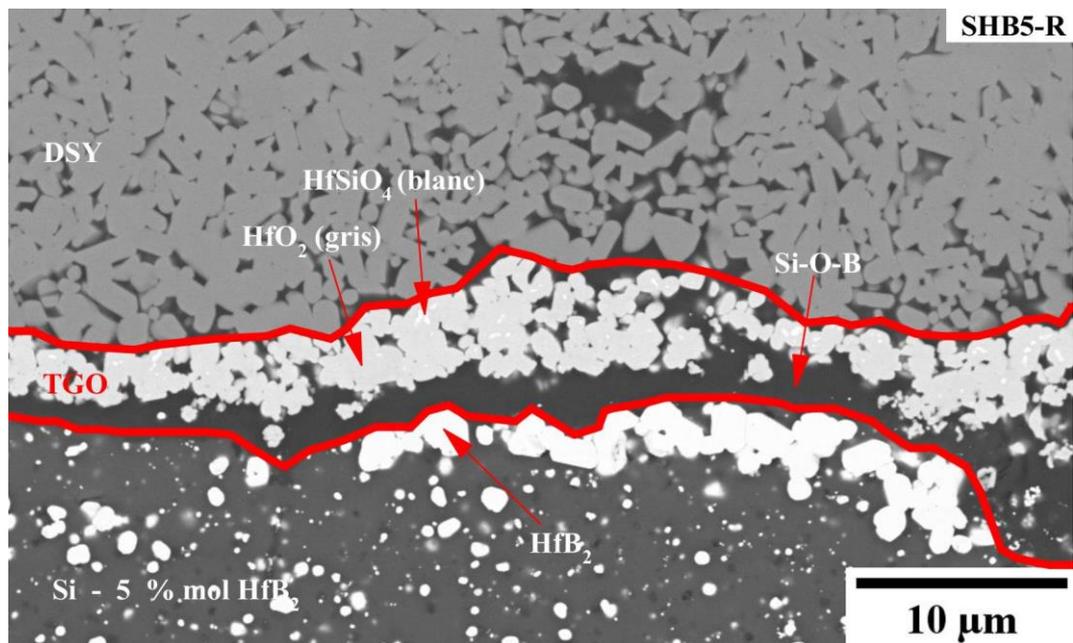


Figure III.23 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface TGO/DSY d'un système de sous-couche SHB5-R après 250 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Au sein du système SB1-R, trois états de fissuration ont été observés au cours de l'oxydation (Figure III.24). La TGO est soit fissurée sur toute son épaisseur, soit fissurée dans sa partie supérieure et non fissurée dans sa partie inférieure (les zones non fissurées apparaissant plus sombres), soit non fissurée sur toute son épaisseur. Dans les zones fissurées, une alternance de zones sombres et de zones plus claires semble témoigner d'une cicatrisation des fissures au cours de l'oxydation. Après 30 heures, comme pour les échantillons des autres systèmes, aucune fissure n'est observée dans la TGO du système SB1-R du fait de la fine épaisseur formée. Après 100 et 250 heures, la TGO est majoritairement fissurée sur toute son épaisseur, mais des zones non fissurées sur toute l'épaisseur ou uniquement en bas de la TGO sont visibles. Après 500 heures, la TGO observée est non fissurée seulement dans sa partie supérieure (voir Figure III.22 c).

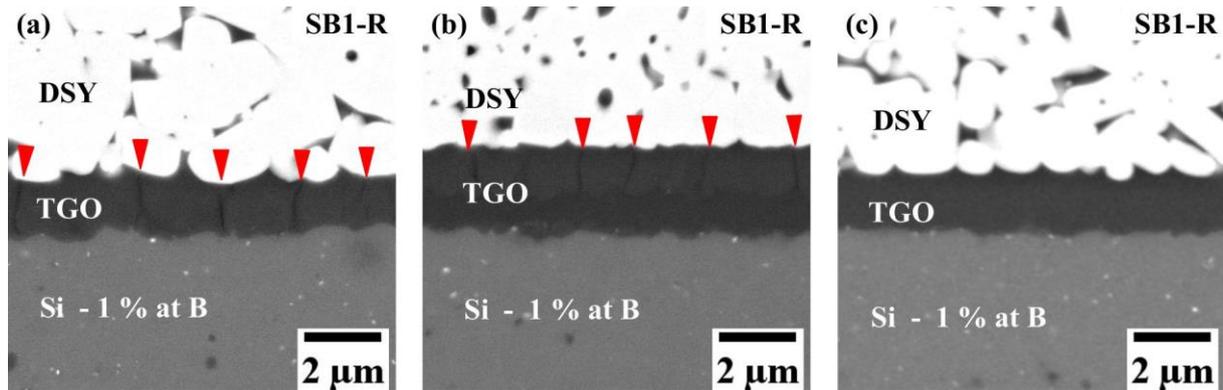
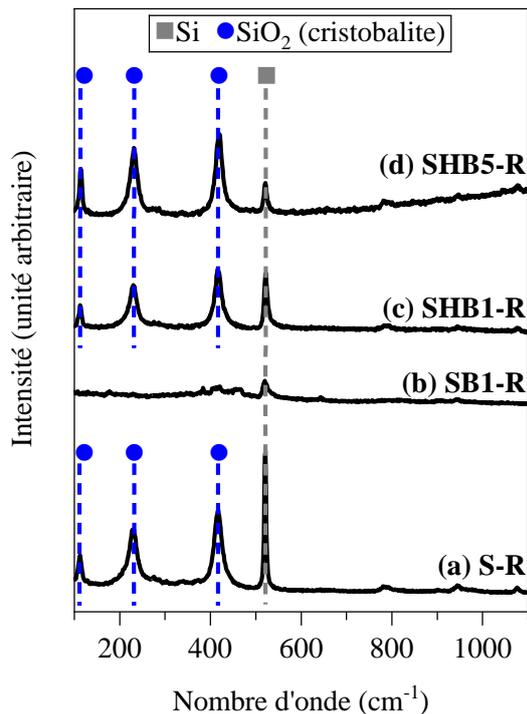


Figure III.24 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés des différents états de fissuration de la TGO des systèmes de sous-couche SB1-R après 250 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) TGO fissurée sur toute l'épaisseur majoritairement observée ; (b) TGO fissurée en surface et non fissurée en bas localement observée ; (c) TGO non fissurée sur toute son épaisseur localement observée.

La cristallinité des couches d'oxyde a été analysée par spectroscopie Raman. Après 500 heures, la TGO est cristallisée sous forme de cristobalite pour tous les systèmes sauf SB1-R (Figure III.25). Aucun pic n'étant détecté, la TGO du système SB1-R est amorphe. Dans la TGO formée en surface des zones des systèmes SHB1-R et SHB5-R présentant des agglomérats de HfB_2 , la silice est cristallisée sous forme de cristobalite. La présence des produits d'oxydation du diborure d'hafnium n'a donc pas permis de former une TGO amorphe. Le composé HfSiO_4 est détecté au sein de la TGO du système à la plus forte teneur en HfB_2 alors que HfO_2 est détecté au sein du système à la plus faible teneur en HfB_2 . Après 250 heures, la silice dans la TGO est cristallisée sous forme de cristobalite pour tous les systèmes. La différence entre la structure amorphe à 500 heures et celle cristallisée à 250 heures dans le système SB1-R permet de comprendre la présence ou non de fissures au sein de la TGO. Lorsqu'elle est cristallisée sous forme de cristobalite, la TGO fissure au cours du refroidissement du fait de la relaxation des contraintes liées à la transformation de phase de la cristobalite β en α . Dans les zones amorphes, la TGO ne fissure pas au refroidissement puisqu'elle ne subit pas de transformation de phase générant des contraintes. Une teneur comparable de bore en substitution dans le silicium ($0,24 \pm 0,01 \%$ atomique) ayant été mesurée dans les systèmes SB1-R après 250 et 500 heures d'oxydation par analyse de la déformation du pic Raman du silicium, la présence de zones amorphes et fissurées au sein de la TGO témoigne d'une variation de la teneur en oxyde de bore de la couche d'oxyde. Il semble que, même sous l'EBC, le bore puisse se volatiliser en surface de la TGO puisqu'une cristallisation de la couche d'oxyde traduisant un appauvrissement en oxyde de bore et un enrichissement en silice est observée. Aux temps plus courts, les oxydes formés étant fins, le spectre du disilicate d'yttrium se superpose à celui de la cristobalite et rend l'analyse de la cristallinité de la silice par spectroscopie Raman impossible.

(a) Zones sans agglomérats



(b) Zones avec agglomérats (SHB1 et 5-NR)

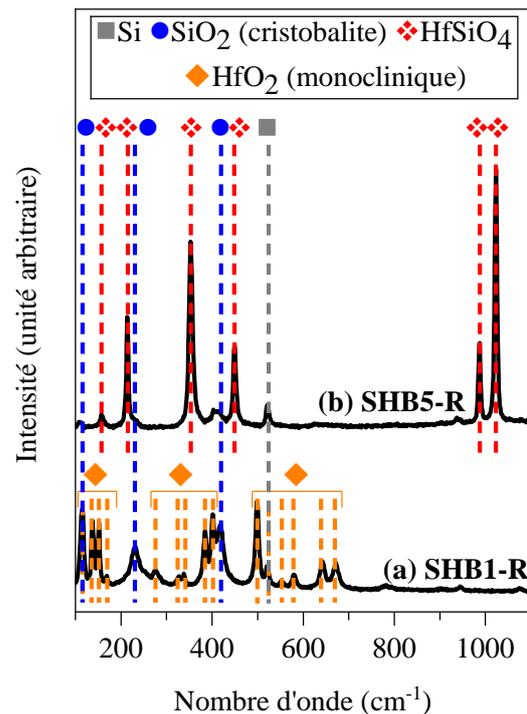


Figure III.25 : Spectres Raman de la TGO des systèmes de sous-couche revêtus du groupe I après 500 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) Zones sans agglomérats : (a) S-R, (b) SB1-R, (c) SHB1-R, (d) SHB5-R ; (b) Zone avec agglomérats : (a) SHB1-R, (b) SHB5-R.

2.4. Analyse de l'influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du silicium

2.4.1. Silicium avant dopage

Les essais d'oxydation d'une durée de 100 heures sous air en présence de vapeur d'eau ont révélé pour le silicium non revêtu un comportement en oxydation paralinéaire. Une silice protectrice se forme et se volatilise simultanément. Il est à noter que si un comportement paralinéaire a été mis en évidence au cours de cette thèse pour une durée d'oxydation de 100 heures, un comportement globalement linéaire a été observé par Arnal [Arnal, 2017] dans des conditions d'oxydation similaires pour une durée plus longue d'oxydation (600 heures).

En présence d'un revêtement, la cinétique d'oxydation du silicium revêtu est linéaire. Ce type de comportement témoigne d'une vitesse de croissance de la TGO contrôlée par la diffusion des espèces oxydantes à travers le revêtement. Il est rencontré dans les systèmes possédant une perméabilité faible aux espèces oxydantes du fait d'une microstructure à taux de porosité réduit [Richards et al., 2016 ; Arnal, 2017].

La couche d'oxyde formée en présence et en l'absence d'un revêtement est constituée de silice cristallisée sous forme de cristobalite β à la température d'essai (1300°C). Au cours du refroidissement, la cristobalite β se transforme en cristobalite α . Cette transformation de phase, accompagnée d'une contraction volumique de 4 – 5 % provoque la formation de fissures verticales traversantes au sein de la couche d'oxyde (Figure III.26).

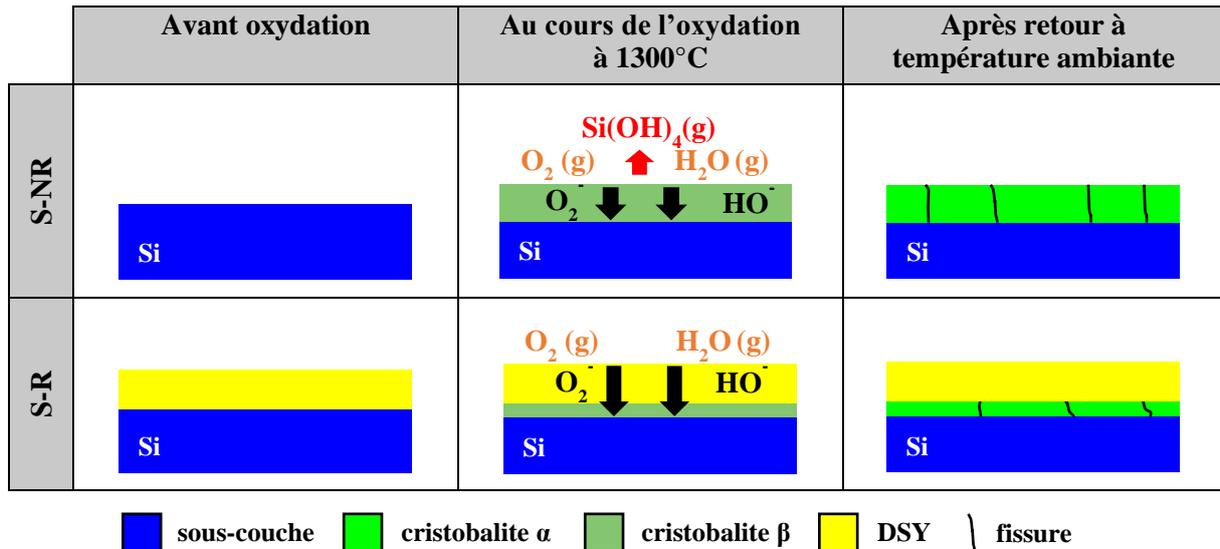


Figure III.26 : Illustration schématique de l'oxydation du système S non revêtu et revêtu au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

2.4.2. Influence d'un dopage en bore

Le dopage du silicium au bore (à une teneur de 1 % at) accélère la cinétique d'oxydation humide du silicium non revêtu. La constante parabolique est supérieure d'un facteur 1,1 par rapport à celle du silicium non revêtu. Cette accélération de la cinétique d'oxydation était attendue, conformément aux travaux de Deal et son équipe [Deal, Sklar, 1965]. Cette accélération s'explique par une diffusion de l'élément d'ajout au sein de la couche d'oxyde, qui diminue la viscosité de la TGO et la rend moins protectrice vis-à-vis des espèces oxydantes. En présence d'un revêtement, le bore accélère d'un facteur 2,2 la cinétique d'oxydation du silicium revêtu. Comme dans le cas des échantillons non revêtus, cette modification s'explique par une perte de protection de la couche d'oxyde suite à la modification de son réseau par diffusion du bore. Le revêtement limitant la volatilisation de l'oxyde de bore, la quantité de bore présente dans la couche d'oxyde est supérieure à celle des échantillons non revêtus et l'accélération est plus marquée.

L'ajout de bore à une teneur de 1 % molaire au silicium n'empêche pas totalement la cristallisation de la TGO des échantillons non revêtus. Cette absence d'effet est due à l'influence de l'atmosphère riche en vapeur d'eau sur la cristallisation de la TGO et à une diminution de la teneur en B_2O_3 par volatilisation (Figure III.27). En présence d'un revêtement en disilicate d'yttrium, la TGO formée est amorphe, mais une cristallisation se produit. La zone cristallisée représente la majorité de la couche d'oxyde après 250 heures d'oxydation et uniquement la partie supérieure de la couche d'oxyde après 500 heures. L'épaisseur de la zone cristallisée est de l'ordre de 1 μm après 500 heures, soit de 14 % de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde. La présence de zones cristallisées peut s'expliquer par une teneur en bore au sein de la TGO trop faible pour former une couche d'oxyde amorphe. Cette cristallisation en surface a déjà été identifiée dans la littérature pour les borosilicates formés après oxydation des matériaux Si-B-C [Garitte, 2007]. Elle est liée à un appauvrissement en B_2O_3 et un enrichissement en SiO_2 de la surface du borosilicate du fait de la volatilisation du B_2O_3 au contact de l'atmosphère riche en vapeur d'eau. La composition de la surface de la couche d'oxyde se rapproche de celle de la silice. La formation de cette couche est à la fois bénéfique et néfaste. Elle présente l'avantage de limiter la diffusion de l'oxygène au sein du borosilicate et de le protéger contre la volatilisation du B_2O_3 . Elle présente l'inconvénient de devenir un point de faiblesse du système puisque cette couche est cristallisée et fissure au refroidissement (Figure III.27).

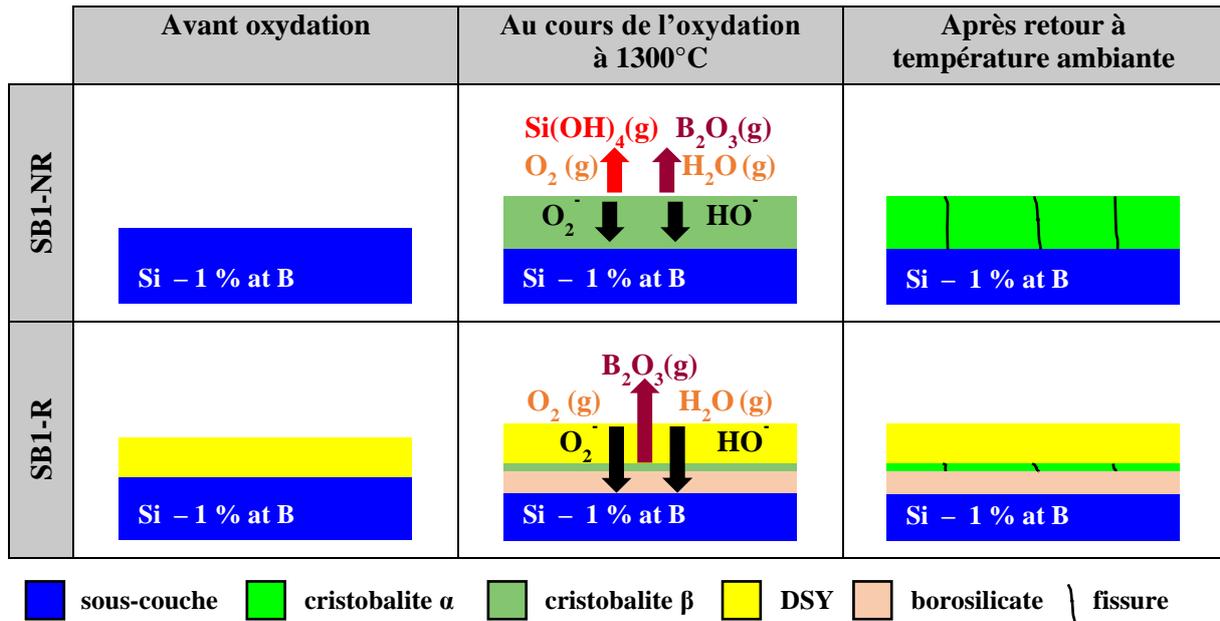


Figure III.27 : Illustration schématique de l'oxydation du système SB1 non revêtu et revêtu au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Afin de comprendre l'influence de la teneur en bore sur la cinétique d'oxydation et sur la structure cristalline de la TGO, des systèmes revêtus à plus forte teneur en bore (SB2-R : 2 % atomique de bore et SB4-R : 4 % atomique de bore) ont été testés dans les mêmes conditions que les échantillons à 1 % atomique de bore. La teneur en bore des échantillons étant largement supérieure à la limite de solubilité du bore dans le silicium, des précipités sont visibles dans les systèmes SB2-R et SB4-R avant et après oxydation (cf. Figure III.28). Deux types de précipités ont été identifiés par analyse EDS : SiB_6 (14 ± 1 % atomique de silicium, 86 ± 1 % atomique de bore) et SiB_3 (25 ± 1 % atomique de silicium, 75 ± 1 % atomique de bore). La teneur en bore en substitution dans le silicium mesurée dans les systèmes SB2-R et SB4-R avant et après oxydation par analyse de la déformation du pic Raman du silicium est semblable et homogène ($0,19 \pm 0,01$ % atomique).

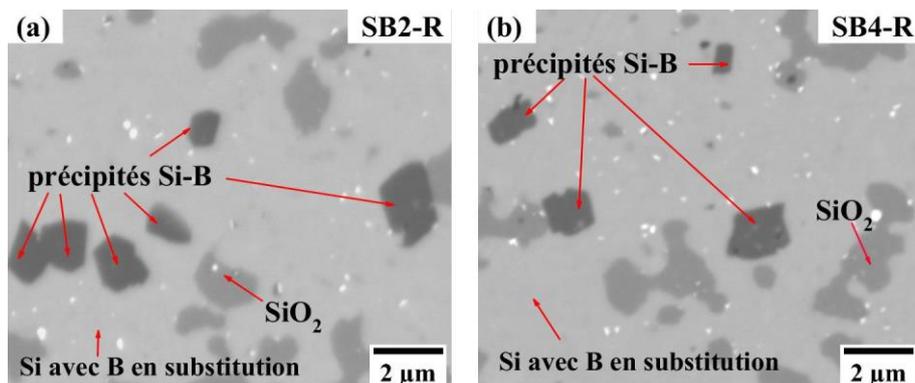


Figure III.28 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés des systèmes de sous-couche SB2-R et SB4-R après 500 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SB2-R ; (b) SB4-R.

Les cinétiques d'oxydation des systèmes revêtus à plus forte teneur en bore sont présentées en Figure III.29 et comparées à celles des systèmes S-R et SB1-R. Elles sont linéaires et accélérées par rapport aux systèmes S-R et SB1-R. Les épaisseurs de la couche d'oxyde des systèmes SB2-R et SB4-R entre 30 et 500 h d'oxydation sont comparables. Au-delà de 2 % atomique en bore, l'augmentation de la teneur en bore n'accélère pas significativement la cinétique d'oxydation. Les constantes linéaires des différents systèmes ont été déterminées en Tableau III.7. Il existe un facteur 1,4 entre la constante linéaire d'oxydation du système SB1-R et celle des systèmes SB2-R et SB4-R. Les constantes linéaires du système SB2-R et SB4-R sont comparables ($17,3 \pm 0,1$ nm/h).

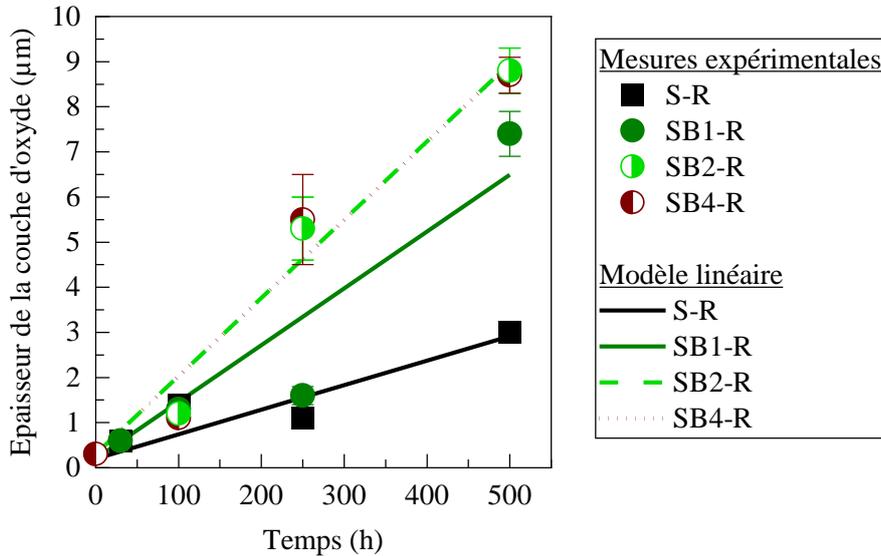


Figure III.29 : Epaisseur de la couche d'oxyde calculée (courbe) et mesurée (symbole) des systèmes de sous-couche revêtus S-R, SB1-R, SB2-R, SB4-R en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , $50\text{ kPa air}/50\text{ kPa H}_2\text{O}$, $v_{\text{gaz}} = 30\text{ cm/s}$ en zone chaude).

Système	Identifiant	k_L (nm.h ⁻¹)
Si/DSY	S-R	($5,4 \pm 0,7$)
Si – 1 % at B/DSY	SB1-R	($12,6 \pm 0,2$)
Si – 2 % at B/DSY	SB2-R	($17,3 \pm 0,1$)
Si – 4 % at B/DSY	SB4-R	($17,3 \pm 0,1$)

Tableau III.7 : Constantes linéaires des systèmes Si-B au cours d'une oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , $50\text{ kPa air}/50\text{ kPa H}_2\text{O}$, $v_{\text{gaz}} = 30\text{ cm/s}$ en zone chaude).

Les morphologies des TGO formées après 100, 250 et 500 heures pour les trois compositions avec ajout de bore sont comparées en Figure III.30. Pour tous les systèmes, la partie inférieure de la TGO est non fissurée et la partie supérieure de la TGO est fissurée. Des analyses Raman ont confirmé les observations précédemment menées sur le système SB1-R. La partie fissurée des oxydes est cristallisée sous forme de cristobalite et la partie non fissurée est amorphe. L'épaisseur de la partie fissurée cristallisée en surface de la TGO est constante au cours du temps d'oxydation. Elle est en moyenne de $1,1 \pm 0,2\ \mu\text{m}$ pour le système SB1-R et de $0,8 \pm 0,4\ \mu\text{m}$ pour les systèmes SB2-R et SB4-R. Ces observations confirment l'hypothèse d'une cristallisation de surface de la TGO suite à son appauvrissement en oxyde de bore par volatilisation en présence de vapeur d'eau. Une teneur en bore plus importante ($> 1\%$ atomique) au sein de la sous-couche silicium permet de limiter l'épaisseur de la couche cristallisée puisque la teneur en oxyde de bore est initialement plus importante au sein du borosilicate formé. Au-delà de 2 % atomique, l'augmentation de la teneur en bore ne modifie pas l'épaisseur de la couche cristallisée.

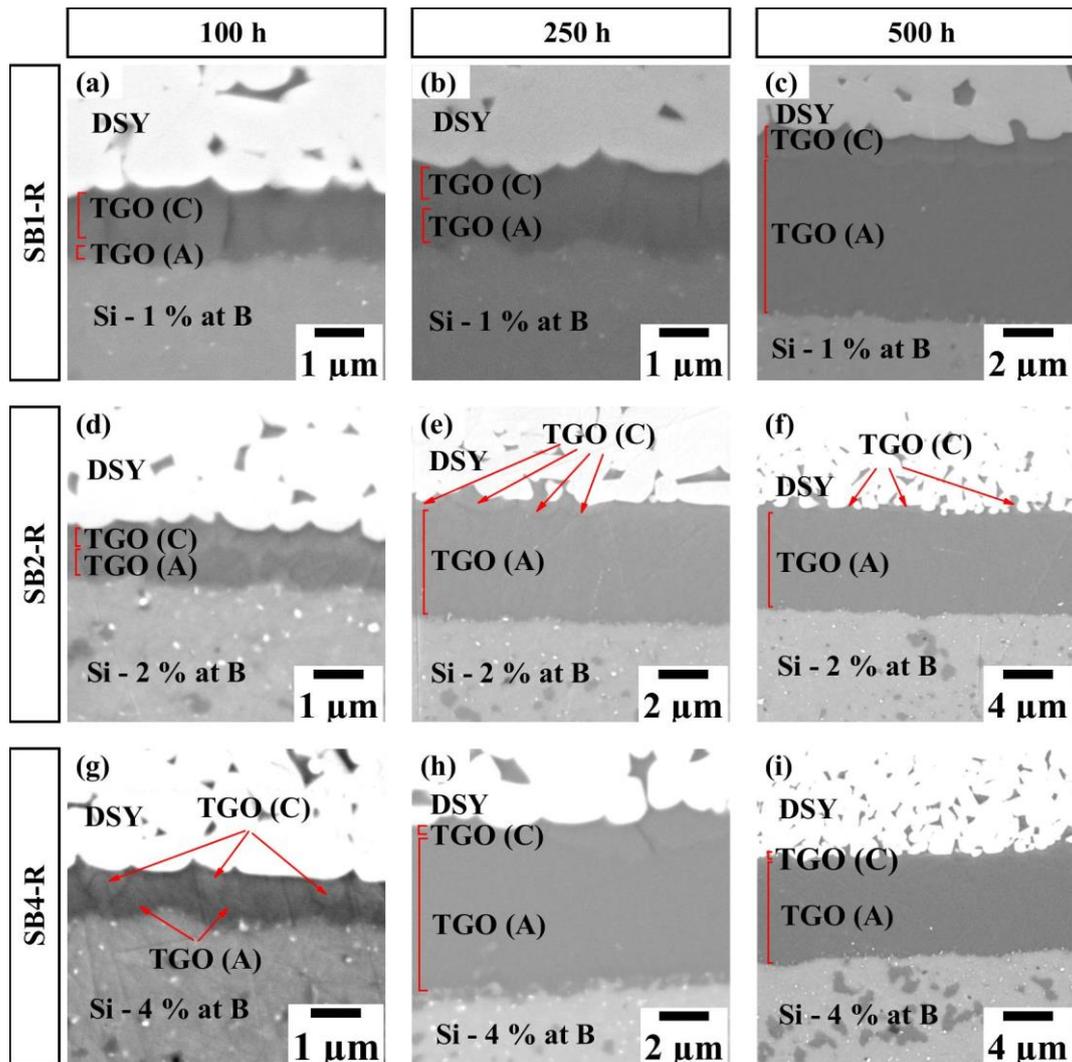


Figure III.30 : Vue en coupe au MEB en électrons secondaires des systèmes de sous-couche avec ajout de bore après 100, 250 et 500 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 30$ cm/s en zone chaude) (a) à (c) SB1-R ; (d) à (f) SB2-R ; (g) à (i) SB4-R.

Au bilan, l'ajout de bore à la sous-couche silicium permet d'amorphiser la TGO en formant un borosilicate. Néanmoins, un borosilicate étant moins protecteur que la silice, l'ajout de bore accélère la cinétique d'oxydation de la sous-couche. Le borosilicate est soumis même en présence du revêtement en disilicate d'yttrium au phénomène de volatilisation en présence de vapeur d'eau. La partie supérieure de la TGO s'appauvrit en oxyde de bore et cristallise. La zone cristallisée étant enrichie en silice, une fois établie, elle protège le borosilicate sous-jacent contre la volatilisation du B_2O_3 . L'épaisseur de la zone cristallisée n'évolue donc pas au cours du temps d'oxydation. La teneur en bore de la sous-couche doit être suffisamment élevée pour assurer une teneur en B_2O_3 importante au sein de la TGO et limiter l'épaisseur de la couche supérieure cristallisée suite à la volatilisation de l'oxyde de bore. L'épaisseur de la couche cristallisée étant réduite d'environ un tiers entre 1 et 2 % atomique de bore et n'étant pas réduite davantage avec une teneur supérieure (4 % atomique), un compromis semble être une teneur en bore de 2 % atomique.

2.4.3. Influence d'un dopage en diborure d'hafnium

Lorsque le bore est introduit sous la forme de diborure d'hafnium (teneur < 5 % molaire), aucune accélération de la cinétique d'oxydation humide du silicium non revêtu n'est globalement observée. Au contraire, la cinétique d'oxydation semble diminuer d'un facteur 0,5 pour la plus faible teneur

(1 % molaire HfB_2) et d'un facteur 0,9 pour la plus forte teneur (5 % molaire HfB_2). L'absence d'accélération s'explique par la faible teneur en ajout et la dispersion des particules HfB_2 au sein du matériau. L'oxyde de bore ne se forme que très localement dans la TGO suite à l'oxydation de ces particules et peut se volatiliser. La TGO n'est donc que faiblement modifiée. Dans les zones où des agglomérats de HfB_2 sont visibles, la teneur en bore étant plus importante, le bore accélère la cinétique d'oxydation de la TGO. Des épaisseurs d'oxyde supérieures sont observées dans ces zones.

En présence d'un revêtement, une cinétique d'oxydation supérieure pour la plus forte teneur (5 % molaire) aurait été attendue par rapport à la plus faible teneur (1 % molaire). Une cinétique d'oxydation inférieure (facteur 1,7 par rapport au silicium pour la forte teneur contre un facteur 1,9 par rapport au silicium pour la faible teneur) est toutefois mesurée expérimentalement. Ces différences pourraient s'expliquer par une variabilité de l'épaisseur du revêtement et/ou de la teneur en ajout au sein des échantillons. L'épaisseur ayant été mesurée sur un seul échantillon pour chaque temps d'oxydation, un test de la reproductibilité des résultats serait nécessaire pour statuer sur la différence de comportement entre ces deux teneurs.

L'ajout de diborure d'hafnium à une teneur de 1 ou 5 % molaire au silicium n'a pas d'influence globale sur la structure cristalline de la couche d'oxyde formée en présence et en l'absence de revêtement. Les couches d'oxyde des échantillons revêtus ou non revêtus sont majoritairement constituées de silice cristallisée sous forme de cristobalite α et fissurée. L'oxyde de bore libéré localement par l'oxydation des particules HfB_2 ne permet pas d'amorphiser l'ensemble de la TGO. La présence des particules HfB_2 oxydées au sein de la TGO n'accroît pas la fissuration. Les particules HfB_2 peuvent avoir réagi partiellement avec la silice pour former le composé HfSiO_4 . Similairement aux travaux de l'équipe de Wang [Wang et al., 2018], des terminaisons et des déviations de fissures par les particules $\text{Hf}(\text{Si})\text{-O}$ (Figure III.10 c) ont été observées. Toutefois, la proportion et la taille des particules $\text{Hf}(\text{Si})\text{-O}$ ne permet pas de limiter significativement la fissuration de la TGO car la TGO est majoritairement composée de silice (Figure III.31).

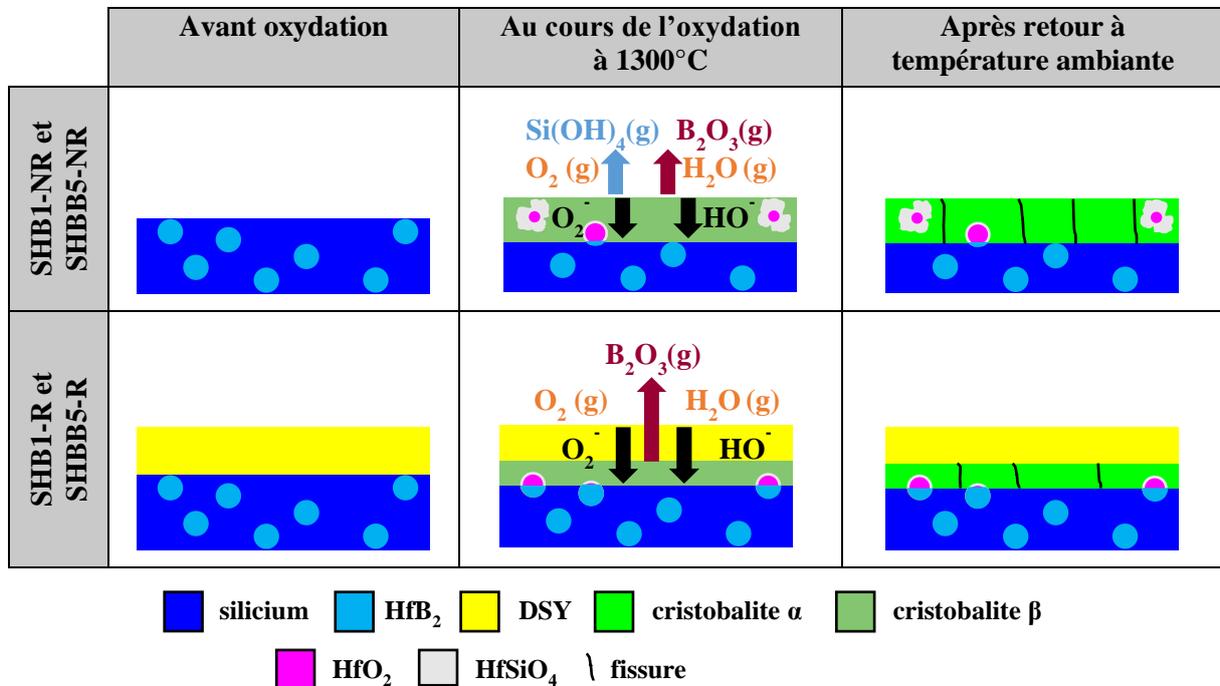


Figure III.31 : Illustration schématique de l'oxydation des systèmes SHB1 et SHB5 non revêtus et revêtus dans les zones sans agglomérats au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Localement au sein du système SHB5, au-dessus des zones présentant des agglomérats de HfB_2 , l'épaisseur de la couche d'oxyde formée est plus importante du fait de l'effet du bore sur la cinétique d'oxydation. Un liseré de particules Hf-Si-O de dimensions supérieures aux particules HfO_2 est visible en surface de la couche d'oxyde (Figure III.32). Ces particules sont composées d'un cœur en HfO_2 et d'une couche extérieure en HfSiO_4 . Cette microstructure est due à la transformation de la surface des particules HfO_2 en HfSiO_4 par réactivité avec la silice suite à la diffusion de la silice à travers l'oxyde d'hafnium. Du fait de la contraction volumique au cours de la réaction de SiO_2 avec HfO_2 pour former HfSiO_4 , ces particules forment un réseau discontinu et poreux, qui permet à la couche d'oxyde riche en silice, visqueuse à haute température, de s'infiltrer par capillarité entre les particules et de napper leur surface. La viscosité de la silice à 1300°C est de l'ordre de 10^{11} Po [Doremus, 2002], et est abaissée en présence d'oxyde de bore [Ehrt et al., 2009]. La viscosité de la couche d'oxyde formée au-dessus des zones riches en HfB_2 augmente donc vraisemblablement au cours de l'oxydation à mesure que la teneur en B_2O_3 diminue du fait de la volatilisation. Un oxyde riche en silice, formant une protubérance sphérique est présent ou non au-dessus du liseré en fonction des zones analysées des échantillons non revêtus. Au sein des échantillons revêtus, où la volatilisation de la silice est limitée, ce type de protubérance est également observé. L'oxyde riche en silice vient s'infiltrer au sein du revêtement, ce qui pourrait à terme dégrader l'interface TGO/DSY. La présence de bore au sein de la TGO n'a pas pu être confirmée dans ces zones : l'absence de fissuration semble indiquer la formation d'un borosilicate, mais les analyses Raman ont parfois identifié une silice cristallisée. Une analyse plus localisée dans ces zones présentant des agglomérats, par exemple par microscopie électronique à transmission serait nécessaire pour statuer sur la formation d'un borosilicate. Ces zones ne sont pas des points faibles du système SHB5, puisqu'aucune dégradation de l'état de fissuration de la TGO des échantillons revêtus et non revêtus n'est observée.

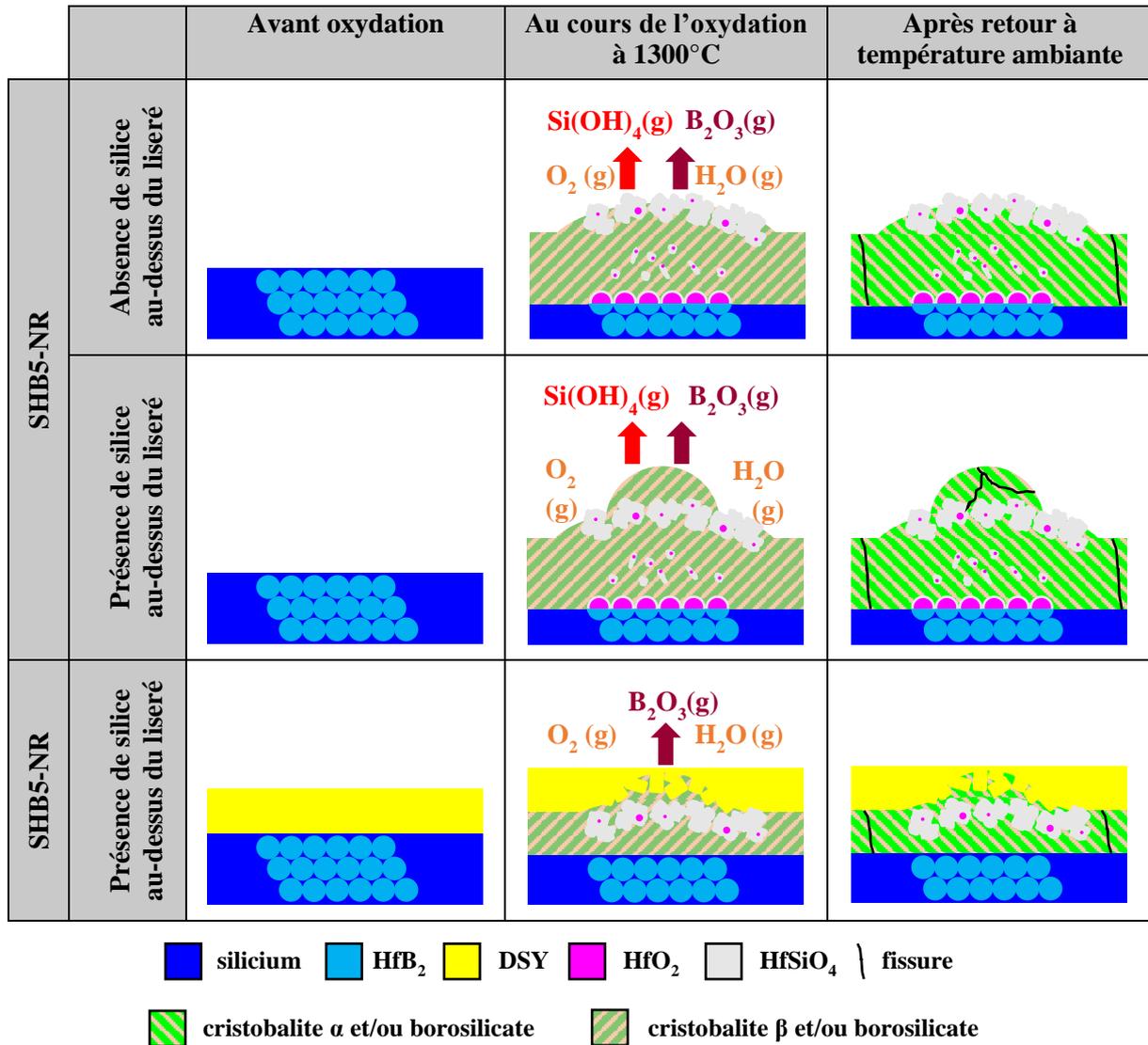


Figure III.32 : Illustration schématique de l'oxydation du système SHB5 non revêtu et revêtu dans les zones avec agglomérats au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

L'ajout de bore au silicium par le biais d'un composé en diborure d'hafnium (teneur < 5 % mol) ne permet donc pas de résoudre le problème de fissuration de la couche d'oxyde : la couche d'oxyde est majoritairement cristallisée sous forme de cristobalite et fissure au refroidissement.

3. Systèmes à base de silicium avec ajout oxyde (groupe II)

3.1. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles revêtus et non revêtus

Les observations en coupe par microscopie électronique à balayage des systèmes non revêtus du groupe II révèlent une répartition de l'ajout HfO_2 (en blanc) dans tout le volume de l'échantillon (Figure III.33). Des agglomérats de particules HfO_2 sont localement visibles. Le ratio R de la teneur atomique en silicium sur la teneur atomique en hafnium des échantillons (teneurs déterminées par analyse EDS) a été calculé (Tableau III.8). Comme pour les systèmes du groupe I, les teneurs atomiques étant qualitatives et mesurées localement, les pourcentages molaires en ajout déduits du ratio R sont en dessous des valeurs ciblées.

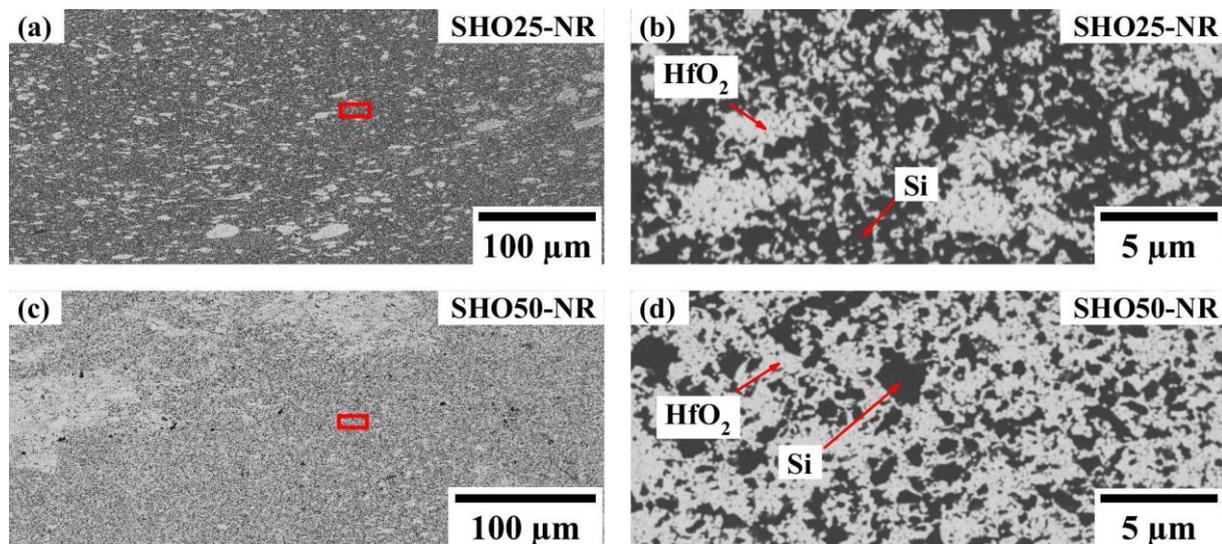


Figure III.33 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II avant oxydation (a) Vue à faible grossissement du système SHO25-NR, (b) Détail à plus fort grossissement de l'encadré en image a ; (c) Vue à faible grossissement du système SHO50-NR, (d) Détail à plus fort grossissement de l'encadré en image c.

Système	Identifiant	Zone	Ratio R $R = \frac{\% \text{ atomique Hf}}{\% \text{ atomique Si}}$	% molaire en ajout
Si – 25 % mol HfO_2	SHO25-NR	Globale	$5,9 \pm 0,4$	15 ± 1
Si – 50 % mol HfO_2	SHO50-NR	Globale	$2,0 \pm 0,1$	33 ± 1

Tableau III.8 : Détermination de la teneur molaire en ajout des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR à partir des analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sous une tension de 5 kV.

La teneur en ajout globale des systèmes déterminée par analyse semi-quantitative (voir Chapitre 2, partie 3.2) des diffractogrammes de la Figure III.34 est en revanche proche des valeurs cibles (Tableau III.9). L'oxyde d'hafnium, le seul constituant qui aurait potentiellement pu présenter une transformation de phase, est détecté sur les diffractogrammes des matériaux après frittage sous la même forme cristalline (monoclinique) que dans la poudre initiale car la température de frittage est inférieure à sa température de transformation de phase (1700°C).

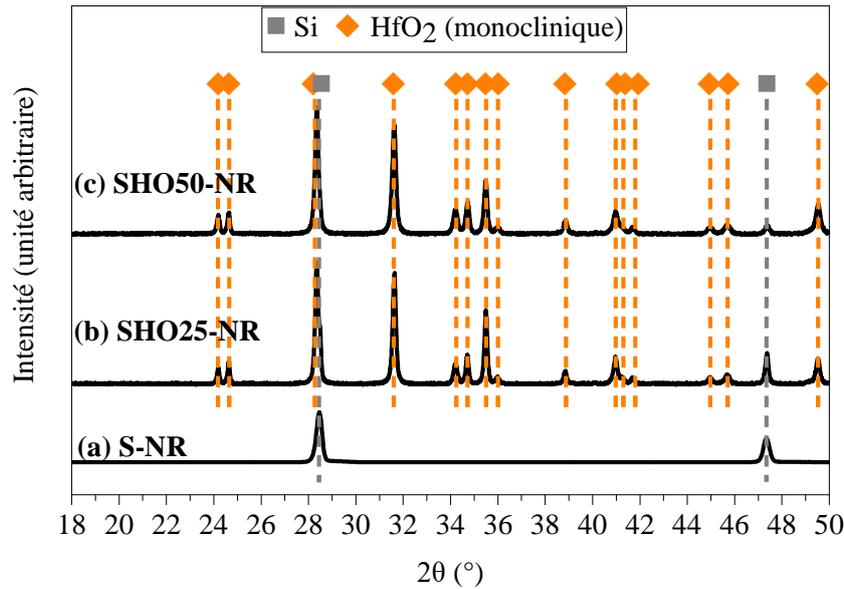


Figure III.34 : Diffractogrammes des matériaux de sous-couche du groupe II après élaboration et avant oxydation ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) (a) S-NR ; (b) SHO25-NR ; (c) SHO50-NR.

Système	Identifiant	% molaire en ajout
Si – 25 % mol HfO ₂	SHO25-NR	21 ± 1
Si – 50 % mol HfO ₂	SHO50-NR	52 ± 3

Tableau III.9 : Détermination de la teneur molaire en ajout des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR par analyse semi-quantitative des diffractogrammes de la Figure III.34.

Les matériaux revêtus ont également été observés par microscopie électronique à balayage après élaboration par frittage flash et traitement d'élimination du carbone (Figure III.35). L'épaisseur du revêtement en disilicate d'yttrium est comparable aux systèmes du groupe I ($740 \pm 90 \mu\text{m}$). Le revêtement est adhérent à la sous-couche. Une fine couche discontinue de silice de quelques centaines de nm se forme à l'interface TGO/revêtement. Les discontinuités sont dues à la présence de particules HfO₂ inertes vis-à-vis de l'oxydation.

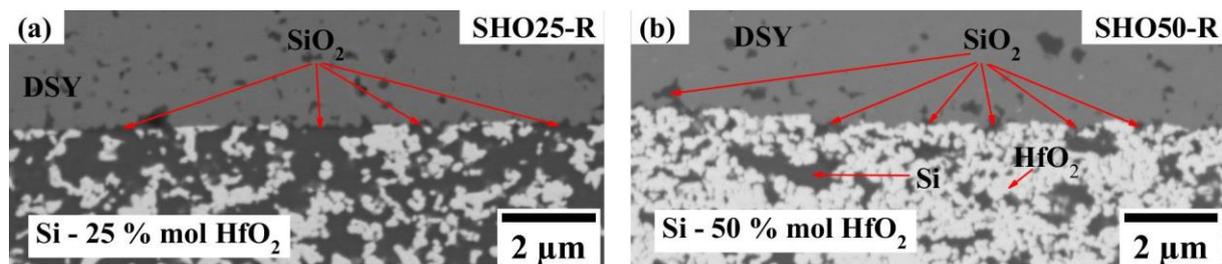


Figure III.35 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface sous-couche/DSY des systèmes revêtus du groupe II après élaboration par frittage flash et post-traitement d'élimination du carbone (a) SHO25-R ; (b) SHO50-R.

3.2. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus

3.2.1. Cinétique d'oxydation

L'évolution de la prise de masse des systèmes du groupe II (moyenne des différents échantillons, représentée par les triangles) est comparée à celle du silicium en Figure III.36. Comme pour le groupe I, les écarts types entre les prises de masse des différents échantillons sont donnés entre 10 et 60 heures. La reproductibilité à 100 heures n'a pas été testée. Les cinétiques de prise de masse de ces systèmes sont paralinéaires et supérieures à celle des systèmes du groupe I (Figure III.5). Après 100 heures, la prise de masse du système SHO25-NR est de 1,20 mg.cm⁻² (facteur 5 par rapport au Si) et celle du système SHO50-NR est de 2,0 mg.cm⁻² (facteur 8 par rapport au silicium). Les constantes paraboliques k_p présentées en Tableau III.10 sont déterminées à l'aide du modèle paralinéaire. Un facteur correctif f est appliqué à la valeur de la constante de volatilisation précédemment utilisée pour les systèmes du groupe I. Ce facteur f rend compte de la volatilisation plus faible de ces couches d'oxyde qui ne sont pas constituées uniquement de silice mais contiennent également de l'oxyde d'hafnium et du silicate d'hafnium. Il correspond au rapport surfacique de silice au sein de la couche d'oxyde avant la formation de HfSiO₄ ($f_s = 0,8$ pour SHO25-NR et 0,5 pour SHO50-NR).

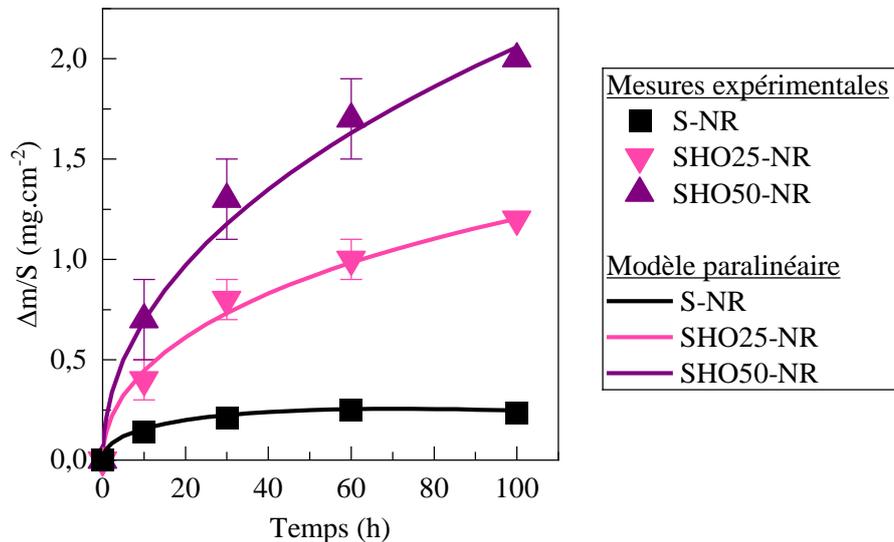


Figure III.36 : Variation de masse calculée selon un modèle paralinéaire (courbe) et mesurée (point) des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30$ cm/s en zone chaude).

Système	Identifiant	k_p (mg ² .cm ⁻⁴ .h ⁻¹)
Si – 25 % mol HfO ₂	SHO25-NR	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-2}$
Si – 50 % mol HfO ₂	SHO50-NR	$(5,2 \pm 0,5) \times 10^{-2}$

Tableau III.10 : Constantes paraboliques des systèmes de sous-couche du groupe II calculées à partir des prises de masse au cours d'une oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30$ cm/s en zone chaude) pour une constante de volatilisation $k_l = 4,6 \times 10^{-3}$ mg.cm⁻².h⁻¹ corrigée d'un facteur $f = 0,8$ pour SHO25 et 0,5 pour SHO50.

Les épaisseurs prévisionnelles de silice après volatilisation (courbes pointillées) sont calculées en Figure III.37 à l'aide des constantes paraboliques précédemment déterminées à partir des variations de masse. Des particules HfO_2 sont contenues dans la couche d'oxyde et doivent être considérées pour calculer l'épaisseur totale de la TGO ($\text{SiO}_2 + \text{HfO}_2$). Les épaisseurs de silice sont ajustées en prenant en compte l'augmentation d'épaisseur liée à la présence de HfO_2 au sein de la TGO ($\times 1/f_s$, lignes pleines). Ces valeurs ajustées sont comparées aux mesures expérimentales de l'épaisseur moyenne de la TGO sur les deux côtés des échantillons (symboles). La TGO formée expérimentalement est constituée de deux zones. La zone inférieure est constituée de silice et d'oxyde d'hafnium. La zone supérieure est constituée d'oxyde d'hafnium, de silicate d'hafnium et de silice résiduelle. La silice contenue dans la zone supérieure a majoritairement été consommée par réaction avec l'oxyde d'hafnium pour former le silicate d'hafnium ou par volatilisation. Elle peut être toujours présente en bas de la zone supérieure, notamment dans le système à plus forte teneur en silicium (SHO25-NR). L'épaisseur totale de la TGO est représentée par un triangle plein, et celle de la couche inférieure par un triangle vide.

Pour les deux teneurs en ajout, les épaisseurs de la zone inférieure de la couche d'oxyde sont plus faibles que les épaisseurs de $\text{SiO}_2 + \text{HfO}_2$ calculées. Même en considérant l'épaisseur totale de la TGO (zone inférieure + zone supérieure), les valeurs calculées restent largement supérieures aux valeurs mesurées expérimentalement. Cette différence est due à trois facteurs. Le premier est une oxydation partielle du matériau au-delà de la couche d'oxyde. Une zone partiellement oxydée ($\text{Si} + \text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$) est observée au-dessous de la couche d'oxyde constituée de SiO_2 , de HfO_2 et de HfSiO_4 . Le deuxième est la silice piégée au sein du silicate d'hafnium dans la zone supérieure (avec une contraction volumique estimée à 20 %). La contribution de ces deux facteurs n'est pas prise en compte dans le calcul de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Un troisième facteur s'ajoute pour la forte teneur en ajout : la formation en surface de la couche d'oxyde d'une structure poreuse qui permet la volatilisation en profondeur. En effet, si pour la teneur riche en silicium SHO25-NR, l'épaisseur de la couche d'oxyde où la silice s'est volatilisée (mesurée expérimentalement) est comparable aux valeurs prévisionnelles (calculées selon un modèle linéaire avec $k_1 = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ soit $0,02 \text{ }\mu\text{m/h}$ et ajustées pour prendre en compte la présence de HfO_2), elle est supérieure dans le cas de la forte teneur en ajout (voir Figure III.38).

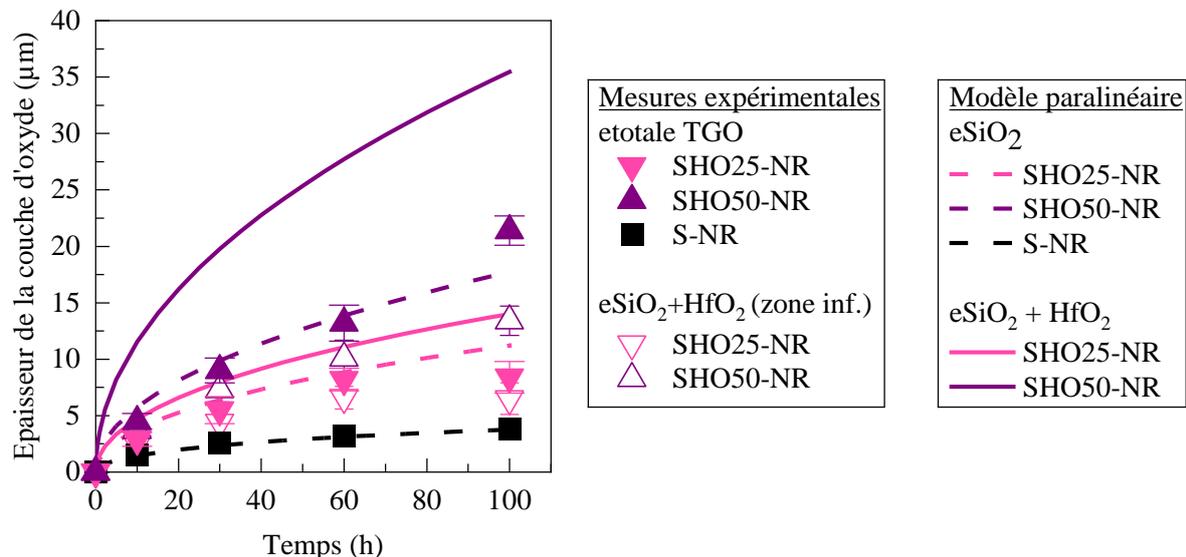


Figure III.37 : Epaisseur de la couche d'oxyde calculée selon un modèle paralinéaire (courbe) et mesurée (symbole) des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

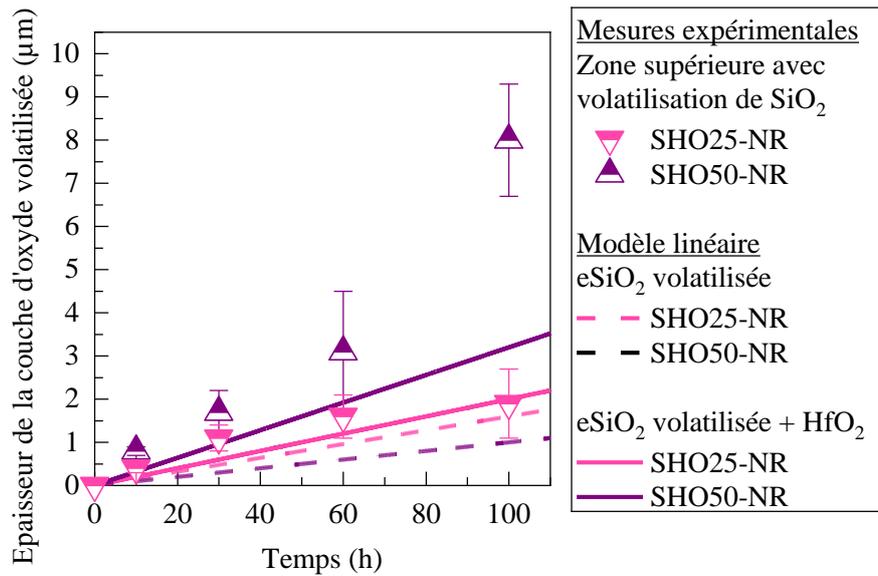


Figure III.38 : Epaisseur de la couche d'oxyde volatilisée mesurée expérimentalement (symboles) et prévisionnelle calculée selon un modèle linéaire avec $k_l = 0,02 \mu\text{m}/\text{h}$ (droite) des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Pour toutes ces raisons, la variation d'épaisseur totale de la TGO a été modélisée indépendamment des variations de masse expérimentales. La volatilisation des couches d'oxyde des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR n'étant que partielle (seule la silice se volatilise), elle n'a pas d'influence sur l'épaisseur globale de la TGO. Les cinétiques de formation de la TGO de ces systèmes peuvent être représentées sur 100 heures par un comportement parabolique (Figure III.39). La constante parabolique de formation de la TGO de ces systèmes est accélérée par rapport au silicium. Cette accélération est d'autant plus importante que la teneur en ajout est élevée (facteur 3,5 pour le système SHO25-NR et facteur 14 pour le système SHO50-NR).

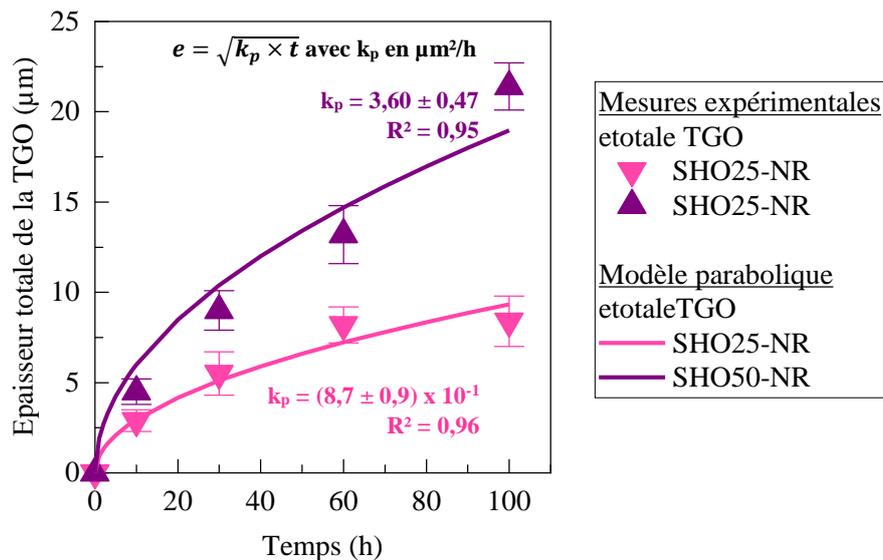


Figure III.39 : Epaisseur totale de la TGO calculée selon un modèle parabolique (courbe) et mesurée (point) des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

3.2.2. Microstructure après oxydation

3.2.2.1. En surface

La surface des sous-couches non revêtues du groupe II observée par microscopie optique en Figure III.40 est de couleur gris foncé avant oxydation. Elle est de couleur gris clair se rapprochant du blanc après oxydation. La couche d'oxyde formée reste adhérente tout au long de l'oxydation pour le système présentant la teneur la plus riche en silicium (SHO25-NR, 75 % molaire en Si), tandis qu'un écaillage est observé d'un côté de l'échantillon après 100 heures d'oxydation dans le cas du système présentant la teneur en silicium la plus faible (SHO50-NR, 50 % molaire en Si).

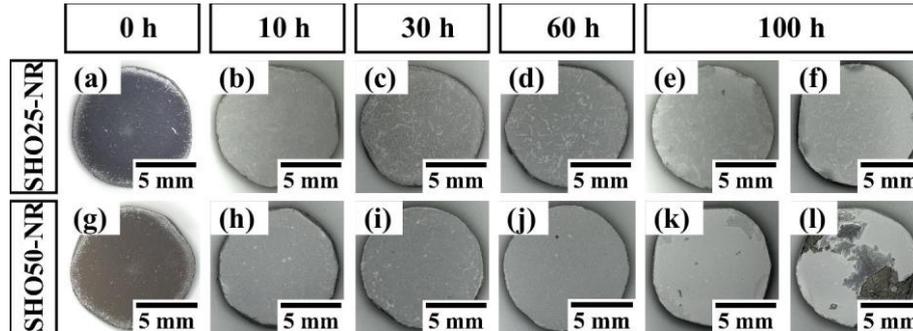


Figure III.40 : Vue par microscopie optique de la surface des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II au cours de leur oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30\text{ cm/s}$ en zone chaude).

Les observations par microscopie électronique à balayage des surfaces des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR après oxydation ont révélé la formation d'une structure poreuse homogène Hf-Si-O comparable aux zones 3 du système SHB5-NR oxydé (Figure III.41). Les échantillons SHO25-NR sont fissurés, alors que les échantillons SHO50-NR ne le sont pas. Les fissures sont irrégulières et ne recouvrent pas l'ensemble de l'échantillon. Un pas de fissuration de $104 \pm 45\ \mu\text{m}$ a été mesuré dans la zone présentée en Figure III.41 a (système SHO25-NR après 100 heures d'oxydation). L'évolution de la composition de surface et de la fraction surfacique occupée par les particules Hf-Si-O est détaillée en Tableau III.11. La fraction surfacique occupée par les particules Hf-Si-O des échantillons SHO50-NR est stable au cours du temps d'oxydation ($80 \pm 5\%$) tandis que celle des échantillons SHO25-NR augmente (de $62 \pm 5\%$ après 10 heures à $79 \pm 5\%$, une valeur comparable à celle des échantillons SHO50-NR après 100 heures). La composition de la surface du système SHO50-NR évolue au cours du temps d'oxydation, et se rapproche après 60 heures de la composition théorique du silicate d'hafnium. La composition du système SHO25-NR évolue peu au cours du temps d'oxydation, et reste riche en silicium. Ces analyses EDS à une profondeur d'un ordre de grandeur du micron semblent indiquer que l'extrême surface du système SHO50-NR est majoritairement constituée après 60 heures de silicate d'hafnium alors que celle du système SHO25-NR reste composée même après 100 heures d'un mélange de silice et de particules Hf-Si-O. La présence de silice était attendue pour le système SHO25-NR, puisque la composition excédentaire en silice ne permet pas une consommation totale de la silice par réactivité avec l'oxyde d'hafnium. L'absence de silice pour le système SHO50-NR confirme qu'avec une composition équimolaire de silice et d'oxyde d'hafnium, la silice peut être totalement consommée en surface de la couche d'oxyde (à l'échelle du micron) après 60 heures par réactivité avec l'oxyde d'hafnium ou par volatilisation en présence de vapeur d'eau.

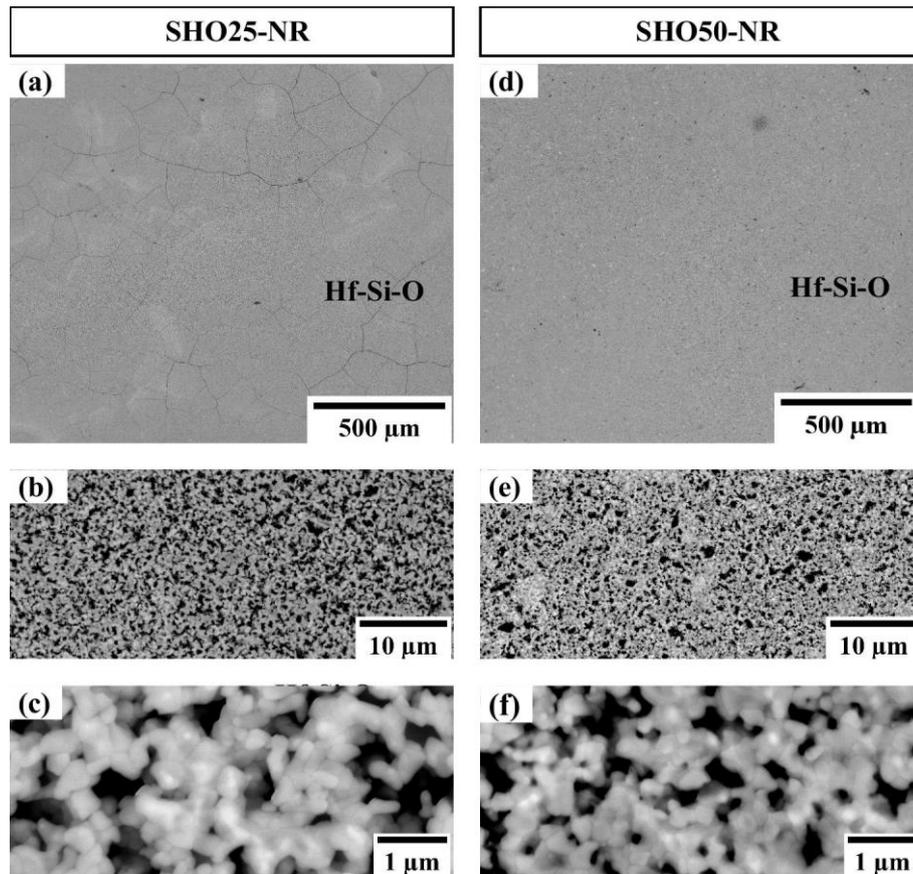


Figure III.41 : Vue au MEB en électrons rétrodiffusés de la surface des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa air/50 kPa H₂O, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) à (c) images à un grossissement progressif de SHO25-NR ; (d) à (f) images à un grossissement progressif de SHO50-NR.

Temps (h)	SHO25-NR				SHO50-NR			
	Composition (% atomique) (± 1)			Fraction surfactive de Hf-Si-O (± 5)	Composition (% atomique) (± 1)			Fraction surfactive de Hf-Si-O (± 5)
	Hf	Si	O		Hf	Si	O	
10	10	24	66	62	20	12	68	80
30	15	21	64	66	19	12	69	80
60	12	24	64	75	16	15	69	80
100	12	22	66	79	16	15	69	80

Tableau III.11 : Evolution de la composition et de la fraction surfacique occupée par les particules Hf-Si-O des échantillons SHO25-NR et SHO50-NR au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Afin d'analyser davantage en profondeur les systèmes du groupe II après oxydation (ordre de grandeur de la dizaine de μm), des analyses par diffraction des rayons X ont été menées (Figure III.42). Cette technique permet de suivre l'évolution de la réaction de formation du silicate d'hafnium au cours du temps d'oxydation et l'évolution de la consommation de la silice. Comme pour les systèmes SHB1-NR et SHB5-NR, le composé HfSiO_4 se forme dès le premier temps d'oxydation (10 heures) pour les deux systèmes. L'intensité des pics HfSiO_4 croît au cours du temps d'oxydation : la fraction de HfO_2 transformée en HfSiO_4 augmente au cours du temps d'oxydation dans les deux systèmes. L'oxyde d'hafnium est détecté sur les diffractogrammes des échantillons entre 10 et 100 heures d'oxydation pour les deux systèmes. La structure cristalline de la silice reste inchangée par rapport aux systèmes du groupe I : elle est sous forme de cristobalite α après refroidissement. Aucun pic de la tridymite ne peut être distingué, vraisemblablement du fait d'une faible intensité. Dans le cas des échantillons SHO50-NR, le silicium n'étant pas détecté par diffraction des rayons X, seule une partie de la TGO est analysée. Au sein de la partie de la TGO analysée, il est donc possible de conclure qu'une fraction de HfO_2 n'ayant pas réagi avec SiO_2 est toujours présente après 100 heures et que la silice est entièrement consommée à partir de 60 heures par réaction avec H_2O puis volatilisation ou par réaction avec HfO_2 . Dans le cas des échantillons SHO25-NR, le silicium étant détecté sur les diffractogrammes, toute l'épaisseur de la couche d'oxyde et une zone de la sous-couche en dessous de la couche d'oxyde sont analysées. L'oxyde d'hafnium détecté étant présent dans la couche d'oxyde et dans la sous-couche, la fraction résiduelle d'oxyde d'hafnium dans la couche d'oxyde ne peut pas être déterminée. Contrairement aux systèmes SHO50-NR, la présence de silice résiduelle au sein de la TGO est confirmée même après 100 h dans les systèmes SHO25-NR.

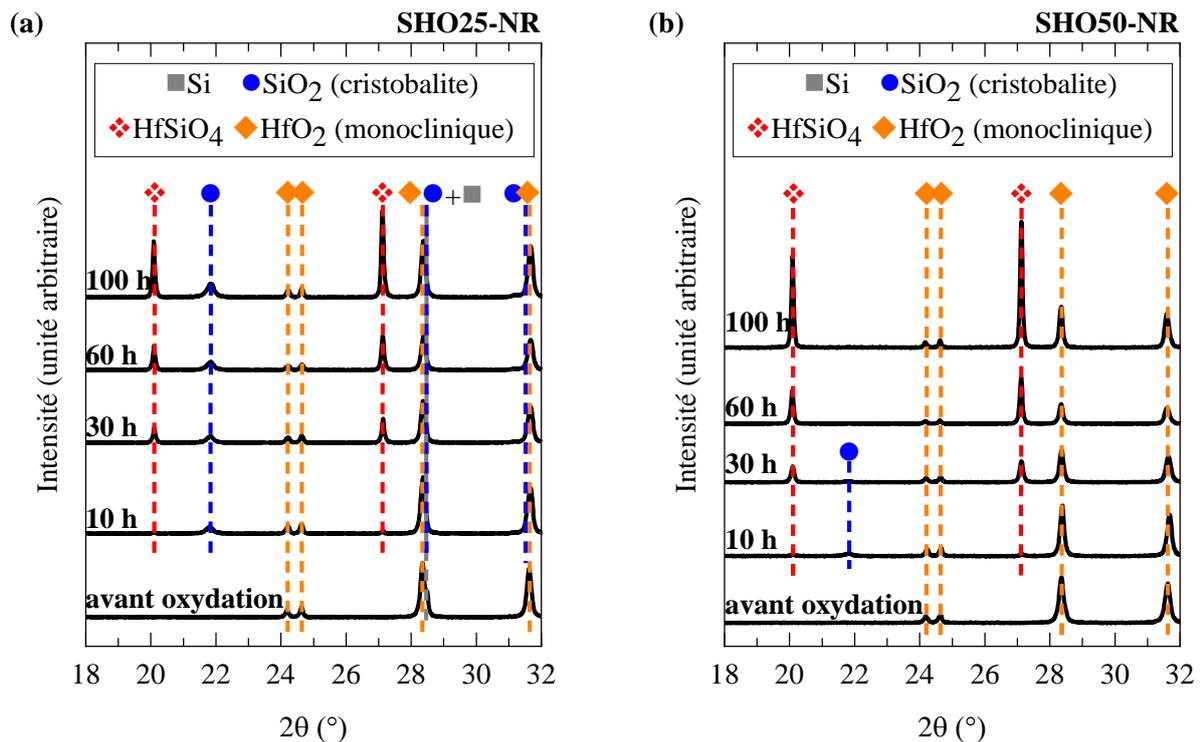


Figure III.42 : Diffractogrammes de la surface des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30\text{ cm/s}$ en zone chaude) ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54\text{ \AA}$) (a) SHO25-NR ; (b) SHO50-NR.

3.2.2.2. En coupe

Les observations en coupe par microscopie électronique à balayage des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II ont révélé après 100 heures la formation d'une couche d'oxyde dense et adhérente (Figure III.43). La formation du composé HfSiO_4 (phase en gris clair sur l'image MEB et phase blanche sur l'image après traitement et mise en couleur des différentes phases) n'est observée que dans la partie supérieure de la couche d'oxyde. Cette couche appelée couche C1 est composée de silicate d'hafnium, d'oxyde d'hafnium, de pores et de silice. La partie inférieure de la TGO (appelée couche C2) est composée de silice et d'oxyde d'hafnium. Une couche intermédiaire partiellement oxydée (appelée couche C3) est visible entre la couche d'oxyde et le matériau de sous-couche non oxydé. Cette zone intermédiaire témoigne du transport des espèces oxydantes à travers les particules d'oxyde d'hafnium, qui conduit à l'oxydation du silicium principalement autour de ces particules d'oxyde d'hafnium.

L'évolution de la morphologie de la couche d'oxyde des systèmes du groupe II a également été suivie par microscopie électronique à balayage au cours du temps d'oxydation. La formation des couches C1, C2 et C3 est observée dès le premier temps d'oxydation. La Figure III.44 présente des images en électrons rétrodiffusés des dix premiers microns (par rapport à la surface) de la couche d'oxyde des systèmes du groupe II en fonction du temps d'oxydation. Au sein de la couche C1, la formation du silicate d'hafnium est incomplète. Des résidus de HfO_2 (phase blanche) sont toujours visibles entre 10 et 100 heures pour les deux compositions. Une microstructure cœur-coquille (cœur en HfO_2 et coquille en HfSiO_4) comparable à celle observée dans les zones riches en HfB_2 du système SHB5-NR s'est formée.

Dans la majeure partie de la couche C1 des échantillons SHO50-NR, la silice n'est plus observée et a été remplacée par des pores. Seuls quelques résidus de silice sont visibles dans la partie inférieure de la couche C1. La présence d'oxyde d'hafnium résiduel confirme que la silice, initialement en rapport stœchiométrique par rapport au silicate d'hafnium, s'est partiellement volatilisée. Cette part volatilisée ainsi que la contraction volumique de 20 % au cours de la transformation de la silice et de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium doit être à l'origine de la porosité. Pour les échantillons SHO25-NR, seule la partie supérieure de la couche C1 (ordre de grandeur du micron) présente des pores à la place de la silice, la silice étant observée dans le reste de cette couche. La quantité en excès de silice formée par rapport à l'oxyde d'hafnium permet dans le cas de ce système une quasi-totale consommation de l'oxyde d'hafnium par formation de silicate d'hafnium, malgré la volatilisation partielle de la silice.

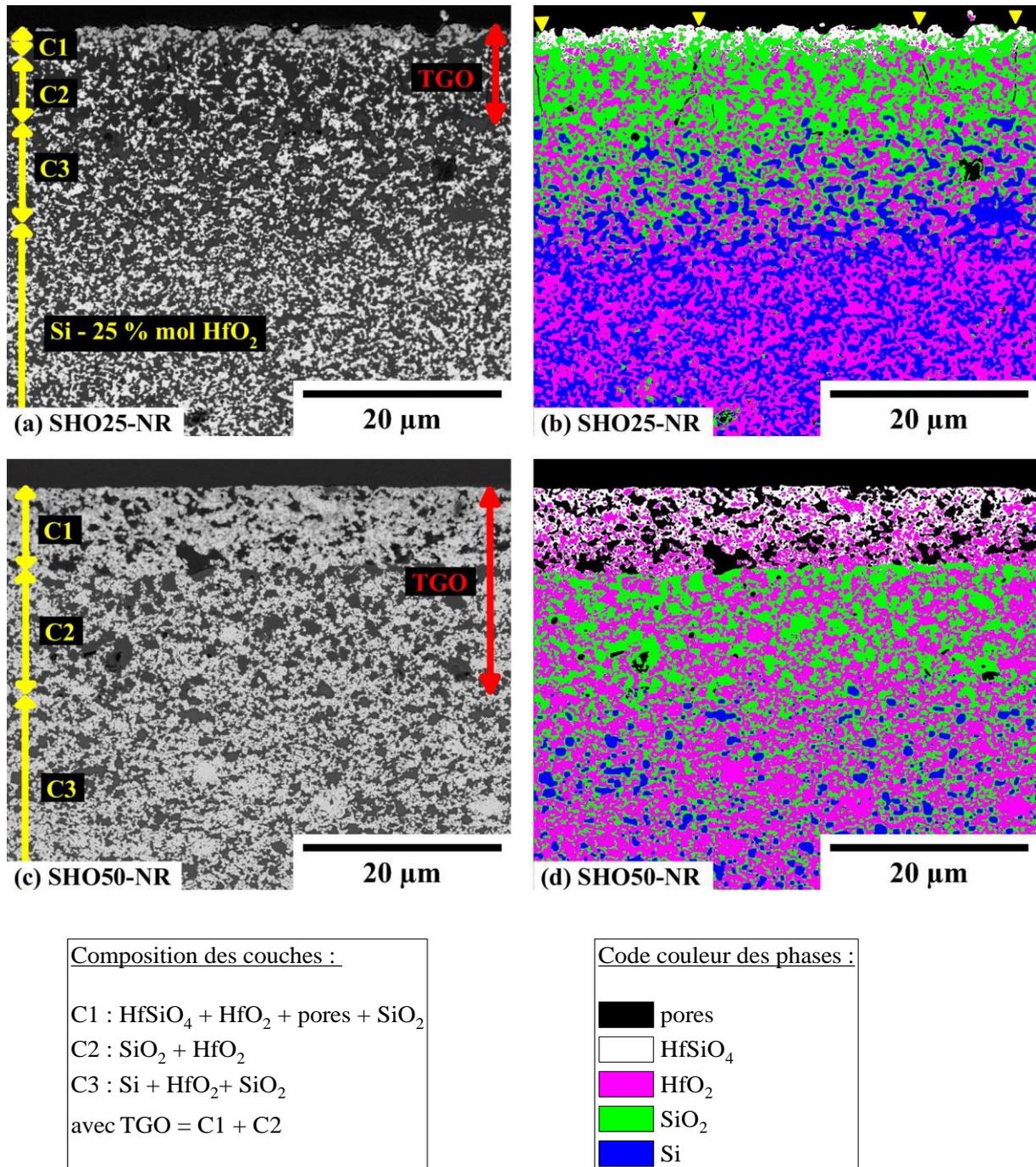


Figure III.43 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SHO25-NR; (b) Mise en évidence des différentes phases de l'image a par analyse d'image. Les flèches jaunes indiquent l'emplacement des fissures traversantes ; (c) SHO50-NR ; (d) Mise en évidence des différentes phases de l'image c par analyse d'image. Aucune fissure n'est observée.

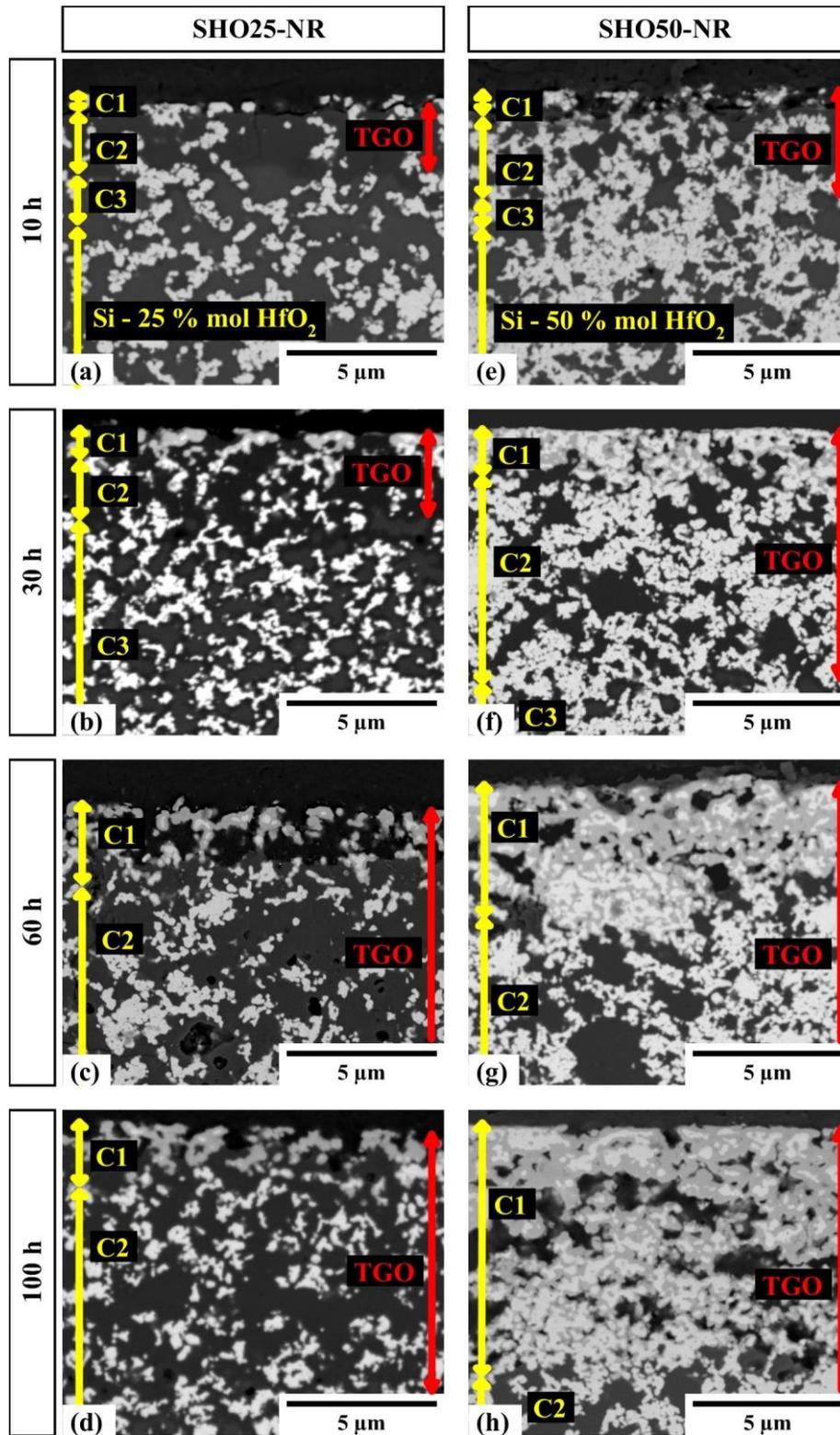
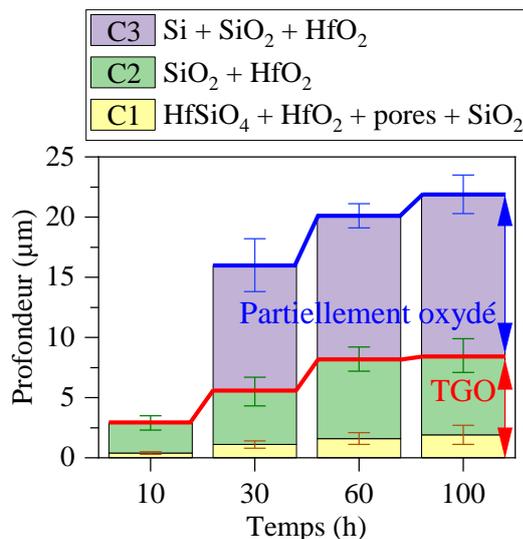


Figure III.44 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la partie supérieure de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude). Les phases présentes au sein des couches sont : HfSiO_4 , HfO_2 , SiO_2 et des pores pour C1 ; SiO_2 et HfO_2 pour C2 ; Si , HfO_2 et SiO_2 pour C3.

La répartition des couches C1, C2 et C3 en fonction de la profondeur au cours du temps d'oxydation est présentée en Figure III.45. La couche C1 croît dans la couche C2 au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de formation du silicate d'hafnium. La couche C2 croît dans la sous-couche avec la progression du front d'oxydation du silicium. La teneur en silicate d'hafnium est proportionnellement plus élevée avec le temps d'oxydation : l'épaisseur de la couche C1 augmente et cette couche représente une fraction plus importante de la TGO. Après 100 heures, l'épaisseur de la couche C1 est d'environ 2 μm pour le système SHO25-NR et 8 μm pour le système SHO50-NR. Cette différence est liée dans le cas de la forte teneur en ajout (SHO50-NR) à une croissance plus rapide de la couche d'oxyde et donc à une profondeur donnée, à un début de transformation de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium plus tôt par rapport au système SHO25-NR. La couche C1 représente à l'issue des 100 heures d'oxydation 37 % de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour le système SHO50-NR et 22 % pour le système SHO25-NR. L'épaisseur de la couche C2 augmente au cours du temps d'oxydation pour atteindre après 100 heures 13 μm pour le système SHO50-NR et 6,5 μm pour le système SHO25-NR. Quand la quantité de silice est plus faible (SHO50-NR), une forte part de la silice de la couche C1 se volatilise et la quantité résiduelle de HfO_2 augmente : la couche C1 est moins protectrice. Cette perte de protection de la couche C1 ainsi que la teneur en oxyde d'hafnium plus élevée de la couche C2 explique l'épaisseur plus élevée de la couche C2 du système SHO50-NR par rapport à celle du système SHO25-NR. L'épaisseur de la couche C3 reste quant à elle constante à partir de 30 heures : elle est de l'ordre de 10 μm pour SHO25-NR et de 30 μm pour SHO50-NR. Cette épaisseur supérieure de C3 pour le système SHO50-NR est due au flux différent d'espèces oxydantes dans la TGO. Avant 30 heures, l'oxydation partielle est peu marquée en dessous de la sous-couche : il n'est pas possible de déterminer l'épaisseur moyenne de la couche C3.

(a) SHO25-NR



(b) SHO50-NR

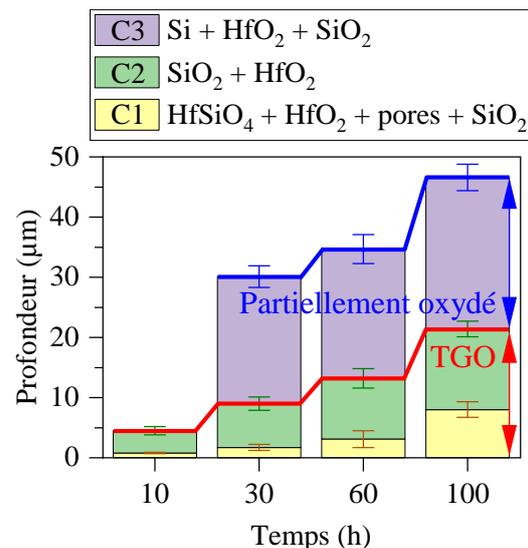


Figure III.45 : Evolution en fonction de la profondeur de la répartition des couches C1, C2 et C3 en surface des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SHO25-NR ; (b) SHO50-NR.

La couche d'oxyde du système SHO25-NR est fissurée verticalement sur toute son épaisseur, ce qui n'est pas le cas de celle du système SHO50-NR (Figure III.43). Une forte teneur en HfO_2 (50 % molaire) permet d'empêcher la fissuration de la TGO. La différence de porosité de la TGO peut aussi y contribuer. L'ajout de HfO_2 à faible teneur (25 % molaire) n'a en revanche pas d'influence significative sur la fissuration. Comme pour le système S-NR, le pas de fissuration augmente lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente (Figure III.46). A iso-épaisseur d'oxyde ($\approx 2,5 \mu\text{m}$ soit après 30 heures d'oxydation pour S-NR et 10 heures pour SHO25-NR), les pas de fissuration sont comparables : $10,2 \pm 4,2 \mu\text{m}$ pour S-NR et $13,7 \pm 6,1 \mu\text{m}$ pour SHO25-NR.

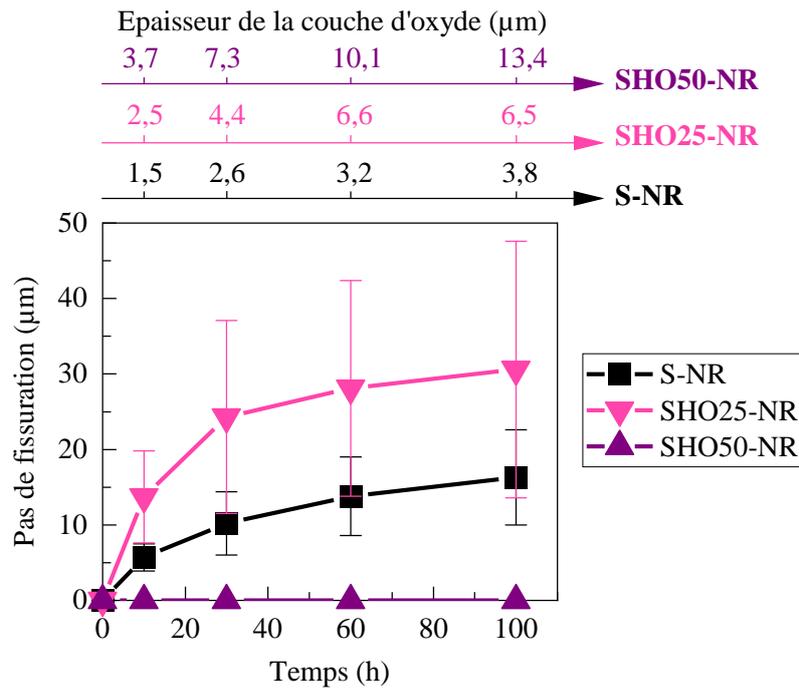


Figure III.46 : Pas de fissuration en coupe de la couche d'oxyde des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

3.3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus

3.3.1. Cinétique d'oxydation

Du fait de la protection apportée par la barrière environnementale, les cinétiques d'oxydation des systèmes revêtus du groupe II sont inférieures à celles des échantillons non revêtus. La couche d'oxyde formée au sein de ces matériaux est initialement discontinue : la silice se forme uniquement en surface de la sous-couche au niveau des zones riches en silicium, les particules HfO_2 étant inertes vis-à-vis de l'oxydation. Une couche continue de silice se forme à l'interface sous-couche/DSY lorsque l'oxydation progresse. L'évolution de l'épaisseur de la couche de silice formée en surface de la sous-couche sur le côté le plus oxydé en fonction du temps d'oxydation est présentée en Figure III.47. Une forte disparité de l'épaisseur de la couche de silice étant observée entre les deux faces de l'échantillon SHO25-R après 500 heures d'oxydation, les valeurs des deux faces sont indiquées. Cette différence d'épaisseur pourrait être due à une limitation du flux de gaz dans le four sur la face inférieure des échantillons. L'épaisseur de la couche de silice formée au sein du système SHO50-R n'a pas pu être mesurée à partir de 250 heures en raison d'une décohésion et d'une dégradation à l'interface sous-couche/TGO. Les épaisseurs de la couche de silice formée au sein des systèmes SHO25-R et SHO50-R semblent comparables à l'épaisseur de la couche de silice formée au sein du système S-R. Toutefois, la présence d'ajout au sein du silicium entraîne un début d'oxydation du silicium aux interfaces Si/ HfO_2 en dessous de la couche de silice. La formation de silicate d'hafnium par réactivité entre la silice et l'oxyde d'hafnium est observable dans ces zones.

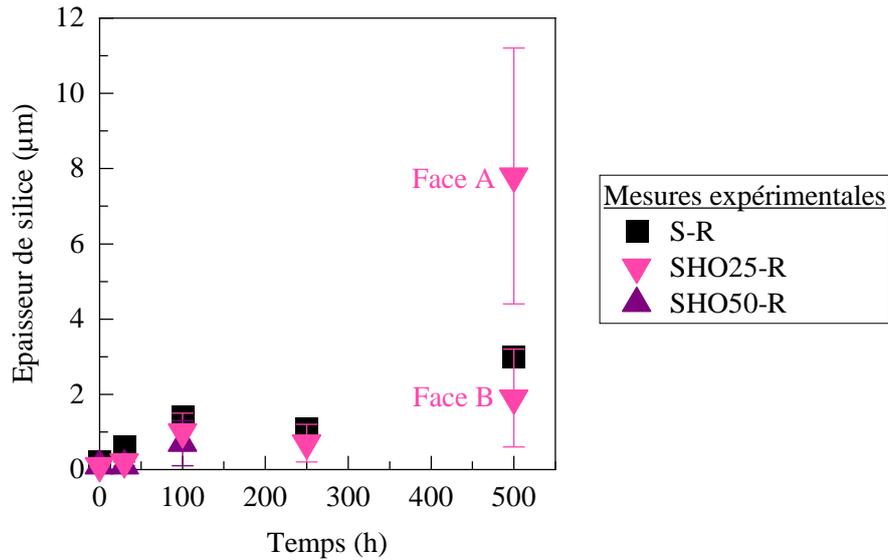


Figure III.47 : Épaisseur de silice mesurée des systèmes de sous-couche revêtus du groupe II en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude), avec face A dans le flux et face B possiblement sous une vitesse de gaz inférieure.

3.3.2. Microstructure après oxydation

Les observations par microscopie électronique à balayage de la couche d'oxyde formée au sein des systèmes revêtus du groupe II ont révélé une microstructure différente de celle de la couche d'oxyde formée en l'absence d'un revêtement (voir la microstructure après 100 heures en Figure III.48). Une couche d'oxyde uniquement constituée de silice se forme initialement en surface de la sous-couche. Cette couche d'oxyde (appelée C1*) résulte de l'oxydation du silicium présent en surface de la sous-couche. Par analogie avec les systèmes sans revêtement, la silice ne réagissant pas avec l'oxyde d'hafnium (cinétique lente), elle est rejetée en surface de la couche d'accroche par écoulement visqueux (fluage). En dessous de la couche de silice, une couche partiellement oxydée (appelée C2*) composée de silicium, d'oxyde d'hafnium, de silicate d'hafnium et parfois de silice est visible. Cette couche est due à l'oxydation du silicium à l'interface Si/SiO₂ par diffusion des espèces oxydantes à travers le réseau formé par les particules HfO₂. La silice formée à ces interfaces a ensuite réagi avec l'oxyde d'hafnium pour former du silicate d'hafnium. Cette différence de microstructure par rapport aux systèmes non revêtus est liée à la faible volatilisation de la silice en présence du revêtement en disilicate d'yttrium. La diffusion des espèces oxydantes étant ralentie par le revêtement et la couche de silice formée, l'oxydation du matériau de sous-couche est retardée.

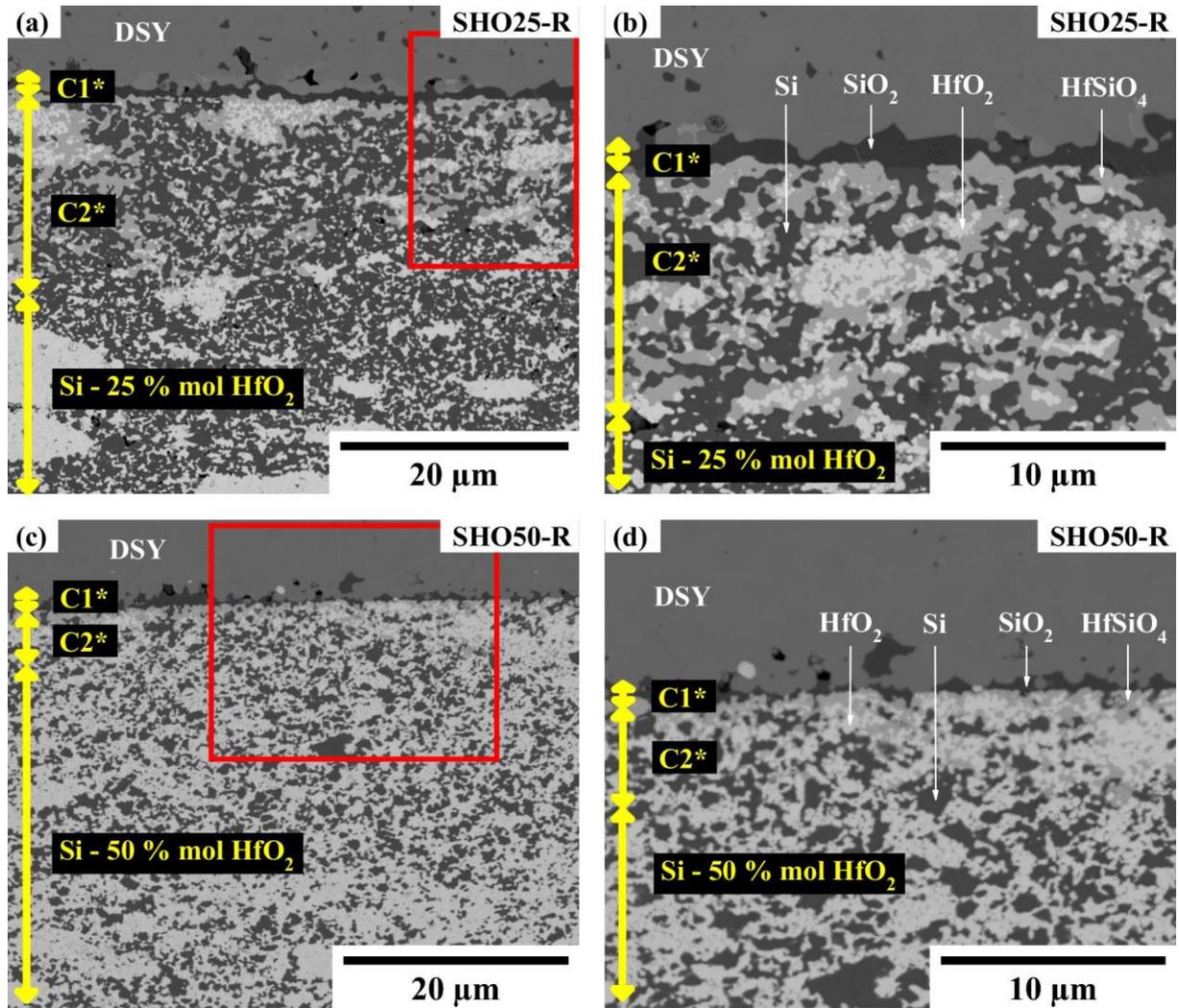


Figure III.48 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés des systèmes de sous-couche non revêtus du groupe II après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SHO25-NR; (b) Détail de l'encadré de l'image a. (c) SHO50-NR; (d) Détail de l'encadré de l'image c. La couche supérieure C1* est constituée de silice et la couche inférieure C2* partiellement oxydée est constituée de silicium, d'oxyde d'hafnium et de silicate d'hafnium.

Lorsque l'oxydation se poursuit, les épaisseurs des couches C1* et C2* augmentent (Figure III.49). Le silicium de la couche C2* continue de s'oxyder et un gradient de composition en silicate d'hafnium apparaît en fonction de la profondeur. La partie supérieure de C2* s'enrichit en silicate d'hafnium. Une couche majoritairement constituée de silicate d'hafnium (appelée liseré) est formée après 500 heures pour le système SHO25-R et après 250 heures pour le système SHO50-R. Jusqu'à 250 heures pour le système SHO25-R et 100 heures pour le système SHO50-R, aucune fissure n'est observée au sein des couches C1* et C2* ou à l'interface C1*/DSY. Après 500 heures pour le système SHO25-R et 250 heures pour le système SHO50-R, des fissures se développent. La couche C1* se fissure verticalement dans son épaisseur et horizontalement en son sein, ce qui mène à une décohésion de la sous-couche avec le revêtement (Figure III.50). Une dégradation globale des systèmes est observée au cours du temps d'oxydation. Des fissures se propagent verticalement dans la sous-couche et horizontalement dans le DSY. Ces dégradations sont plus marquées au sein du système SHO50-R (voir Figure III.50 a et d).

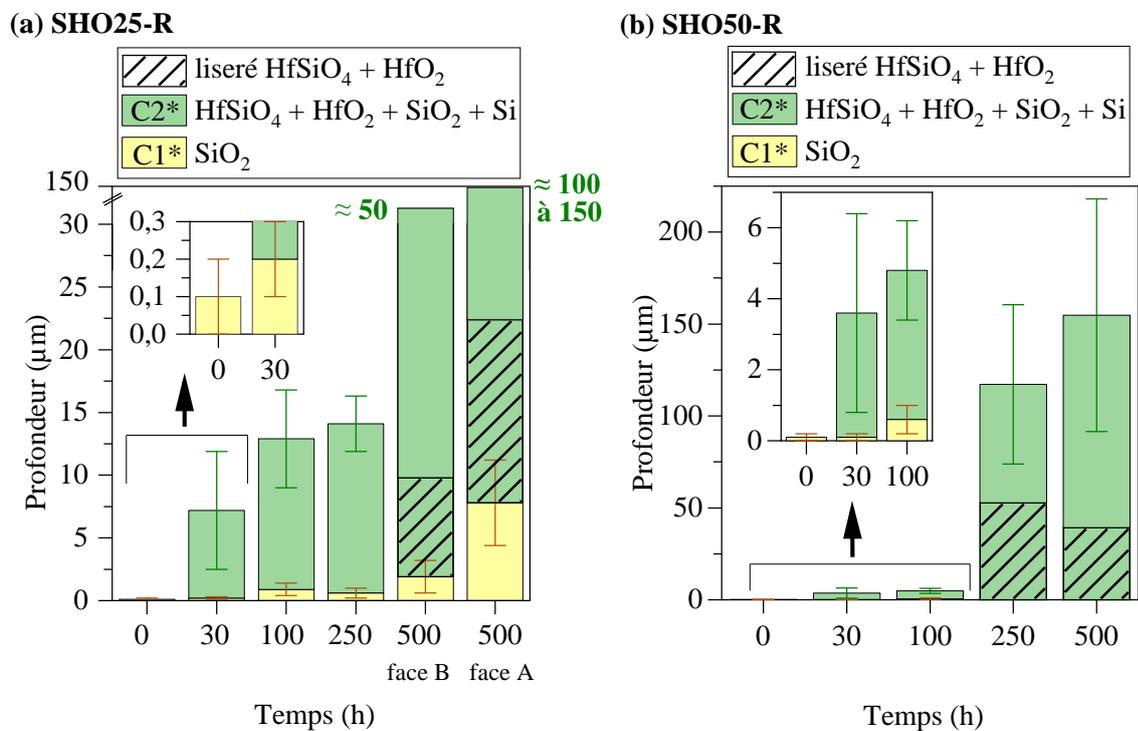


Figure III.49 : Evolution en fonction de la profondeur de la répartition des couches C1*, C2* et du liseré des systèmes revêtus du groupe II au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30\text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SHO25-R ; (b) SHO50-R. L'épaisseur de la couche de silice des systèmes SHO50-R après 250 heures n'a pas pu être mesurée en raison de sa dégradation.

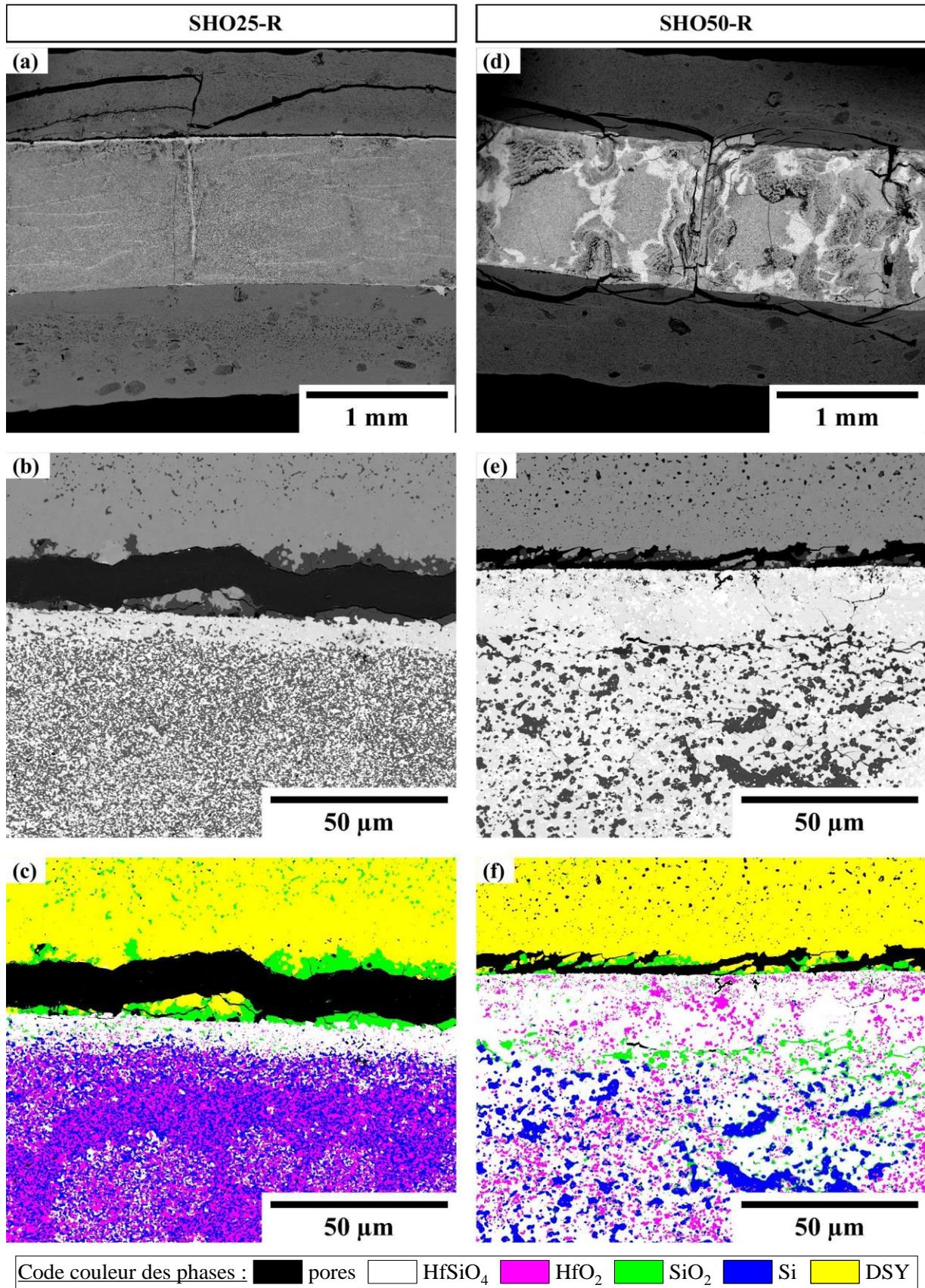


Figure III.50 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés des systèmes de sous-couche revêtus du groupe II après 500 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) et (d) Vue globale ; (b) et (e) Interface sous-couche/DSY ; (c) et (f) Mise en évidence des différentes phases des images b et e par analyse d'image. A gauche SHO25-R, à droite SHO50-R.

3.4. Analyse de l'influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du silicium

L'ajout d'oxyde d'hafnium au silicium permet de limiter la teneur globale en silice de la TGO par rapport au système silicium de référence. La TGO formée n'est pas uniquement constituée de silice mais d'un mélange de silice et d'oxyde d'hafnium et la silice peut être consommée par réactivité avec l'oxyde d'hafnium pour former un silicate d'hafnium. La silice ne peut en revanche pas être totalement éliminée au sein de la TGO, car la réaction de formation du silicate d'hafnium est limitée par la diffusion à l'état solide des ions Si^{4+} et O^{2-} à travers la coquille en HfSiO_4 se formant autour des particules HfO_2 . Les morphologies des zones de la sous-couche attaquées par l'oxydation diffèrent en fonction de la teneur en ajout et de la présence ou non d'un revêtement.

3.4.1. En l'absence d'un revêtement

Les systèmes non revêtus du groupe II (ajout au silicium de 25 % mol de HfO_2 ou de 50 % mol de HfO_2) possèdent, comme le système Si, des cinétiques de prise de masse paraboliques au cours d'une oxydation sous air en présence de vapeur d'eau pendant une durée de 100 heures. L'ajout de HfO_2 accélère la cinétique de prise de masse du silicium d'un facteur 6 pour le système à faible teneur en ajout et d'un facteur 13 pour le système à forte teneur en ajout. Plus la teneur en ajout est importante, plus la cinétique d'oxydation est accélérée. Cette accélération est due à la présence de particules d'oxyde d'hafnium. Ces particules étant des conducteurs ioniques, elles jouent le rôle de court-circuit de diffusion. Les espèces oxydantes peuvent diffuser en profondeur du matériau de sous-couche à travers ces particules et oxyder le silicium aux interfaces Si/ HfO_2 . La prise de masse est ainsi liée à la formation d'une couche d'oxyde en surface du matériau de sous-couche mais également à l'oxydation partielle du silicium en profondeur aux interfaces Si/ HfO_2 . L'épaisseur de la couche d'oxyde (zone 100 % oxydée) évolue en fonction du temps d'oxydation selon un comportement parabolique puisque la volatilisation de la TGO n'est que partielle. Seule la silice se volatilise, les particules Hf-Si-O composées d'oxyde d'hafnium et de silicate d'hafnium ne sont pas affectées par la volatilisation. Dans le cas du système à forte teneur en ajout, la formation de silicate d'hafnium ne permet pas de limiter la cinétique d'oxydation car une structure poreuse perméable aux espèces oxydantes se forme. Cette structure poreuse s'explique par la volatilisation de la silice (laissant de l'oxyde d'hafnium résiduel) et par la contraction volumique accompagnant la formation du silicate d'hafnium. En revanche, dans le cas du système à faible teneur en ajout, la teneur en silice étant plus importante, les particules HfO_2 en surface sont presque totalement converties en HfSiO_4 . Le liseré en silicate d'hafnium, une fois formé, semble protéger la sous-couche de l'oxydation : des épaisseurs de couche d'oxyde comparables ont été mesurées après 60 et 100 heures d'oxydation.

Aucune recherche n'ayant été publiée sur le comportement en oxydation humide de ces systèmes, ces résultats ont été comparés aux travaux publiés en 2020 par l'équipe de Anton et al. sur le comportement en oxydation sous cyclage thermique (cycle de 1 h, refroidissement de 10 min) sous air à 1250°C de deux compositions (Si – 36 % molaire HfO_2 et Si – 60 % molaire HfO_2) élaborées par pulvérisation cathodique magnétron [Anton et al., 2020]. Le comportement en oxydation de ces matériaux est parabolique. La constante parabolique du système à faible teneur en ajout ($1,71 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) est comparable à celle du silicium ($2,21 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) tandis que celle du système à plus forte teneur en ajout ($9,09 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) est accélérée d'un facteur 4. Cette accélération de la cinétique d'oxydation est attribuée par les auteurs à la création au sein de la plus forte teneur d'un réseau tridimensionnel continu de particules HfO_2 favorisant la diffusion des espèces oxydantes dans le matériau. Ce résultat diffère des essais menés au cours de cette thèse. Malgré une teneur en ajout plus faible (25 % molaire contre 36 % molaire), une accélération de la cinétique d'oxydation est observée. Cette différence pourrait s'expliquer par une cinétique d'oxydation plus faible sous air rendant l'accélération de la cinétique moins perceptible ou par une différence de microstructure

liée à l'élaboration des matériaux. La microstructure obtenue par pulvérisation cathodique magnétron est colonnaire et extrêmement fine (à l'échelle nanométrique) tandis que la microstructure des échantillons réalisés au cours de cette thèse par frittage flash est équiaxe et moins fine (à l'échelle sub-micronique à micronique). Il convient de noter que les zones partiellement oxydées où du silicium est visible sont comptabilisées au sein de l'épaisseur de la TGO dans les travaux de Anton et al. alors qu'elles ne le sont pas dans le cadre de cette thèse.

La formation de silicate d'hafnium (avec consommation de silice) est uniquement observée dans la partie supérieure de la couche d'oxyde (voir Figure III.51). La partie inférieure de la TGO est constituée de silice et d'oxyde d'hafnium. Les particules HfO_2 constituant un court-circuit de diffusion des espèces oxydantes, une oxydation partielle de la sous-couche se produit aux interfaces Si/HfO_2 . La silice formée dans la zone partiellement oxydée n'a pas encore réagi avec HfO_2 pour former HfSiO_4 . La silice de la partie supérieure de la TGO, formée avant celle de la partie inférieure et de la zone partiellement oxydée, a eu plus de temps pour diffuser vers le cœur des particules HfO_2 et former par réactivité le silicate d'hafnium. La formation du silicate d'hafnium étant accompagnée d'une contraction volumique de 20 % et la silice se volatilisant au cours de l'oxydation, une structure poreuse dépourvue de silice libre se forme en surface de la TGO. En l'absence de silice, la réaction de formation du silicate d'hafnium ne peut se poursuivre et de l'oxyde d'hafnium est toujours visible en surface de la TGO. La formation d'une structure poreuse et la présence d'oxyde d'hafnium résiduel sont particulièrement marquées dans le cas de la teneur en ajout la plus élevée. Dans le cas de la faible teneur en ajout, seule l'extrême surface de la couche d'oxyde s'est volatilisée, formant une surface à la topographie irrégulière. De la silice étant toujours disponible à proximité des particules HfO_2 partiellement transformées en HfSiO_4 (particules appelées Hf-Si-O), la réaction de formation du silicate d'hafnium peut se poursuivre et moins d'oxyde d'hafnium résiduel est visible en surface.

Pour les deux compositions, la présence de particules Hf-Si-O ne dégrade pas l'adhésion de la couche d'oxyde à la sous-couche. Aucune délamination de la couche d'oxyde n'est observée à l'issue des 100 heures d'oxydation. Des fissures traversantes atteignant l'interface oxyde/sous-couche sont observées dans la couche d'oxyde de la sous-couche à faible teneur en ajout, mais pas dans celle de la sous-couche à forte teneur en ajout. Cette différence témoigne de l'effet bénéfique sur la fissuration de la diminution de la teneur en silice au sein de la TGO.

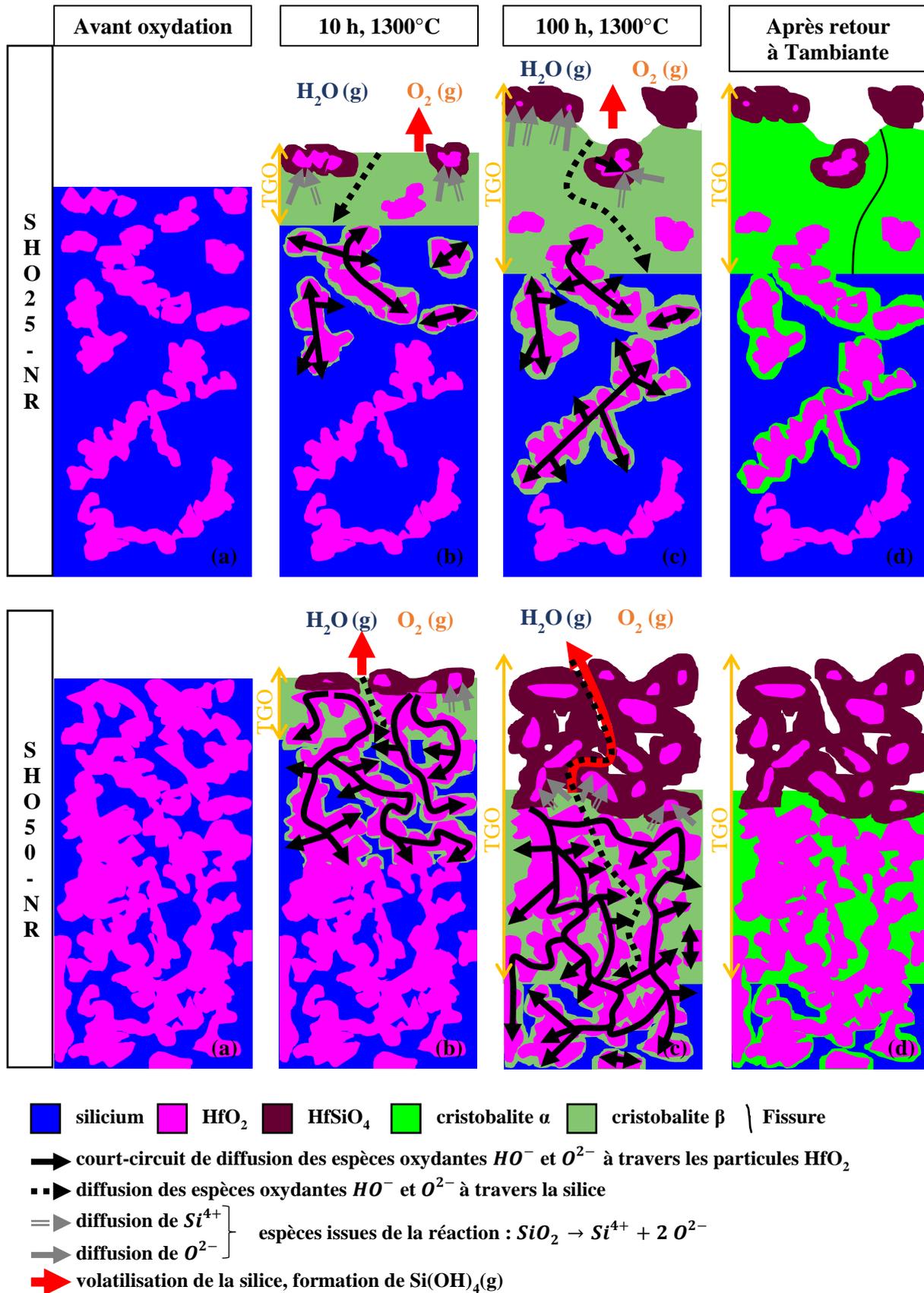


Figure III.51 : Illustration schématique de l'oxydation des systèmes SHO25 et SHO50 non revêtus au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 30$ cm/s en zone chaude) (a) avant oxydation ; (b) début d'oxydation à 1300°C (10 h) ; (c) poursuite de l'oxydation à 1300°C (100 h) ; (d) après 100 h et après retour à température ambiante.

Ces résultats permettent de compléter la compréhension du développement de la microstructure des couches d'oxyde des systèmes Si-HfO₂ non revêtus. Seul le comportement en oxydation sèche à 1250°C sous cyclage thermique de systèmes silicium avec 36 % ou 60 % molaire d'oxyde d'hafnium a été analysé dans la littérature [Anton et al., 2020]. De façon comparable au comportement sous air sec, après 100 heures sous air humide, une forte teneur en ajout permet d'empêcher la fissuration de la TGO formée sous air humide, alors que des fissures sont toujours observées dans le cas de la faible teneur en ajout. Malgré ces fissures, la bonne adhérence des TGO des systèmes Si-HfO₂ observée sous air sec est confirmée sous air humide où les cinétiques d'oxydation sont accélérées. Après 100 heures, la répartition des particules riches en HfO₂ au sein de la TGO formée sous air humide est homogène pour les deux compositions, similairement aux observations sous air sec. Des différences en termes de cinétique de formation et de répartition au sein de la TGO du silicate d'hafnium ont néanmoins pu être mises en évidence. Sous air sec, la formation du silicate d'hafnium n'est pas immédiate : ce composé est détecté par diffraction des rayons X uniquement après 1000 heures pour la faible teneur en ajout et après 300 heures pour la forte teneur en ajout.

La répartition du silicate d'hafnium au sein de la TGO à iso-épaisseur de couche d'oxyde (soit environ après 1000 heures sous air sec et avant 100 heures sous air humide) révèle des similitudes et des différences. La formation de silicate d'hafnium sous air humide uniquement dans la partie supérieure de la TGO pour la faible teneur en ajout est comparable aux observations sous air sec de ces auteurs. En revanche, pour la forte teneur en ajout, une transformation complète des particules HfO₂ a été observée en profondeur de la TGO par ces auteurs, alors que cette transformation n'est observée que dans la partie supérieure de la TGO des systèmes analysés au cours de cette thèse. Cette différence est peut-être liée à l'oxydation complète du matériau de sous-couche à forte teneur en ajout élaboré par ces auteurs à l'issue des 1000 heures d'oxydation sous air sec. Ceci implique que la TGO a été complètement formée avant la fin du temps d'oxydation (1000 heures) et que les particules HfO₂ ont eu a posteriori le temps de réagir avec SiO₂ et ce même en bas de la TGO dans les zones les plus récemment formées.

Il convient de noter que les procédés d'élaboration des sous-couches entre ces travaux (pulvérisation cathodique magnétron) et cette thèse (frittage flash) étant différents, la microstructure de la sous-couche varie et peut avoir influencé l'évolution de la microstructure de la TGO. De plus, les auteurs ont analysé l'évolution en fonction du temps d'oxydation des couches d'oxyde de façon globale (composition par analyse Rietveld des diffractogrammes DRX et évolution de la taille des particules riches en HfO₂). Or un stade d'avancement variable de la réaction de formation du silicate d'hafnium en fonction de la profondeur a été identifié dans le cadre de cette thèse.

3.4.2. En présence d'un revêtement

En présence d'un revêtement, une couche d'oxyde discontinue de silice se forme initialement en surface de la sous-couche puisque seul le silicium s'oxyde, les particules HfO₂ étant inertes vis-à-vis des espèces oxydantes. La cinétique de formation de cette couche de silice discontinue est initialement comparable à celle du silicium pour les deux systèmes. Cette couche devient continue lorsque l'oxydation du silicium progresse et une oxydation partielle du matériau est observée en dessous de cette couche de silice. La teneur en silicium du système à faible teneur en ajout (SHO25-R, 75 % molaire de silicium) étant supérieure à celle du système à forte teneur en ajout (SHO50-R, 50 % molaire de silicium), l'épaisseur de silice du système SHO25-R devient progressivement légèrement supérieure à celle du système SHO50-R (après 100 h : 1,0 ± 0,5 μm pour SHO25-R contre 0,7 ± 0,6 μm pour SHO50-R). Après 250 heures d'oxydation pour le système SHO50-R et 500 heures pour le système SHO25-R, des cinétiques d'oxydation fortement accélérées sont observées sur les deux systèmes du fait d'une importante fissuration des échantillons. L'épaisseur de la TGO augmente fortement avec le développement d'une couche composée de HfO₂ et de HfSiO₄ en dessous de la couche de silice. La couche de silice étant fissurée et fortement dégradée, l'épaisseur totale de la TGO (couche de silice + couche Hf-Si-O) n'a pas pu être suivie.

Ces résultats ont été confrontés aux travaux publiés en 2020 par Harder sur le comportement en oxydation humide de systèmes SiC/Si+HfO₂/MSYb+DSYb élaborés par Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD) [Harder, 2020]. Cet auteur a évalué le comportement en oxydation de ces matériaux sous cyclage thermique (cycle de 1 h, refroidissement de 20 min) sous air humide (90 % H₂O/10 % O₂) à 1426°C pendant 87 cycles. La composition retenue pour la sous-couche par cet auteur pour ses propriétés de fluage et sa résistance à haute température est de 75 % molaire de silicium et de 25 % molaire d'oxyde d'hafnium. L'épaisseur de la sous-couche est de 50 µm et celle de l'EBC de 125 µm. L'oxydation de la sous-couche est très rapide. La sous-couche est entièrement oxydée dès les premières heures d'oxydation. Les espèces oxydantes diffusent alors à travers le réseau formé par l'oxyde d'hafnium et une oxydation se produit à l'interface SiC/sous-couche. Une couche de silice cristallisée et fissurée se forme à l'interface SiC/sous-couche avec une cinétique parabolique ($k_p = 95,5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$). Ces travaux mettent en lumière les limitations de ce système de sous-couche lorsqu'il est élaboré par les procédés d'élaboration industriels et intégré dans un système de barrière environnementale. Du fait de la cinétique d'oxydation élevée du silicium en présence d'oxyde d'hafnium, une sous-couche d'épaisseur standard 50 µm est rapidement oxydée. L'oxyde d'hafnium n'étant pas totalement converti en silicate d'hafnium, les espèces oxydantes peuvent diffuser et atteindre le substrat en carbure de silicium. La sous-couche Si-HfO₂ ne permet alors plus de protéger le substrat SiC contre l'oxydation.

La microstructure des zones des sous-couches Si-HfO₂ attaquées par l'oxydation est différente en présence d'un revêtement du fait de la réduction de la volatilisation de la silice et de la réduction de la cinétique d'oxydation. Seul le silicium s'oxyde en surface de la sous-couche et la couche d'oxyde est initialement discontinue et uniquement constituée de silice. Lorsque l'oxydation progresse, une couche continue de silice se forme en surface du matériau (voir Figure III.52). La cinétique de formation de cette couche est comparable à celle du silicium revêtu.

Sous cette couche de silice, les particules HfO₂ constituant un court-circuit de diffusion des espèces oxydantes, un début d'oxydation du matériau de sous-couche se produit aux interfaces Si/HfO₂. Contrairement au système non revêtu, pour les deux compositions 25 % molaire et 50 % molaire en HfO₂, la silice formée dans les zones partiellement oxydées a réagi avec HfO₂ pour former le composé HfSiO₄. Cette différence pourrait s'expliquer en présence d'un revêtement par une modification de la structure de la silice formée, favorisant le frittage et la réactivité avec l'oxyde d'hafnium. En effet, contrairement au comportement parabolique observé en l'absence d'un revêtement, les cinétiques d'oxydation linéaires des sous-couches revêtues du groupe I semblent indiquer une perte du pouvoir protecteur de la silice par formation de liaisons OH⁻. Cette perte de protection en présence d'un revêtement a permis à Arnal [Arnal, 2017] d'identifier le disilicate d'yttrium comme un conducteur préférentiel des ions OH⁻ par rapport aux ions O²⁻. L'accroissement de la réactivité en fonction de la structure de la silice a déjà été observé au cours de la formation d'un autre silicate, la mullite par réaction de la silice avec l'alumine [Rodrigo et al., 1985].

Avec la poursuite de l'oxydation du matériau de sous-couche, la silice formée monte par capillarité à travers le réseau poreux constitué par les particules HfO₂ ayant partiellement réagi avec la silice. La silice n'ayant pas réagi avec l'oxyde d'hafnium au cours de cette remontée s'accumule à l'interface sous-couche/revêtement. Une couche continue Hf-Si-O majoritairement constituée de HfSiO₄ avec du HfO₂ résiduel se forme en dessous de la couche de silice. Similairement aux échantillons non revêtus, la quantité d'oxyde d'hafnium résiduel est plus faible pour le système le plus riche en silicium (Si – 25 % mol HfO₂), qui contient après oxydation une plus grande quantité de silice disponible pour la formation du silicate d'hafnium. Sous cette couche d'oxyde, le matériau de sous-couche est partiellement oxydé et constitué de silicium, d'oxyde d'hafnium, de silicate d'hafnium et parfois de silice.

Quand l'épaisseur de la couche de silice en surface devient supérieure à 1 μm , après 500 heures, la relaxation des contraintes provoque la fissuration de la couche de silice. Cette valeur est en accord avec les travaux de Richards et les travaux d'Anton qui ont mis en évidence une fissuration de la couche de silice pour une épaisseur de 1,3 – 1,5 μm au cours du cyclage thermique [Richards et al., 2016 ; Anton et al., 2020]. Cette fissuration entraîne une délamination entre la partie supérieure et la partie inférieure de la couche de silice. Simultanément, une dégradation par fissuration au sein de la sous-couche et du revêtement est observée. Ces fissures permettent aux espèces oxydantes de diffuser jusqu'à la sous-couche et provoquent l'accélération de la cinétique d'oxydation. Les éléments constitutifs de cette couche Hf-Si-O sont compatibles thermomécaniquement et ne subissent pas de transformation de phase pouvant engendrer des variations de volume. Cette couche n'est donc pas fissurée.

Ces observations permettent de mieux comprendre les stades initiaux d'oxydation des sous-couches Si-HfO₂ revêtues par une EBC. Dans les travaux de Harder sur des systèmes SiC/Si+HfO₂/MSYb+DSYb élaborés par dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma thermique (PS-PVD), l'oxydation de la sous-couche étant rapide, le silicate d'hafnium se forme dans toute l'épaisseur de la sous-couche (Si – 25 % molaire HfO₂) après 87 cycles (durée 1 h, refroidissement 20 min) [Harder, 2020]. De la silice et de l'oxyde d'hafnium résiduel sont néanmoins toujours observés. Cet auteur identifie la formation d'une couche de silice à l'interface sous-couche/EBC du fait d'une migration du silicium fondu de la sous-couche vers l'EBC.

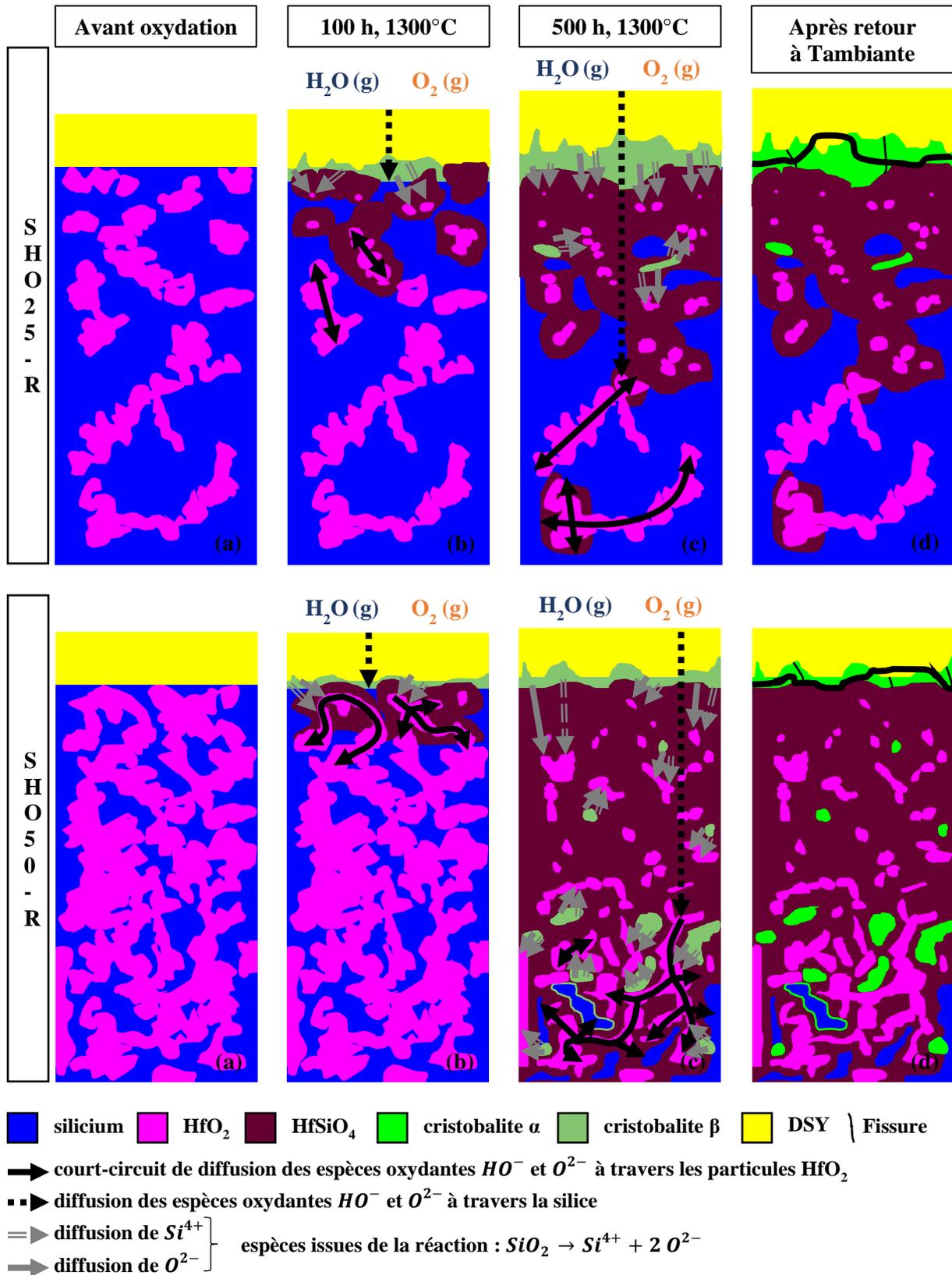


Figure III.52 : Illustration schématique de l'oxydation des systèmes SHO25 et SHO50 revêtus au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) avant oxydation ; (b) après 100 h et à $T = 1300^\circ\text{C}$; (c) après 500 h et à $T = 1300^\circ\text{C}$; (d) après 500 h et après retour à température ambiante.

3.4.3. Conclusion et recommandations sur le choix de la teneur en ajout

Il apparaît que les sous-couches Si-HfO₂ ne permettent pas de stabiliser l'ensemble de la silice sous forme de silicate d'hafnium. L'ajout en forte teneur de HfO₂ peut limiter la fissuration pour des systèmes non revêtus. En présence d'un revêtement, une couche de silice fissurée se forme en surface de la sous-couche et devient le point de faiblesse du système. Un compromis est à trouver sur la teneur en HfO₂ et sur la microstructure de la sous-couche.

La teneur en HfO₂ ne doit pas être trop élevée pour limiter l'augmentation du coefficient d'expansion thermique (CET) de la sous-couche et l'accélération de la cinétique d'oxydation globale de la sous-couche. Une augmentation trop importante du CET provoquerait l'apparition de contraintes thermiques au cours du refroidissement et de fissures par relaxation de ces contraintes. Ces dégradations sont critiques car elles permettent aux espèces oxydantes d'atteindre la sous-couche et accélèrent la cinétique d'oxydation. Une cinétique d'oxydation trop rapide provoquerait l'oxydation totale de la sous-couche et un début d'oxydation du substrat.

La teneur en HfO₂ doit être suffisamment élevée pour limiter la formation de silice au sein du système. La relaxation des contraintes liées à la transformation de phase de la silice au cours du refroidissement provoque l'apparition de fissures. La formation de silice est particulièrement problématique en présence d'un revêtement : la silice forme une couche continue en surface de la zone oxydée et sa fissuration lorsque son épaisseur dépasse une valeur critique provoque une décohésion entre la sous-couche et le revêtement. Il semble que comme le préconise Harder, une distribution fine de silicium au sein du matériau de sous-couche est préférable afin de maximiser l'étendue des interfaces Si/HfO₂ et donc de favoriser la formation de silicate d'hafnium [Harder, 2020]. Cette accélération de la réactivité sera en revanche accompagnée d'une accélération de la cinétique d'oxydation du silicium de la sous-couche.

Des précisions sur l'influence de la teneur et de la nature de l'ajout (HfO₂ ou HfB₂) sur la cinétique de formation du silicate d'hafnium sont apportées en Annexe 3. Les cinétiques de formation du composé HfSiO₄ dans les systèmes Si-HfB₂ et Si-HfO₂ ont été déterminées grâce à des estimations des proportions des différentes phases dans la couche d'oxyde soit par analyse semi-quantitative des diffractogrammes DRX soit par analyse des images MEB. Des compléments bibliographiques sur l'avancée de la compréhension du mécanisme de formation de HfSiO₄ sont également proposés. La cinétique de formation du composé HfSiO₄ est parabolique, limitée par la diffusion des ions Si⁴⁺ de l'extérieur des particules HfO₂ vers l'intérieur en passant à travers la couche de HfSiO₄ formée en périphérie des particules HfO₂ [Deijkers et al., 2020a] (Annexe 3).

4. Bilan

Au cours de ce chapitre, le comportement en oxydation en présence de vapeur d'eau de quatre systèmes de remplacement à la sous-couche en silicium pur des barrières environnementales a été évalué. Les ajouts au silicium de bore (1, 2 et 4 % atomique), de diborure d'hafnium (1 et 5 % molaire) ou d'oxyde d'hafnium (25 et 50 % molaire) ont été envisagés afin d'améliorer la durée de vie des revêtements à des températures d'utilisation de 1300°C en surface de la sous-couche. La limite actuelle de ces revêtements est leur dégradation au cours de l'oxydation par formation d'une couche de silice cristallisée sous forme de cristobalite fissurant au refroidissement et provoquant une décohésion entre la sous-couche et le revêtement. L'influence des différents ajouts sur la cinétique d'oxydation du silicium et leur capacité à limiter la formation de cristobalite par oxydation ont été analysées.

La cinétique d'oxydation des trois systèmes est accélérée par rapport à celle du silicium pur. Les causes de cette accélération varient en fonction du type d'ajout : la formation d'une couche d'oxyde moins protectrice vis-à-vis des espèces oxydantes par formation d'oxyde de bore pour les ajouts de bore et de diborure d'hafnium, la formation d'un réseau de particules HfO₂ favorisant la diffusion des espèces

oxydantes en profondeur du matériau et l'oxydation du silicium aux interfaces Si/HfO₂ pour l'ajout d'oxyde d'hafnium.

Les systèmes Si – 1 % molaire HfB₂ et Si – 5 % molaire HfB₂ ne résolvent pas les problématiques liées à la présence de cristobalite au sein de la couche d'oxyde. L'ajout de diborure d'hafnium à une teneur de 1 ou 5 % molaire n'empêche pas la cristallisation globale de la couche d'oxyde. La teneur maximale en diborure d'hafnium étant limitée du fait d'une réaction potentielle entre la couche d'oxyde contenant de l'oxyde de bore et le revêtement en disilicate de terre rare, seule une fraction de la silice est stabilisée en silicate d'hafnium par réactivité avec l'oxyde d'hafnium formé par oxydation du diborure d'hafnium. Les systèmes Si – 1 % molaire B, Si – 25 ou 50 % molaire HfO₂ ont démontré une capacité à limiter significativement la présence de silice cristallisée au sein de la couche d'oxyde. L'ajout de bore empêche la cristallisation de la silice par formation d'un borosilicate. L'ajout d'oxyde d'hafnium ne provoquant pas de réactivité entre la couche d'oxyde et le revêtement, il peut être introduit dans une teneur supérieure à celle du diborure d'hafnium et stabilise une quantité importante de silice en silicate d'hafnium. Toutefois, l'ajout de bore ou de dioxyde d'hafnium n'élimine pas totalement la présence de cristobalite au sein de la couche d'oxyde :

- La volatilisation provoque un appauvrissement en oxyde de bore de la surface de la couche d'oxyde des systèmes Si-B revêtus. La couche d'oxyde a alors une composition se rapprochant de celle de la silice, cristallise sous forme de cristobalite et fissure au refroidissement. Puisque la fissuration ne se produit qu'au-delà d'une épaisseur critique, l'apparition de fissures peut être retardée et l'épaisseur de la zone fissurée limitée en choisissant une teneur en bore dans la sous-couche suffisamment élevée pour anticiper la perte en oxyde de bore par volatilisation. Une teneur en bore de 2 % atomique semble être adaptée afin de retarder l'apparition de fissures tout en limitant l'accélération de la cinétique d'oxydation.
- Une couche continue de silice se forme à l'interface sous-couche/revêtement au cours de l'oxydation des systèmes de Si-HfO₂ revêtus. Cette couche de silice fissure au refroidissement et provoque une décohésion entre la sous-couche et le revêtement. Pour être utilisés en tant que sous-couche, un compromis devra être trouvé sur la teneur en HfO₂ et la microstructure. La teneur en HfO₂ ne doit pas être trop élevée (< 50 % mol) pour : (i) limiter l'accélération de la cinétique d'oxydation due au réseau de court-circuit de diffusion des particules HfO₂, (ii) limiter l'augmentation du coefficient d'expansion thermique de la sous-couche et (iii) favoriser la formation complète du silicate d'hafnium en augmentant la surface de contact SiO₂/HfO₂. La teneur en HfO₂ doit être suffisamment élevée (de l'ordre de quelques dizaines de % molaire) pour limiter significativement la présence de silice libre au sein de la couche d'oxyde. Une microstructure fine (nanométrique) est à privilégier pour favoriser la formation de silicate d'hafnium en multipliant les surfaces de contact Si/HfO₂, mais elle accélèrera inévitablement la cinétique d'oxydation du silicium contenu dans la sous-couche. Une étude paramétrique permettrait de déterminer l'épaisseur, la composition et la distribution optimale des ajouts de la sous-couche Si-HfO₂ en fonction des performances du revêtement sélectionné pour la couche supérieure (notamment la perméabilité aux espèces oxydantes).

L'oxyde d'hafnium étant plus réfractaire que le silicium, cet ajout semble être à privilégier pour les futures générations de sous-couche. Il permet d'envisager une utilisation à plus haute température ($T > 1300^{\circ}\text{C}$) de la sous-couche. Toutefois au-delà de 1400°C , d'autres systèmes sans silicium libre, présentés dans les prochains chapitres, doivent être envisagés.

IV

Chapitre IV : Comportement en oxydation humide des systèmes à base de carbure de silicium avec ajout d'oxyde d'hafnium ou d'un mélange d'oxyde d'hafnium et de diborure d'hafnium

Ce chapitre compare le comportement en oxydation en présence de vapeur d'eau à 1400°C des systèmes de sous-couche en carbure de silicium avec ajout d'oxyde d'hafnium ou d'un mélange d'oxyde d'hafnium et de diborure d'hafnium. Les compositions des systèmes de sous-couche et les conditions des tests d'oxydation seront tout d'abord précisées. La microstructure avant oxydation des matériaux modèles de ces systèmes sera ensuite décrite. Puis, le comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus (cinétique d'oxydation et microstructure de la couche d'oxyde) sera présenté. L'influence des différents ajouts et de leur teneur sur le comportement en oxydation humide du carbure de silicium sera par la suite analysée. Enfin, une réponse sera apportée sur le potentiel (ou non) de ces systèmes en tant que sous-couche.

Sommaire du chapitre IV

1. Présentation des systèmes	151
1.1. Choix des éléments d'ajouts et des compositions	151
1.2. Problématiques de fissuration des matériaux revêtus.....	153
1.3. Géométrie des matériaux modèles et conditions d'oxydation.....	155
2. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles non revêtus	155
3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus.....	158
3.1. Cinétique d'oxydation.....	158
3.1.1. Variation de masse	158
3.1.2. Epaisseur de la couche d'oxyde	160
3.1.3. Comparaison entre les variations de masse et les variations de l'épaisseur de la couche d'oxyde	161
3.2. Microstructure après oxydation.....	162
3.2.1. En surface.....	162
3.2.2. En coupe.....	171
4. Analyse de l'influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du carbure de silicium	186
4.1. Influence des éléments d'ajouts sur la cinétique d'oxydation.....	186
4.1.1. Variation de masse	186
4.1.2. Variation de l'épaisseur d'oxyde.....	187
4.2. Influence des éléments d'ajouts sur la microstructure et la structure cristalline de la couche d'oxyde.....	187
5. Bilan.....	192

1. Présentation des systèmes

1.1. Choix des éléments d'ajouts et des compositions

Pour augmenter la température d'utilisation des systèmes de barrière environnementale ($T \geq 1400^\circ\text{C}$), il est nécessaire de trouver un matériau de substitution au silicium pur. Le carbure de silicium (SiC), élément constitutif du substrat composite a été retenu. Ce matériau présente l'inconvénient, comme le silicium, de former après oxydation une couche de silice cristallisée sous forme de cristobalite, fissurant au refroidissement. L'oxyde d'hafnium (HfO₂) et le diborure d'hafnium (HfB₂) ont été sélectionnés en tant qu'ajout à la sous-couche en carbure de silicium. L'intérêt de ces ajouts est de stabiliser la silice formée par oxydation du carbure de silicium par réactivité avec l'oxyde d'hafnium et par formation du silicate d'hafnium (HfSiO₄). L'oxyde d'hafnium, le diborure d'hafnium et le silicate d'hafnium présentent une compatibilité thermomécanique avec l'EBC et le substrat en SiC ($3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} < \text{CTE} < 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Les dégradations liées à la formation d'espèces gazeuses au cours de l'oxydation de ces systèmes devront être surveillées. Le carbure de silicium a le désavantage de former en s'oxydant du monoxyde de carbone. Sous une barrière environnementale, le monoxyde de carbone ne peut pas s'évacuer et forme des pores à l'interface sous-couche/EBC qui pourraient mener à un écaillage du revêtement.

Les différents systèmes à base de carbure de silicium seront désignés dans la suite de ce chapitre par une abréviation indiquant la première lettre des éléments chimiques contenus dans le carbure de silicium (SC), la première lettre des éléments chimiques introduits (HB pour HfB₂ et HO pour HfO₂) et la teneur en ajout (en % molaire). Un suffixe sera ajouté à l'identifiant pour préciser si le matériau est revêtu par du disilicate d'yttrium (suffixe -R) ou non revêtu (suffixe -NR).

Il a été choisi, à titre comparatif, d'introduire l'oxyde d'hafnium au sein de la sous-couche dans des proportions semblables à celles des systèmes Si-HfO₂ présentés au chapitre précédent. Deux compositions seront testées : un mélange équimolaire de 50 % molaire de carbure de silicium et de 50 % molaire d'oxyde d'hafnium (SCHO50) et un mélange moins riche en oxyde d'hafnium constitué de 75 % molaire de carbure de silicium et de 25 % molaire d'oxyde d'hafnium (SCHO25). L'oxyde d'hafnium est compatible thermochimiquement avec le carbure de silicium. La couche d'oxyde (TGO, Thermally Grown Oxide) formée est également compatible thermochimiquement avec le disilicate d'yttrium. Il n'existe pas de réactivité limitant la teneur maximale en ajout d'oxyde d'hafnium au sein de la sous-couche à base de carbure de silicium. Une teneur en ajout élevée est préférable pour limiter la teneur en silice résiduelle de la TGO mais la teneur en ajout ne doit pas être trop élevée afin de limiter l'accélération de la cinétique d'oxydation et l'augmentation du coefficient d'expansion thermique de la sous-couche. Le coefficient d'expansion thermique du système SCHO50 est de $5,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et celui du système SCHO25 est de $4,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Ces coefficients d'expansion thermique sont légèrement supérieurs à celui du SiC α sans ajout ($4,3 - 4,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Les coefficients d'expansion thermique ont été calculés selon une loi des mélanges en utilisant les données de la littérature [Li et al., 1986 ; Warlimont, 2005].

En raison du risque de réactivité entre la barrière environnementale et la TGO des systèmes de sous-couche contenant du diborure d'hafnium et du manque de données thermodynamiques sur le système Si-B-O-Y, des essais préliminaires d'élaboration de sous-couches revêtues par du disilicate d'yttrium ont été réalisés. Trois teneurs en diborure hafnium (50, 25 et 10 % molaire) ont été testées au sein de sous-couches de composition : 50 % molaire de carbure de silicium et 50 % molaire de diborure d'hafnium (SCHB50) ; 50 % molaire de carbure de silicium, 25 % molaire d'oxyde d'hafnium et 25 % molaire de diborure d'hafnium (SCHO25HB25) ; 75 % molaire de carbure de silicium, 15 % molaire d'oxyde d'hafnium et 10 % molaire de diborure d'hafnium (SCHO15HB10). Des pastilles de diamètre 10 mm et d'épaisseur 1,5 mm de ces trois compositions ont été mises en forme par frittage flash. Les travaux de Piriou [Piriou, 2018] sur le frittage flash de mélanges de poudre de carbure de silicium et de

diborure d'hafnium ont permis d'identifier les conditions de frittage flash : 1650°C, 10 min, P = 100 MPa. Des mesures de porosité à l'eau ont confirmé l'obtention de matériaux de sous-couche denses. La densité relative est supérieure à 95 % pour les trois compositions. Ces matériaux ont ensuite subi un deuxième frittage (1250°C, 5 min, P = 90 MPa) entre deux lits de poudre de disilicate d'yttrium afin de former les matériaux modèles dit « revêtus » de cette étude. L'observation de l'interface sous-couche/EBC (voir Figure IV.1) a révélé pour les trois compositions une réactivité entre la couche d'oxyde formée (zone identifiée par l'appellation Z2) et le revêtement en disilicate d'yttrium (zone identifiée par l'appellation Z1). A proximité de la zone Z1, des grains fissurés, de formes et de contrastes différents sont visibles en zone Z2. Ces grains se sont probablement formés par réaction entre le disilicate d'yttrium et le borosilicate formé par oxydation du carbure de silicium et du diborure d'hafnium lors de l'étape de traitement sous air pour enlever le carbone. D'après la littérature, seuls deux composés définis, Y₃BO₆ et YBO₃ existent dans le diagramme de phase B₂O₃-Y₂O₃ [Lain, 1970 ; Li et al., 2004]. Les pointés par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy) présentés en Tableau IV.1 ont permis d'identifier la formation du composé YBO₃ (teneur en Y ≈ teneur en B ≈ 3 x teneur en O). Du bore et de l'yttrium ont été localement détectés au sein de l'oxyde riche en silice. Au sein de la sous-couche (zone Z4), le diborure d'hafnium et l'oxyde d'hafnium ne peuvent pas être distingués par contraste de phase. Du diborure d'hafnium ou de l'oxyde d'hafnium est détecté dans les zones blanches (pointé 7). Un début d'oxydation est observé en surface de la sous-couche (zone Z3). L'oxyde riche en silice (pointé 2) formé par le début d'oxydation du carbure de silicium (pointé 4) a réagi avec l'oxyde d'hafnium (pointé 5) initialement présent ou formé par l'oxydation du diborure d'hafnium (pointé 7) pour former du silicate d'hafnium (pointé 6).

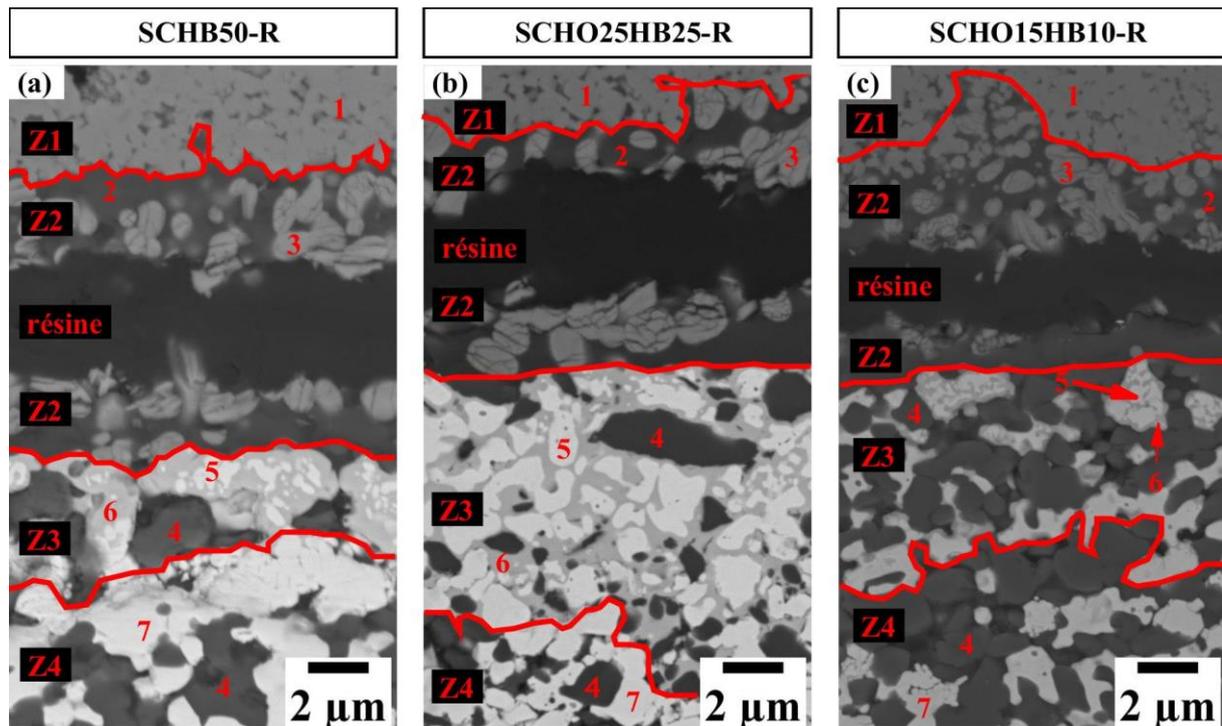


Figure IV.1 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface TGO/DSY des systèmes de sous-couche à base de carbure de silicium avec ajout de diborure d'hafnium et d'oxyde d'hafnium, revêtus par du disilicate d'yttrium, après élaboration par frittage flash et post-traitement d'élimination du carbone (1300°C, air, 1 h) (a) SCHB50-R ; (b) SCHO25HB25-R ; (c) SCHO15HB10-R. Les zones 1 à 4 correspondent au revêtement en disilicate d'yttrium (Z1), à une couche d'interaction entre le disilicate d'yttrium et la couche d'oxyde se séparant en deux (Z2), à la partie supérieure partiellement oxydée de la sous-couche (Z3), à la partie inférieure non oxydée de la sous-couche (Z4). Les numéros 1 à 7 identifient les zones analysées par EDS dont les compositions sont détaillées ci-après en Tableau IV.1.

	1	2	2	3	4	5	6	7	7
	DSY	Oxyde riche en silice	SiO ₂ avec Y et B	YBO ₃	SiC	HfO ₂	HfSiO ₄	HfO ₂	HfB ₂
Si	19 ± 2	33 ± 10	19 ± 5	-	49 ± 2	-	31 ± 5	-	-
C	-	-	-	-	51 ± 2	-	-	-	-
Hf	-	-	-	-	-	45 ± 5	9 ± 5	59 ± 5	45 ± 5
B	-	0 ≤ x ≤ 10	13 ± 5	25 ± 2	-	-	-	41 ± 5	-
O	62 ± 4	67 ± 5	61 ± 5	57 ± 3	-	55 ± 5	60 ± 5	-	55 ± 5
Y	19 ± 2	0 ≤ x ≤ 10	7 ± 5	18 ± 1	-	-	-	-	-

Tableau IV.1 : Composition moyenne en % atomique des points 1 à 7 de la Figure IV.1, déterminée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie sous une tension de 5 kV.

Dans les systèmes Si – 5 % molaire HfB₂ revêtus présentés au chapitre précédent, aucune réactivité entre la couche d'oxyde et l'EBC n'avait pu être observée. La teneur en borure d'hafnium ne doit donc pas dépasser 5 % molaire pour garantir la compatibilité thermochimique du système de barrière environnementale, du fait d'une réactivité destructrice de l'interface à une teneur plus élevée. Une composition avec 50 % molaire de carbure de silicium, 45 % molaire d'oxyde d'hafnium et 5 % molaire de diborure d'hafnium (SCHO45HB5) aurait pu être sélectionnée afin de tester l'influence du remplacement d'une partie de l'oxyde d'hafnium par le diborure d'hafnium. Pour minimiser le nombre de systèmes étudiés et favoriser leur compatibilité thermomécanique avec le substrat en composite à matrice céramique et le revêtement en disilicate de terre rare, une composition présentant une teneur plus faible en ajouts : 75 % molaire de carbure de silicium, 20 % molaire d'oxyde d'hafnium et 5 % molaire de diborure d'hafnium (SCHO20HB5) a été privilégiée. Le coefficient d'expansion thermique de cette composition ($4,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) est comparable à celui de la composition SCHO25.

Les trois compositions de sous-couche retenues dont deux avec ajout d'oxyde d'hafnium et une avec ajout d'un mélange d'oxyde d'hafnium et de diborure d'hafnium sont récapitulées en Tableau IV.2. Elles seront désignées par la suite par l'appellation « systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) ».

Système	Identifiant	Composition (en % molaire)		
		SiC	HfO ₂	HfB ₂
SiC (référence)	SC	100	0	0
SiC-HfO ₂	SCHO25	75	25	0
	SCHO50	50	50	0
SiC-HfB ₂	SCHO20HB5	75	20	5

Tableau IV.2 : Composition (en % molaire) des systèmes de sous-couche à base de carbure de silicium.

1.2. Problématiques de fissuration des matériaux revêtus

Suite à l'élaboration par frittage flash des systèmes SiC-HfO₂ revêtus par du disilicate d'yttrium, des observations en coupe par microscopie optique (MO) (présentées en Figure IV.2) ont révélé la présence de fissures verticales traversant le matériau de sous-couche et se propageant dans la barrière environnementale. Elles sont vraisemblablement apparues au refroidissement du fait des contraintes thermiques générées par la différence de coefficient d'expansion thermique entre la sous-couche et le revêtement en disilicate d'yttrium et par le procédé de frittage. Ces fissures n'étaient pas présentes à l'issue du premier frittage de la sous-couche seule. Les observations en coupe au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons ont permis de confirmer l'absence de réactivité et l'adhérence d'une sous-couche SiC-HfO₂ avec le revêtement en disilicate d'yttrium (Figure IV.3). Un début d'oxydation du carbure de silicium est localement observé.

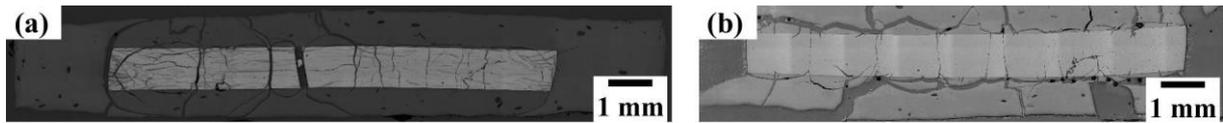


Figure IV.2 : Vue en coupe au MO des systèmes de sous-couche SiC-HfO₂ revêtus par du disilicate d'yttrium après élaboration par frittage flash et post-traitement d'élimination du carbone (1300°C, air, 1 h) (a) SCHO25-R ; (b) SCHO50-R.

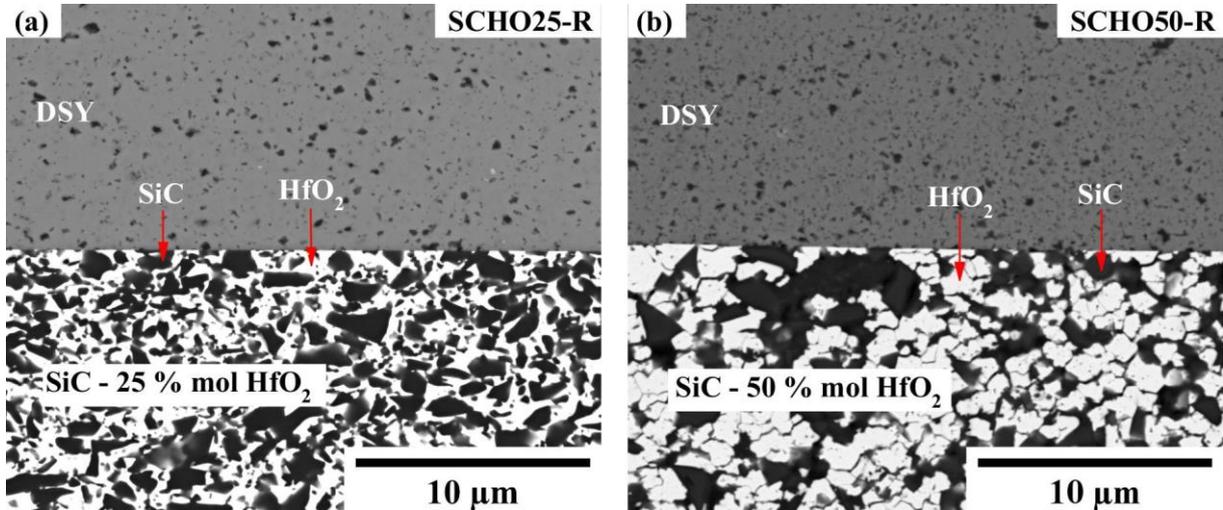


Figure IV.3 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés des systèmes de sous-couche SiC-HfO₂ revêtus par du disilicate d'yttrium après élaboration par frittage flash et post-traitement d'élimination du carbone (1300°C, air, 1 h) (a) SCHO25-R ; (b) SCHO50-R.

La modification du temps de refroidissement (17°C/min au lieu de 130°C/min), la diminution de la pression (90 MPa à 50 MPa) ou encore l'allongement du palier afin de relaxer à chaud les contraintes (5 min de palier sous pression, 5 min au cours desquelles la pression est relâchée jusqu'à la pression initiale de 3 MPa puis 5 min à cette pression initiale) n'ont pas permis de limiter significativement la fissuration des échantillons. Des essais de revêtement par projection plasma de pastilles élaborées par frittage flash de systèmes SCHO50-NR et SCHO20HB5-NR ont été menés pour comprendre si la fissuration est liée à la méthode d'élaboration par frittage flash. Les sous-couches sont préalablement sablées ou texturées à l'aide d'un laser afin de garantir une rugosité initiale suffisante pour garantir l'accroche du revêtement. Les revêtements en disilicate d'yttrium, non fissurés après dépôt, sont systématiquement fissurés et écaillés après un traitement thermique (1350°C, 50 h). Cet écaillage n'est pas observé lorsque des sous-couches en silicium pur sont revêtues par le même procédé, mais une délamination se produit à l'interface Si/DSY, ce qui traduit une mauvaise accroche du revêtement sur les pastilles élaborées par frittage flash. D'autres méthodes d'élaboration (projection plasma à préférer à la CVD ou à la PVD, si le matériau de sous-couche doit être rugueux en surface pour recevoir le revêtement en disilicate par projection) devraient donc être envisagées pour la sous-couche afin d'améliorer son accroche avec le revêtement. Seul le comportement en oxydation des matériaux non revêtus à base de carbure de silicium sera analysé dans ce chapitre.

1.3. Géométrie des matériaux modèles et conditions d'oxydation

Des matériaux modèles des trois compositions SiC avec ajouts et de la référence (SiC pur) ont été élaborés par frittage flash. Les échantillons sont des pastilles de 30 mm de diamètre et de 2,5 mm de hauteur pour les systèmes SCHO20HB5-NR et SCHO50-NR et de 10 mm de diamètre et de 1,5 mm de hauteur pour les systèmes SCHO25-NR et SC-NR. Du fait de la difficulté à fritter les systèmes riches en carbure de silicium en l'absence d'ajout de frittage, le taux de densification des systèmes SCHO25-NR et SC-NR (respectivement 93 et 80 %) est plus faible que celui des systèmes SCHO50-NR et SCHO20HB5-NR (99 %).

Des quarts des pastilles des systèmes SCHO20HB5-NR et SCHO50-NR et les pastilles entières des systèmes SC-NR et SCHO25-NR sont soumis pendant 122 heures à des tests d'oxydation à 1400°C sous air humide (50 kPa d'air/50 kPa d'eau) avec une vitesse de gaz en zone chaude de 35 cm/s. Cinq échantillons sont initialement introduits dans le four pour les systèmes SCHO20HB5-NR, SCHO50-NR, SC-NR et seulement trois échantillons pour le système SCHO25-NR. Pour le système SCHO25-NR un échantillon n'est pas retiré à chaque temps d'oxydation comme pour les autres systèmes. Un échantillon est coupé en deux après 10 heures afin de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde puis oxydé à nouveau et sorti du four après 60 heures. Un échantillon entier est prélevé après 30 heures. Le dernier échantillon est retiré après 122 heures.

2. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles non revêtus

Suite à leur élaboration par frittage flash, les matériaux modèles non revêtus à base de carbure de silicium sont caractérisés afin de contrôler la teneur et la répartition des ajouts. Des observations par microscopie électronique à balayage des matériaux modèles après frittage sont visibles en Figure IV.4. Les systèmes avec ajouts apparaissent denses, contrairement au carbure de silicium pur où de nombreux pores sont visibles. Un début d'oxydation du carbure de silicium est observé à proximité de ces pores. La distribution des ajouts au sein des trois compositions de sous-couche SiC-HfO₂-(HfB₂) est globalement homogène. La teneur en ajout évolue néanmoins à l'échelle locale, puisque des agglomérats sous forme de bandes sont observés. Les clichés étant réalisés en électrons rétrodiffusés, les phases riches en hafnium (HfO₂, HfB₂) apparaissent blanches et le carbure de silicium apparaît gris. Le diborure d'hafnium et l'oxyde d'hafnium ne peuvent pas être différenciés par contraste de phase.

Des cartographies locales à fort grossissement par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ont permis de confirmer la présence de bore au sein du système SCHO20HB5-NR. Le bore est détecté au sein de l'échantillon mais étant un élément léger et en faible teneur, il est difficilement quantifiable. Le ratio R_B de la teneur atomique en silicium sur celle en bore des échantillons a été calculé (Tableau IV.3). La teneur en HfB₂ calculée est variable (6,5 à 10,9 % atomique) et semble surévaluée. La teneur en ajout globale (HfO₂ seul ou celle du mélange HfO₂ + HfB₂) des trois compositions de sous-couche à base de carbure de silicium a été contrôlée. Le ratio R_{Hf} de la teneur atomique en silicium sur celle en hafnium des échantillons a été calculé (Tableau IV.3). Comme au chapitre précédent sur les systèmes Si-HfO₂, ces teneurs locales qualitatives sont inférieures aux valeurs ciblées et seront comparées à des analyses semi-quantitatives de la teneur globale en ajout par diffraction des rayons X. Cette faible détection pourrait être liée à la non détection des raies L de l'hafnium du fait du choix de la tension 5 kV pour réaliser les analyses. Cette tension ne permet que d'exciter les raies K α du silicium et M α de l'hafnium. Elle a été privilégiée afin de favoriser la détection du bore, un élément léger et de limiter le phénomène de fluorescence secondaire pouvant entraîner une surestimation de la fraction atomique du silicium. En effet, les émissions Hf L α (7,9 kV) and Hf L β (9,0 kV) peuvent ré-exciter le silicium, ce qui résulte en une émission de rayons X à 1,7 kV (K α) [Deijkers et al., 2020a]. Cette faible détection pourrait également être liée à la superposition des pics du silicium et de l'hafnium du fait de la proximité de leurs raies principales (Si K α = 1,740 keV et Hf M α = 1,646 keV).

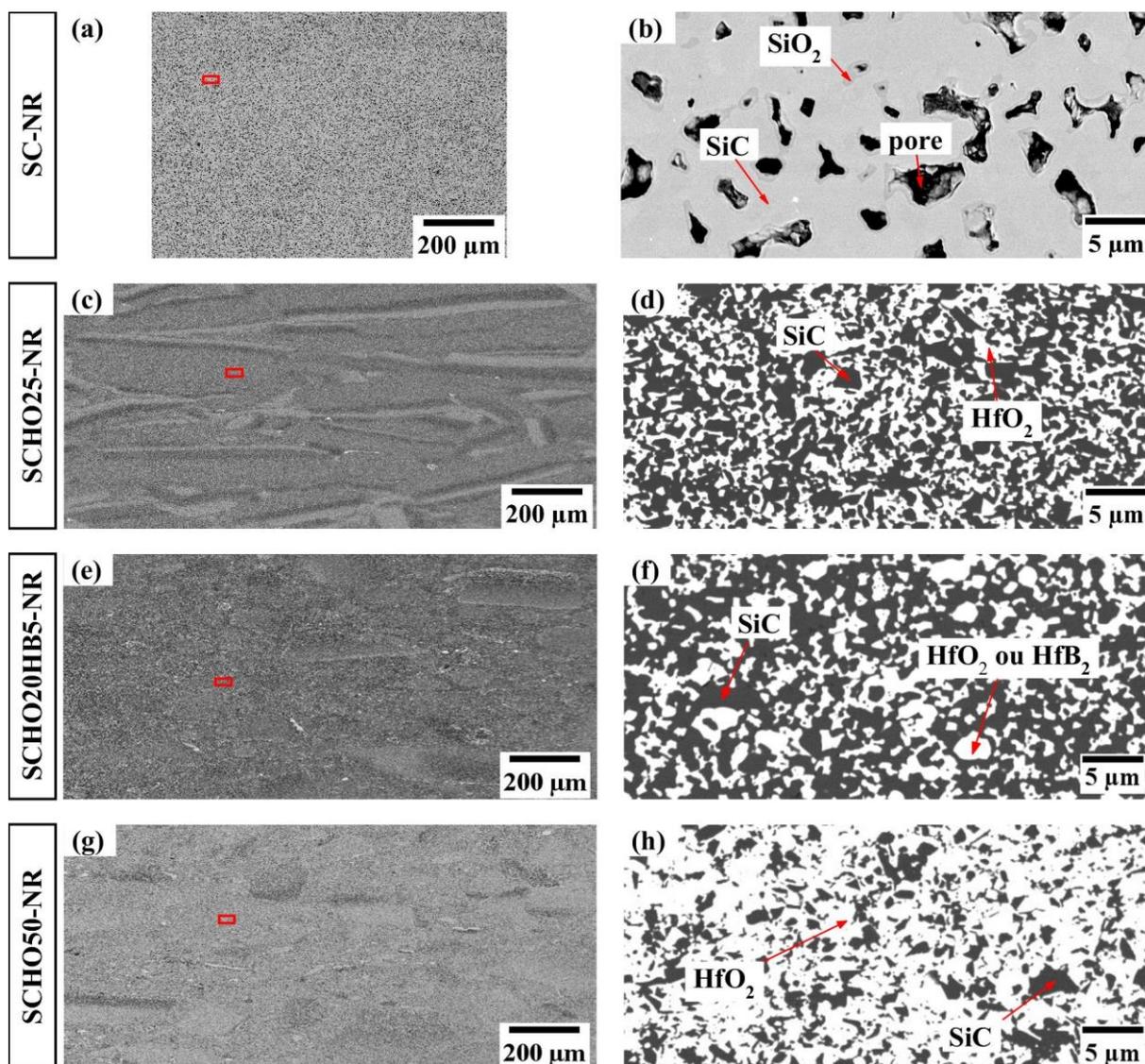


Figure IV.4 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés des systèmes de sous-couche non revêtus à base de carbure de silicium avec ajouts avant oxydation (a) Vue à faible grossissement du système SC-NR ; (b) Détail à plus fort grossissement de l'encadré de l'image a ; (c) Vue à faible grossissement du système SCHO25-NR ; (d) Détail à plus fort grossissement de l'encadré de l'image c ; (e) Vue à faible grossissement du système SCHO20HB5-NR ; (f) Détail à plus fort grossissement de l'encadré de l'image e ; (g) Vue à faible grossissement du système SCHO50-NR ; (h) Détail à plus fort grossissement de l'encadré de l'image g.

Système et identifiant	Ratio R_{Hf} $R_{Hf} = \frac{\% \text{ atomique Si}}{\% \text{ atomique Hf}}$	% molaire global en ajouts	Ratio R_B $R_B = \frac{\% \text{ atomique Si}}{\% \text{ atomique B}}$	% molaire en HfB ₂
SiC – 25 % mol HfO ₂ SCHO25-R	$5,5 \pm 0,3$	15 ± 1 HfO ₂	0	0
SiC – 20 % mol HfO ₂ – 5 % mol HfB ₂ SCHO20HB5-NR	$6,1 \pm 0,1$	14 ± 1 HfO ₂ + HfB ₂	Variable $3,5 < R_B < 6,1$	Variable 6,5 à 10,9
SiC – 50 % mol HfO ₂ SCHO50-NR	$2,0 \pm 0,1$	33 ± 1 HfO ₂	0	0

Tableau IV.3 : Détermination de la teneur molaire en ajout des systèmes à base de carbure de silicium avec ajouts à partir des analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sous une tension de 5 kV.

La nature des phases cristallines présentes au sein des matériaux après frittage a été déterminée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés entre 18 et 38° en Figure IV.5. Les phases cristallines détectées correspondent à celles des poudres initiales, ce qui confirme la compatibilité thermo-chimique des ajouts avec le carbure de silicium à haute température. Le carbure de silicium étant de type α , le polytype 6H de structure hexagonale est détecté. Des pics de plus faible intensité d'un autre polytype de structure hexagonale (4H) sont également visibles sur les diffractogrammes. La température de frittage étant située en dessous de la température de transformation de phase, l'oxyde d'hafnium est sous forme monoclinique. Le diborure d'hafnium est détecté au sein du système SCHO20HB5-NR.

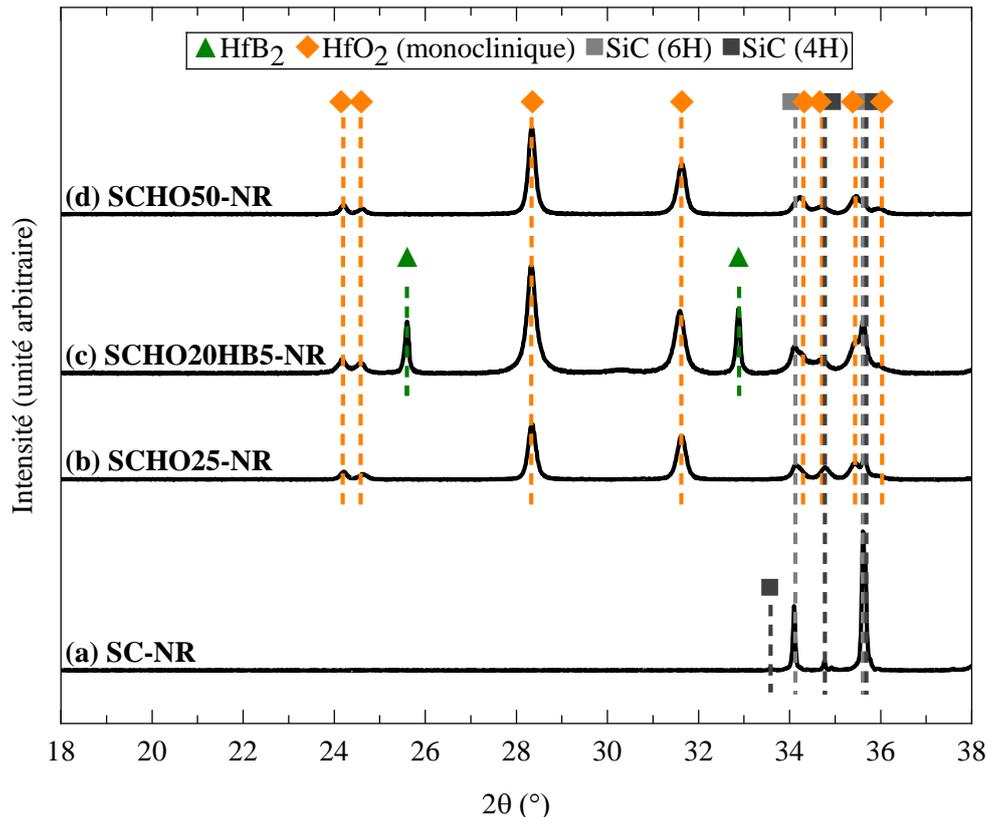


Figure IV.5 : Diffractogrammes des systèmes de sous-couche à base de carbure de silicium après élaboration et avant oxydation ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) (a) SC-NR ; (b) SCHO25-NR ; (c) SCHO20HB5-NR ; (d) SCHO50-NR.

Une analyse semi-quantitative à l'aide du logiciel EVA a été menée. Cette analyse, dont la méthode a été précisée en partie 3.2 du Chapitre II, utilise la hauteur des pics des diffractogrammes et l'intensité des phases dans la base de données. L'ajustement de la hauteur des pics est effectué aux positions 2θ : 24,2° pour HfO₂ (monoclinique), 42,1° pour HfB₂, 38,1° pour SiC (6H). Il semble que la teneur en ajout d'oxyde d'hafnium soit inférieure aux valeurs cibles (Tableau IV.4). Ces valeurs sont similaires à celles obtenues à partir des analyses EDS au centre des pastilles, sauf pour SCHO50-NR dont le pourcentage molaire en ajout est nettement supérieur. La teneur en diborure d'hafnium déterminée dans le cas du système SCHO20HB5-NR est proche de la valeur cible.

Système	Identifiant	% molaire en ajout
SiC – 25 % mol HfO ₂	SCHO25-NR	16 ± 2
SiC – 20 % mol HfO ₂ – 5 % mol HfB ₂	SCHO20HB5-NR	HfO ₂ : 12 ± 2 HfB ₂ : 5 ± 1
SiC – 50 % mol HfO ₂	SCHO50-NR	42 ± 5

Tableau IV.4 : Détermination de la teneur molaire en ajout des systèmes à base de carbure de silicium par analyse semi-quantitative des diffractogrammes DRX de la Figure IV.5.

3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus

3.1. Cinétique d'oxydation

La variation de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) au cours des essais d'oxydation sous air humide ont été comparées à celles du carbure de silicium pur.

3.1.1. Variation de masse

La prise de masse des différents systèmes en fonction du temps d'oxydation est représentée en Figure IV.6. Les points représentent les valeurs moyennées des prises de masse des différents échantillons mesurées à un temps donné. Les courbes correspondent aux modélisations de la cinétique de prise de masse à partir des données expérimentales. Les écarts types autour des moyennes de prise de masse des différents échantillons sont également indiqués. Un seul échantillon restant au sein du four pour le système SCHO25-NR après 60 et 122 heures, aucun écart type n'a pu être déterminé à ces temps (l'incertitude associée à la mesure est non significative). Plusieurs échantillons étant vieillissés simultanément entre 0 et 122 heures, les écarts types sont indiqués à chaque temps pour les systèmes SCHO50-NR et SCHO20HB5-NR. Les prises de masse d'un seul des échantillons sont représentées pour le système SC-NR puisqu'une grande disparité des variations de masse a été observée entre les échantillons. La variation de masse après 10 heures du système SC-NR est par exemple comprise entre 4,7 et 11,0 mg.cm⁻². Les prises de masse des systèmes SCHO25-NR et SCHO20HB5-NR sont comparables (≈ 33 mg.cm⁻² après 122 heures) et supérieures à celles de SCHO50-NR (≈ 22 mg.cm⁻² après 122 heures). Les prises de masse des trois compositions de sous-couche SiC-HfO₂-(HfB₂) sont supérieures à celle du système de référence SC-NR (4,4 mg.cm⁻² après 122 heures).

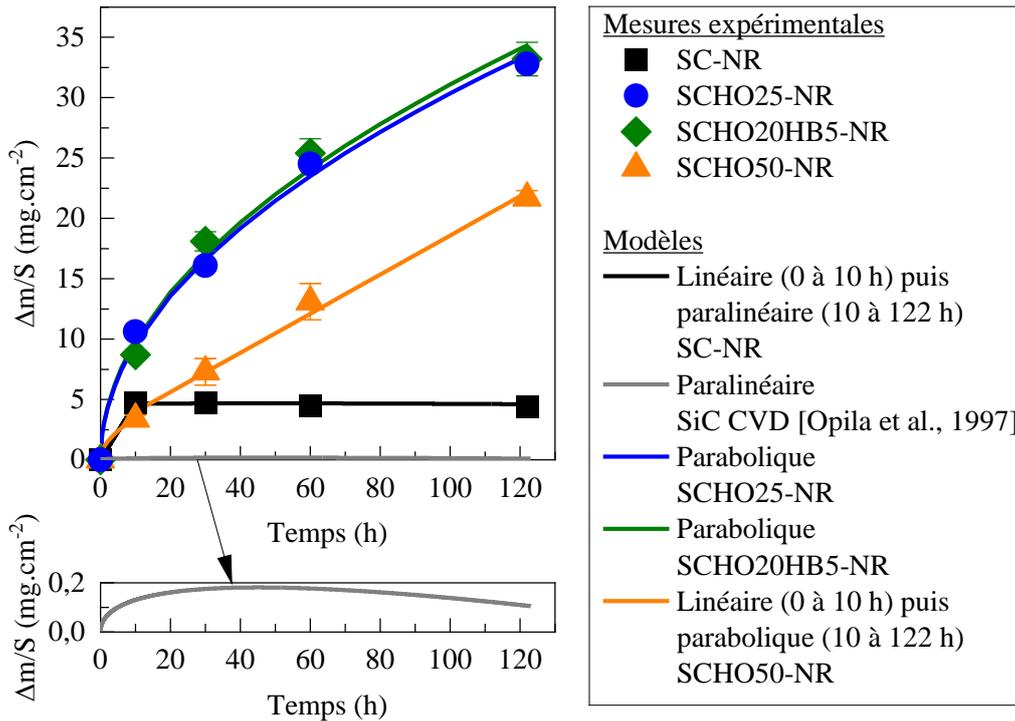


Figure IV.6 : Variation de masse mesurée (symbole) et calculée (courbe) des systèmes de sous-couche non revêtus à base de carbure de silicium en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa air/50 kPa H₂O, $v_{\text{gaz}} = 35$ cm/s en zone chaude).

La cinétique de prise de masse du carbure de silicium est paralinéaire, mais initialement un régime linéaire se distingue aux temps courts ($t < 10$ h). La différence initiale de comportement pourrait être liée à une oxydation rapide du matériau à travers les pores, puisque la porosité de ce matériau (20 %) est importante par rapport aux autres matériaux. Les prises de masse observées sont supérieures aux prises de masse attendues pour un échantillon dense de carbure de silicium. Les constantes cinétiques d'oxydation déterminées au cours des travaux de Opila seront donc utilisées pour la référence en carbure de silicium [Opila et al., 1997].

Afin de déterminer le type de comportement en oxydation des trois compositions de sous-couche SiC-HfO₂-(HfB₂), une régression des points expérimentaux est effectuée selon l'équation :

$$\ln(x) = \ln(k) + n \times \ln(t) \quad \text{Équation IV.1}$$

avec x la prise de masse surfacique ou l'épaisseur de la couche d'oxyde, t le temps et n et k des constantes.

Pour les deux systèmes SCHO25-NR et SCHO20HB5-NR, le coefficient n est environ égal à 0,5 et $\ln(k)$ est environ égal à 1. L'allure des prises de masse peut ainsi être représentée par l'équation de type parabolique :

$$x = \sqrt{k_p \times t}. \quad \text{Équation IV.2}$$

avec x la prise de masse surfacique ou l'épaisseur de la couche d'oxyde, t le temps et k_p la constante parabolique d'oxydation.

Les constantes paraboliques de la variation de masse de ces deux systèmes au cours de l'oxydation, déterminées par régression des données expérimentales selon l'Équation IV.2 sont semblables (≈ 9 mg².cm⁻⁴.h⁻¹, Tableau IV.5). Elles sont accélérées d'un facteur 3000 par rapport à la constante parabolique du carbure de silicium (3×10^{-3} mg².cm⁻⁴.h⁻¹ selon [Opila et al., 1997]).

Pour le système SCHO50-NR, la régression selon l'Équation IV.1 donne $n = 0,74 \pm 0,02$ et $\ln(k) = -0,51 \pm 0,07$. Ni un régime parabolique ($n = 0,5$) ni un régime linéaire ($n = 1$) ne parviennent à décrire de façon satisfaisante la cinétique de prise de masse de ce système entre 0 et 122 heures. Les coefficients de détermination (R^2) sont respectivement de 0,95 pour une modélisation parabolique et 0,97 pour une modélisation linéaire. Il semble que la courbe pourrait être décrite par un régime mixte, d'abord parabolique selon l'Équation IV.2 aux temps courts (< 10 heures) puis linéaire selon l'Équation IV.3.

$$x = k_L \times t \quad \text{Équation IV.3}$$

avec x la prise de masse surfacique ou l'épaisseur de la couche d'oxyde, t le temps et k_L la constante linéaire d'oxydation.

La constante parabolique de la variation de masse au cours de l'oxydation du système SCHO50-NR ($3,1 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$) est trois fois plus faible que celle des systèmes SCHO20HB5-NR et SCHO25-NR. La réalisation d'un essai sur un temps d'oxydation plus long permettrait de préciser le type de comportement. La contribution de la prise de masse par formation de la couche d'oxyde est très élevée et dicte la variation de masse globale. La contribution de la perte de masse par volatilisation devient non significative.

Système	Identifiant	Modèle	Constantes cinétiques ⁽¹⁾	R ²	Densité relative
SiC – 25 % mol HfO ₂	SCHO25-NR	Parabolique	$k_p = 9,2 \pm 0,3$	0,99	93
SiC – 20 % mol HfO ₂ – 5 % mol HfB ₂	SCHO20HB5-NR	Parabolique	$k_p = 9,7 \pm 0,5$	0,99	99
SiC – 50 % mol HfO ₂	SCHO50-NR	Parabolique	$k_p = 3,1 \pm 0,5$	0,95	99
		Linéaire	$k_L = 0,19 \pm 0,01$	0,97	
SiC	SC-NR	Paralinéaire	$k_p^{(2)} = 3 \times 10^{-3}$; $k_l^{(2)} = 3 \times 10^{-3}$	/	80

⁽¹⁾ k_p , constante parabolique d'oxydation en $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$, k_L constante linéaire d'oxydation en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ et k_l constante de volatilisation de la silice en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

⁽²⁾ d'après [Opila et al., 1997].

Tableau IV.5 : Constantes cinétiques de variation de masse des systèmes de sous-couche non revêtus à base de carbure de silicium au cours d'une oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa air/50 kPa H₂O, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

3.1.2. Epaisseur de la couche d'oxyde

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde des différents systèmes en fonction du temps d'oxydation est présentée en Figure IV.7. Les points représentent la valeur moyennée de l'épaisseur de la couche d'oxyde et les courbes les modélisations de la cinétique d'oxydation à partir des données expérimentales. Les épaisseurs des couches d'oxyde des trois compositions SiC-HfO₂-(HfB₂) sont très supérieures à celle du carbure du silicium (des centaines de microns contre quelques microns). L'épaisseur du système SCHO20HB5-NR ($0,9 \pm 0,1 \text{ mm}$ après 122 heures) est supérieure à celle des systèmes SCHO25-NR ($0,8 \pm 0,05 \text{ } \mu\text{m}$ après 122 heures) et SCHO50-NR ($0,6 \pm 0,1 \text{ mm}$ après 122 heures).

La cinétique de variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde du carbure de silicium est paralinéaire. De façon analogue aux variations de masse, un régime linéaire se distingue aux temps courts ($t < 10 \text{ h}$). Les régressions effectuées selon l'Équation IV.1 indiquent que la cinétique de variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde du système SCHO20HB5-NR semble parabolique ($n = 0,52 \pm 0,03$ et $\ln(k) = 4,3 \pm 0,1$) comme sa cinétique de prise de masse. Pour les systèmes SCHO25-NR et SCHO50-NR, les cinétiques de variation d'épaisseur semblent pouvoir être décrites par un comportement linéaire ($n = 1,09 \pm 0,03$ et $\ln(k) = 1,5 \pm 0,1$ pour SCHO25-NR, $n = 0,83 \pm 0,01$ et

$\ln(k) = 2,42 \pm 0,04$ pour SCHO50-NR). Les constantes cinétiques et les coefficients de détermination (R^2) des modélisations suivant l'Équation IV.2 et l'Équation IV.3 sont détaillés en Tableau IV.6.

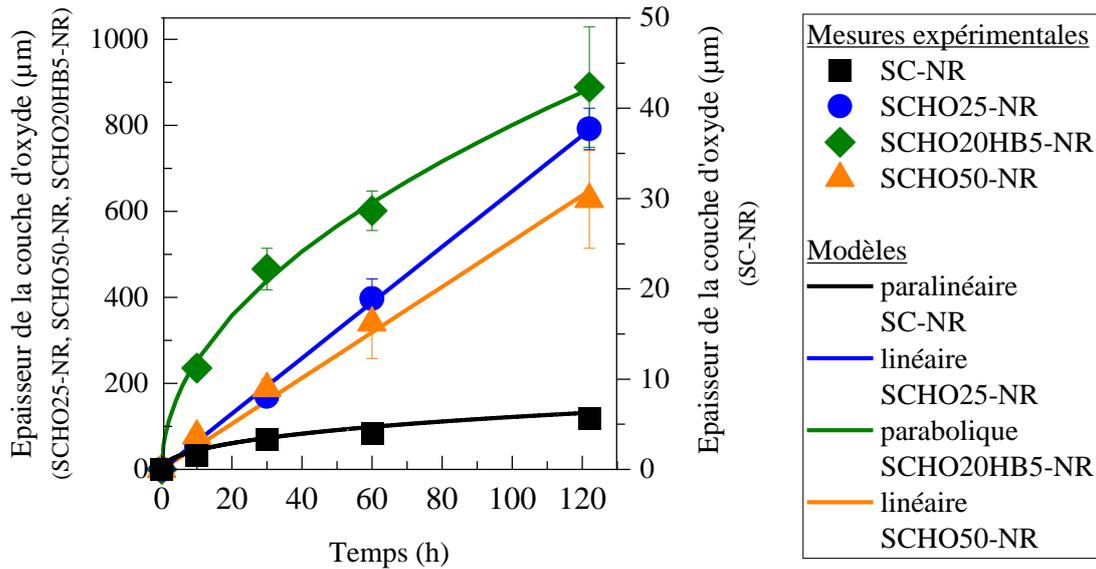


Figure IV.7 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée (symbole) et calculée (courbes) des systèmes de sous-couche non revêtus à base de carbure de silicium en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa air/50 kPa H₂O, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Système	Identifiant	Modèle	Constantes cinétiques ⁽¹⁾	R ²	Densité relative
SiC – 25 % mol HfO ₂	SCHO25-NR	Linéaire	$k_L = 6,5 \pm 0,1$	0,99	93
SiC – 20 % mol HfO ₂ – 5 % mol HfB ₂	SCHO20HB5-NR	Parabolique	$k_p = (6,4 \pm 0,2) \times 10^3$	0,99	99
SiC – 50 % mol HfO ₂	SCHO50-NR	Linéaire	$k_L = 5,3 \pm 0,2$	0,99	99
SiC	SC-NR	Paralinéaire ⁽²⁾	$k_p^{(2)} = 0,5$; $k_l^{(2)} = 0,02$	/	/

⁽¹⁾ k_p , constante parabolique d'oxydation en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ et k_L constante linéaire d'oxydation en $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ et k_l constante de volatilisation de la silice en $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$.

⁽²⁾ d'après [Opila et al., 1997].

Tableau IV.6 : Constantes cinétiques de variation d'épaisseur de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche non revêtus à base de carbure de silicium au cours d'une oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa air/50 kPa H₂O, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

3.1.3. Comparaison entre les variations de masse et les variations de l'épaisseur de la couche d'oxyde

L'épaisseur de la couche d'oxyde du système SCHO20HB5-NR est supérieure à celle du système SCHO25-NR entre 0 et 122 heures d'oxydation, alors que la variation de masse de ces deux systèmes est comparable. De plus, les épaisseurs de la couche d'oxyde des systèmes SCHO25-NR et SCHO50-NR sont similaires tandis que leurs variations de masse sont différentes.

La cinétique d'oxydation de la couche d'oxyde étant élevée, les pertes de masse par volatilisation en présence de vapeur d'eau de la silice et de l'oxyde de bore sont faibles par rapport aux prises de masse par oxydation du matériau de sous-couche. La variation de masse représente donc le gain de masse global par oxydation des éléments constitutifs du matériau de sous-couche (carbure de silicium, diborure d'hafnium). Elle comptabilise la prise de masse liée à la formation des oxydes (silice,

et en cas d'ajout de diborure d'hafnium, oxyde d'hafnium) au sein de la couche d'oxyde et au-delà dans la zone partiellement oxydée du matériau de sous-couche.

L'épaisseur de la couche d'oxyde représente l'épaisseur totalement oxydée du matériau de sous-couche, une partie de la zone partiellement oxydée du matériau de sous-couche pouvant également être comptabilisée du fait de la difficulté à déterminer l'interface zone partiellement oxydée/couche d'oxyde. Cette épaisseur prend en compte la somme des épaisseurs de l'ensemble des composés (la silice, l'oxyde d'hafnium et potentiellement le silicate d'hafnium et le carbure de silicium non oxydé) et des éventuels vides (les fissures et les pores) présents dans la zone mesurée.

La formation par oxydation de silice et d'oxyde d'hafnium est comptabilisée dans la variation de masse et dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. Par contre, l'oxydation partielle du matériau de sous-couche sous la couche uniquement d'oxyde (TGO) identifiée est comptabilisée dans la prise de masse mais pas dans celle de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

La différence entre les prises de masse et les variations d'épaisseur de la couche d'oxyde peut vraisemblablement s'expliquer par l'oxydation partielle du matériau de sous-couche, comptabilisée dans la prise de masse mais pas dans l'épaisseur de la couche d'oxyde, et par l'influence de la formation de pores sur l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

3.2. Microstructure après oxydation

Les couches d'oxyde des systèmes à base de carbure de silicium avec ajouts ont été caractérisées en surface et en coupe et comparées à la couche d'oxyde du carbure de silicium en l'absence d'ajouts.

3.2.1. En surface

Des clichés par microscopie optique des systèmes de sous-couche non revêtus à base de carbure de silicium avant et au cours de l'oxydation sont présentés en Figure IV.8. Avant oxydation, les systèmes SC-NR, SCHO25-NR et SCHO50-NR sont de la couleur de la poudre de carbure de SiC α utilisée (gris clair/vert). La teinte des systèmes SCHO20HB5-NR avant oxydation est gris foncé du fait de la présence des ajouts de diborure d'hafnium. Des liserés blancs dus à l'agglomération locale de l'oxyde d'hafnium sont visibles dans les trois systèmes contenant cet ajout. Après oxydation, une couche d'oxyde se forme en surface des échantillons. Cette couche est de couleur gris clair et irisée pour le système SC-NR et de couleur blanche pour les systèmes avec ajouts (SCHO25-NR, SCHO20HB5-NR et SCHO50-NR). Les couches d'oxyde de l'ensemble des systèmes sont adhérentes au matériau de sous-couche. Des fissures et une délamination de la couche d'oxyde sont observées à partir de 30 heures au niveau des bords des échantillons pour les trois compositions de SiC avec dopants. Des fissures sont perceptibles à l'œil nu en surface des échantillons SCHO25-NR. Les observations à plus fort grossissement (échelle du mm) dans les zones indiquées par les cadres rouges ont révélé la formation de fissures en surface de la couche d'oxyde des systèmes SCHO25-NR et SCHO50-NR. Aucune fissure n'est visible à cette échelle dans les systèmes SCHO20HB5-NR et SC-NR. Des cavités (creux) se forment dès 10 heures dans la couche d'oxyde du système SCHO20HB5-NR, alors qu'aucun relief n'est mis en évidence pour les autres systèmes.

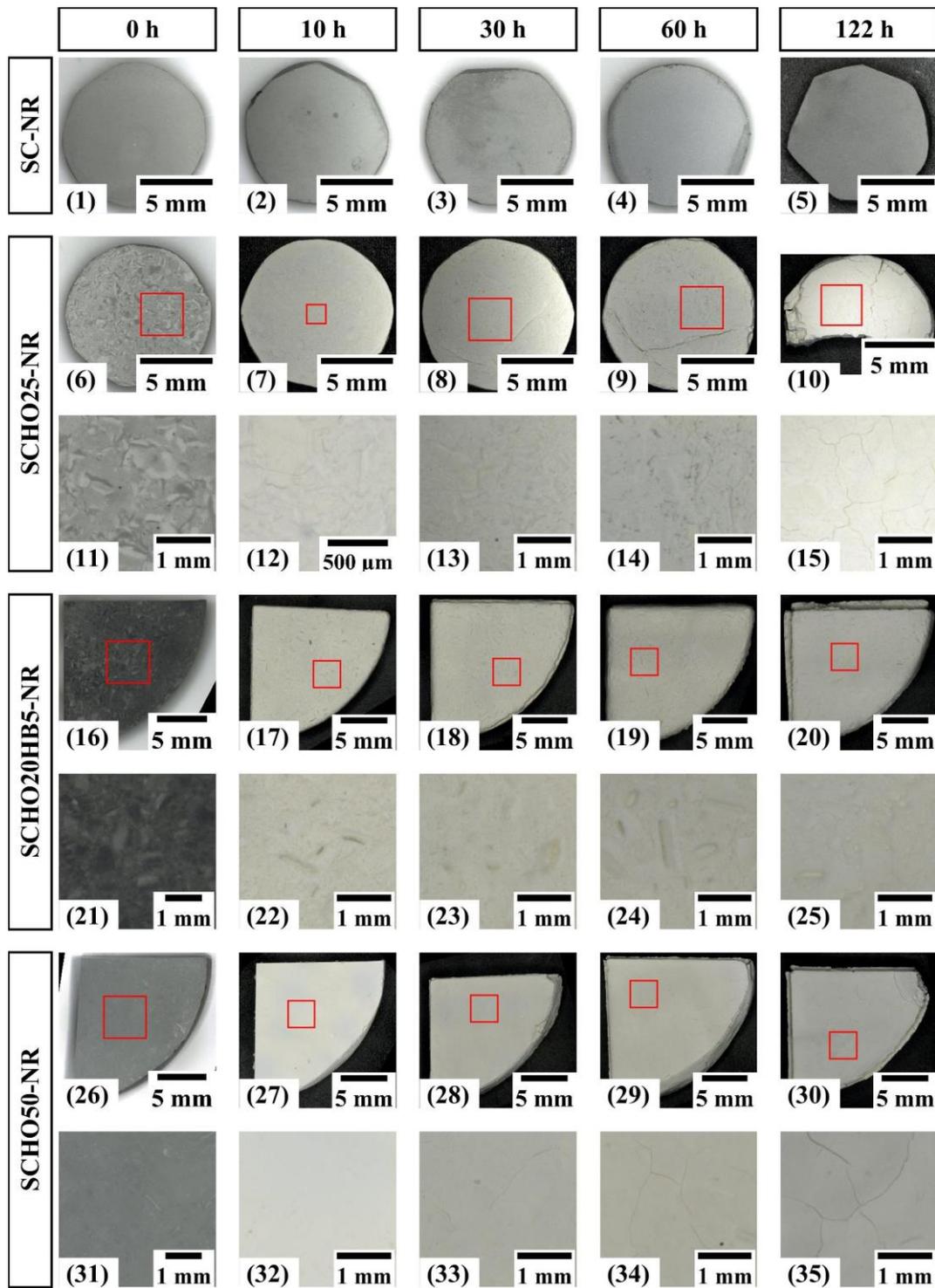


Figure IV.8 : Observations par microscopie optique de l'état de surface des systèmes de sous-couche non revêtus à base de carbure de silicium au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (1) à (5) SC-NR ; (6) à (15) SCHO25-NR ; (16) à (25) SCHO20HB5-NR ; (26) à (35) SCHO50-NR. Les encadrés rouges sur les images de numérotation n correspondent aux zones pour lesquelles des images à plus fort grandissement sont données dans l'image $n+5$ située en dessous.

La morphologie de la surface des couches d'oxyde après 122 heures a été observée à plus fort grossissement (échelle du μm) par microscopie électronique à balayage. La couche d'oxyde formée en surface du système SC-NR (Figure IV.9 a à c) est dense et périodiquement fissurée. Le pas de fissuration (distance moyenne entre deux fissures consécutives), mesuré par analyse d'image selon la méthode du diamètre de Féret est de $33 \pm 8 \mu\text{m}$. Cette valeur est similaire au pas de fissuration observé au chapitre précédent sur le système Si – 25 % molaire HfO₂ après 100 heures ($31 \pm 17 \mu\text{m}$ pour une épaisseur d'oxyde semblable d'environ $6 \mu\text{m}$). Ces fissures se sont vraisemblablement développées au refroidissement dans le but de relaxer les contraintes générées par la transformation de phase de la cristobalite (transformation de la phase β en α à 220°C avec une contraction volumique de 5 %). La couche d'oxyde du système SC-NR est composée en surface d'après les analyses EDS de silice ($67 \pm 1 \%$ atomique en oxygène et $33 \pm 1 \%$ atomique en silicium).

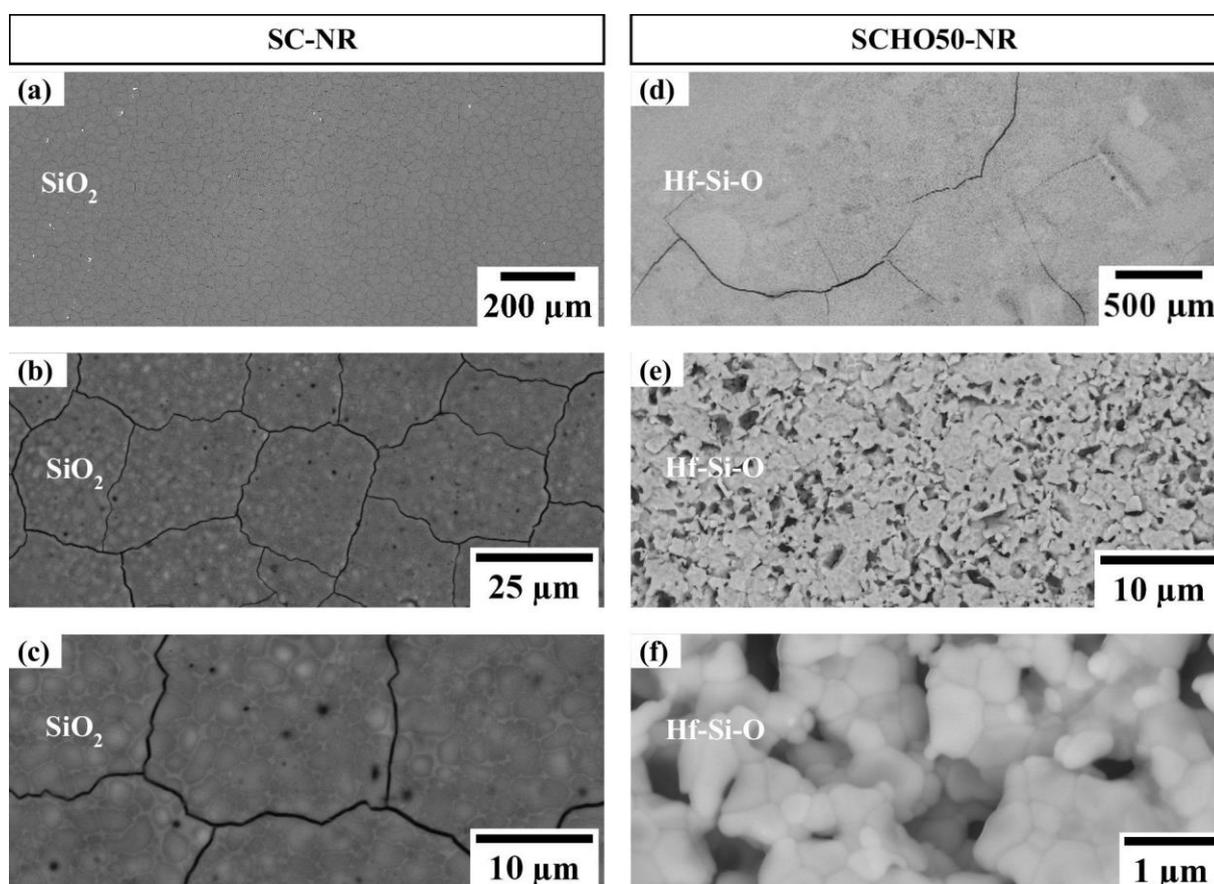


Figure IV.9 : Vue au MEB en électrons rétrodiffusés de la surface des systèmes SC-NR et SCHO50-NR après 122 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) à (c) SC-NR à des grossissements croissants; (d) à (f) SCHO50-NR à des grossissements croissants.

Les systèmes SCHO25-NR, SCHO20HB5-NR, SCHO50-NR forment après oxydation une structure poreuse Hf-Si-O comparable à celle observée au chapitre précédent sur les systèmes Si-HfO₂ (Figure IV.9 d à f ; Figure IV.10). Cette structure est constituée d'oxyde d'hafnium partiellement ou totalement transformé en silicate d'hafnium. Le bore semble empêcher la fissuration globale de la couche d'oxyde, puisque seule la couche d'oxyde du système SCHO20HB5-NR n'est pas fissurée. Des reliefs sont observés sur le système SCHO25-NR. Dans la couche d'oxyde, trois zones Z1, Z2 et Z3 se distinguent sur les images MEB au sein des systèmes SCHO25-NR et SCHO20HB5-NR. La dénomination Z1, Z2 et Z3 est liée à la proportion croissante de particules riches en hafnium au sein des différentes zones. La forme de ces zones (bandes) rappelle les agglomérats d'oxyde d'hafnium ou de diborure d'hafnium observés dans les échantillons avant oxydation. Elle semble indiquer que l'existence de ces zones est due aux hétérogénéités locales de teneur en ajout au sein des systèmes de sous-couche. Un seul type de zone est visible au sein des systèmes SCHO50-NR.

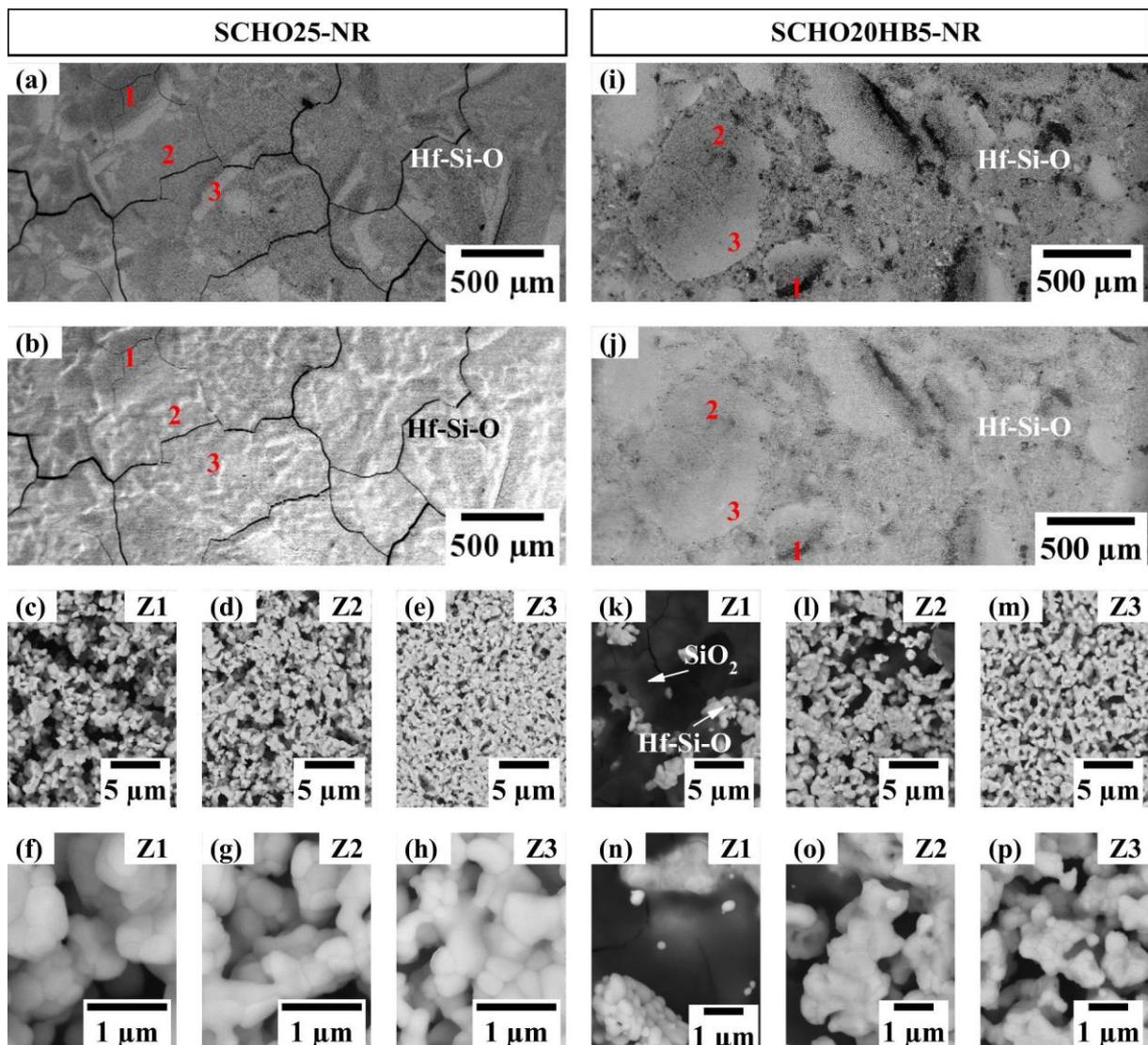


Figure IV.10 : Vue au MEB en électrons rétrodiffusés de la surface des systèmes SCHO20HB5-NR et SCHO25-NR après 122 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) à (h) SCHO25-NR à des grandissements croissants; (i) à (p) SCHO20HB5-NR à des grandissements croissants. Trois zones sont distinguées en fonction de la fraction surfacique en particules Hf-Si-O.

Pour chaque zone, la fraction surfacique de Hf-Si-O et la composition ont été analysées sur des images de 50 x 40 μm (voir Tableau IV.7). La zone 1 du système SCHO20HB5-NR est contrairement à celle du système SCHO25-NR fissurée. Cette différence est peut-être liée à une teneur un peu plus faible en particules Hf-Si-O et donc plus importante en silice (teneur atomique en hafnium de 10 % contre 15 % atomique et teneur en silicium de 26 % contre 10 % atomique). La présence d'oxyde de bore même si très momentanée, avant de se volatiliser, peut contribuer à abaisser la viscosité de la silice et favoriser une relaxation des contraintes par déformation et réarrangement granulaire. Dans la zone 2 et la zone 3, les fractions surfaciques de particules Hf-Si-O sont comparables entre les systèmes SCHO25-NR et SCHO20HB5-NR (environ 60 % en zone 2 et environ 70 % en zone 3). La fraction surfacique de particules Hf-Si-O au sein du système initialement le plus riche en particules HfO₂ est supérieure (80 %). Les analyses élémentaires révèlent une composition globale du système SCHO50-NR et locale en zone 2 et 3 du système SCHO25-NR se rapprochant de celle du silicate d'hafnium (teneur en Si ≈ teneur en Hf ≈ 1/4 x teneur en O) alors que celle du système SCHO20HB5-NR est plus riche en silicium qu'en hafnium (teneur en Si ≈ 2 x teneur en Hf). Ces analyses élémentaires, à une profondeur d'un ordre de grandeur du micron renseignent sur les phases présentes au sein de la couche d'oxyde après 122 heures : l'extrême surface des systèmes SCHO50-NR et SCHO25-NR est majoritairement constituée de silicate d'hafnium alors que celle des systèmes SCHO20HB5-NR est vraisemblablement composée d'un mélange de HfO₂, de HfSiO₄ et de SiO₂.

Zone	SCHO20HB5-NR				SCHO25-NR				SCHO50-NR			
	Composition (% atomique) (± 1)			f _{surfacique} Hf-Si-O (± 1)	Composition (% atomique) (± 1)			f _{surfacique} Hf-Si-O (± 1)	Composition (% atomique) (± 1)			f _{surfacique} Hf-Si-O (± 1)
	Hf	Si	O		Hf	Si	O		Hf	Si	O	
Z1	10	26	64	9	15	10	75	56	15	13	72	80
Z2	11	22	67	59	14	18	68	63				
Z3	13	21	66	70	14	18	68	75				

Tableau IV.7 : Evolution de la composition et de la fraction surfacique occupée par les particules Hf-Si-O en surface des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) non revêtus après 122 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, v_{gaz} = 35 cm/s en zone chaude).

Des analyses par diffraction des rayons X ont permis de déterminer la nature des phases cristallines présentes en surface de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation.

La couche d'oxyde du système SC-NR est cristallisée du fait de l'influence de la vapeur d'eau et/ou des impuretés libérées par le tube en alumine en présence de vapeur d'eau [Ainger, 1966 ; Opila, 1995 ; 1999]. Elle est majoritairement constituée de cristobalite et minoritairement de tridymite (voir Figure IV.11 a.). La formation de tridymite peut s'expliquer par l'influence des impuretés sur la transformation de la cristobalite en tridymite [Opila, 1995]. L'intensité des pics de cristobalite et de tridymite augmente au cours du temps d'oxydation du fait de la croissance de la couche d'oxyde.

Au sein des couches d'oxyde des systèmes SCHO25-NR, SCHO20HB5-NR et SCHO50-NR, trois phases cristallisées sont détectées : la cristobalite, l'oxyde d'hafnium sous forme monoclinique et le silicate d'hafnium (voir Figure IV.11 b et Figure IV.12). Contrairement au système SC-NR, le carbure de silicium n'est plus détectable sur les diffractogrammes après oxydation. La profondeur de pénétration de la radiation Cu K α au sein des différents constituants de la couche d'oxyde est de l'ordre de la dizaine de microns. Seule la partie supérieure de la couche d'oxyde est analysée pour ces trois systèmes.

La comparaison des diffractogrammes des trois compositions avec ajouts met en évidence une variation relative entre l'intensité des pics de l'oxyde d'hafnium monoclinique et du silicate d'hafnium au cours du temps d'oxydation. La diminution de l'intensité des pics HfO₂ alors que celle des pics de HfSiO₄ augmente, confirme la réaction progressive de l'oxyde d'hafnium avec la silice pour former le silicate d'hafnium. Similairement aux systèmes de sous-couche Si-HfO₂ et Si-HfB₂ analysés au chapitre précédent, le silicate d'hafnium se forme dès 10 heures d'oxydation pour l'ensemble des systèmes SiC avec ajouts. Après 122 heures, les pics les plus intenses sont ceux du silicate d'hafnium pour tous les systèmes. La présence de pics d'oxyde d'hafnium monoclinique rend compte d'une quantité résiduelle d'oxyde d'hafnium non converti en silicate d'hafnium. La silice est cristallisée dans la couche d'oxyde des trois systèmes SiC avec ajouts sous forme de cristobalite, similairement à la couche d'oxyde du système SC-NR. La tridymite n'est pas détectée dans les couches d'oxyde des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂), vraisemblablement du fait d'une faible intensité des pics. A partir de 60 heures, le pic le plus intense de la cristobalite à $2\theta = 21,98^\circ$ n'est plus visible sur le diffractogramme du système SCHO50-NR. Ce pic est néanmoins toujours observé après 122 heures pour les systèmes SCHO20HB5-NR et SCHO25-NR (à relier certainement au fort excès de Si vis-à-vis de Hf dans ces matériaux initialement).

Ces analyses de la partie supérieure de la couche d'oxyde sur une épaisseur de quelques dizaines de microns révèlent une déplétion complète en silice cristallisée dans le cas d'une forte teneur en ajout (50 % molaire d'oxyde d'hafnium), et la présence de silice résiduelle dans le cas d'une faible teneur en ajout (25 % molaire d'oxyde d'hafnium ou 20 % molaire d'oxyde d'hafnium/5 % molaire de diborure d'hafnium).

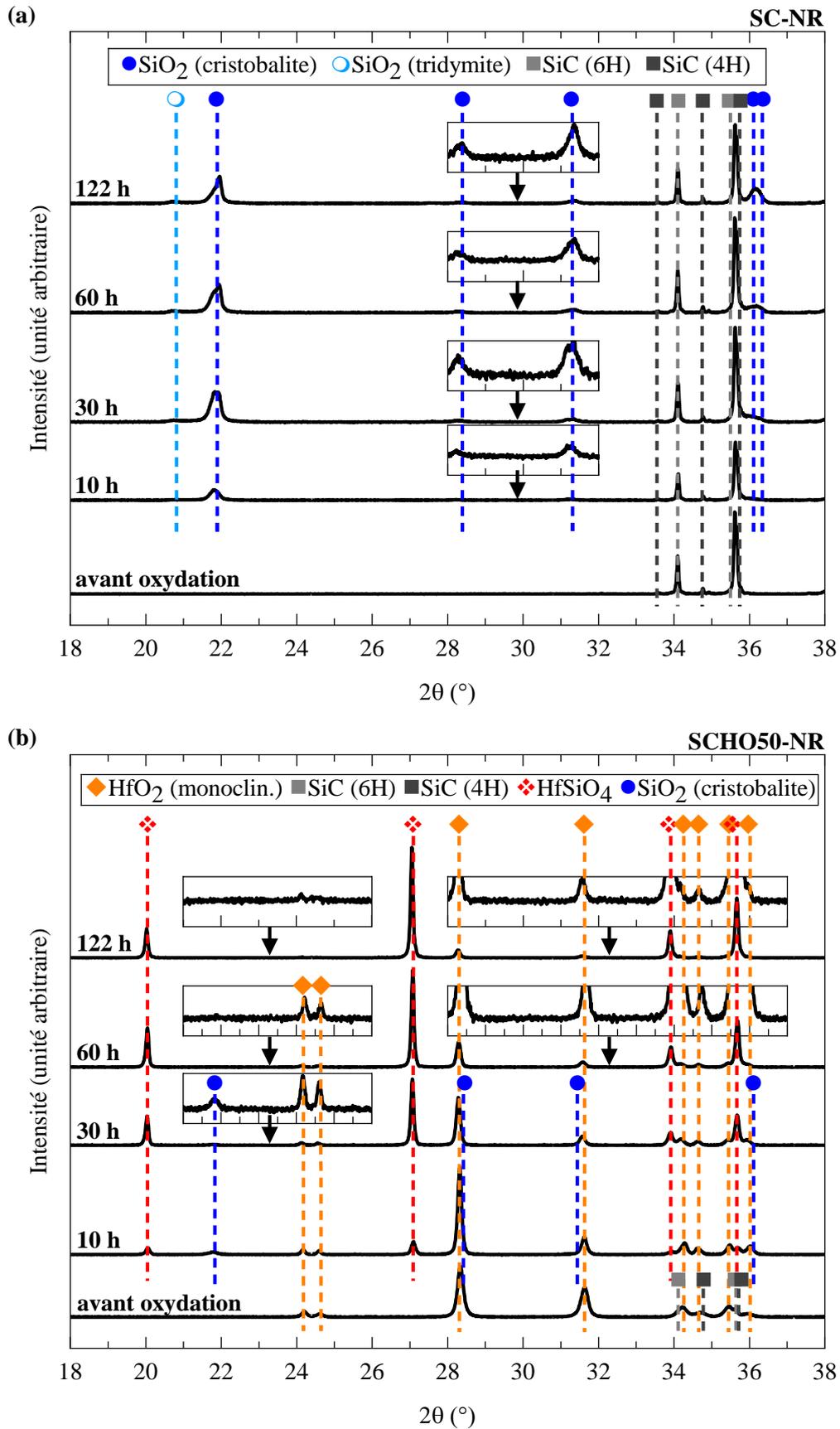


Figure IV.11 : Diffractogrammes ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) entre 18° et 38° 2θ de la surface des systèmes SC-NR et SCHO50-NR au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SC-NR ; (b) SCHO50-NR.

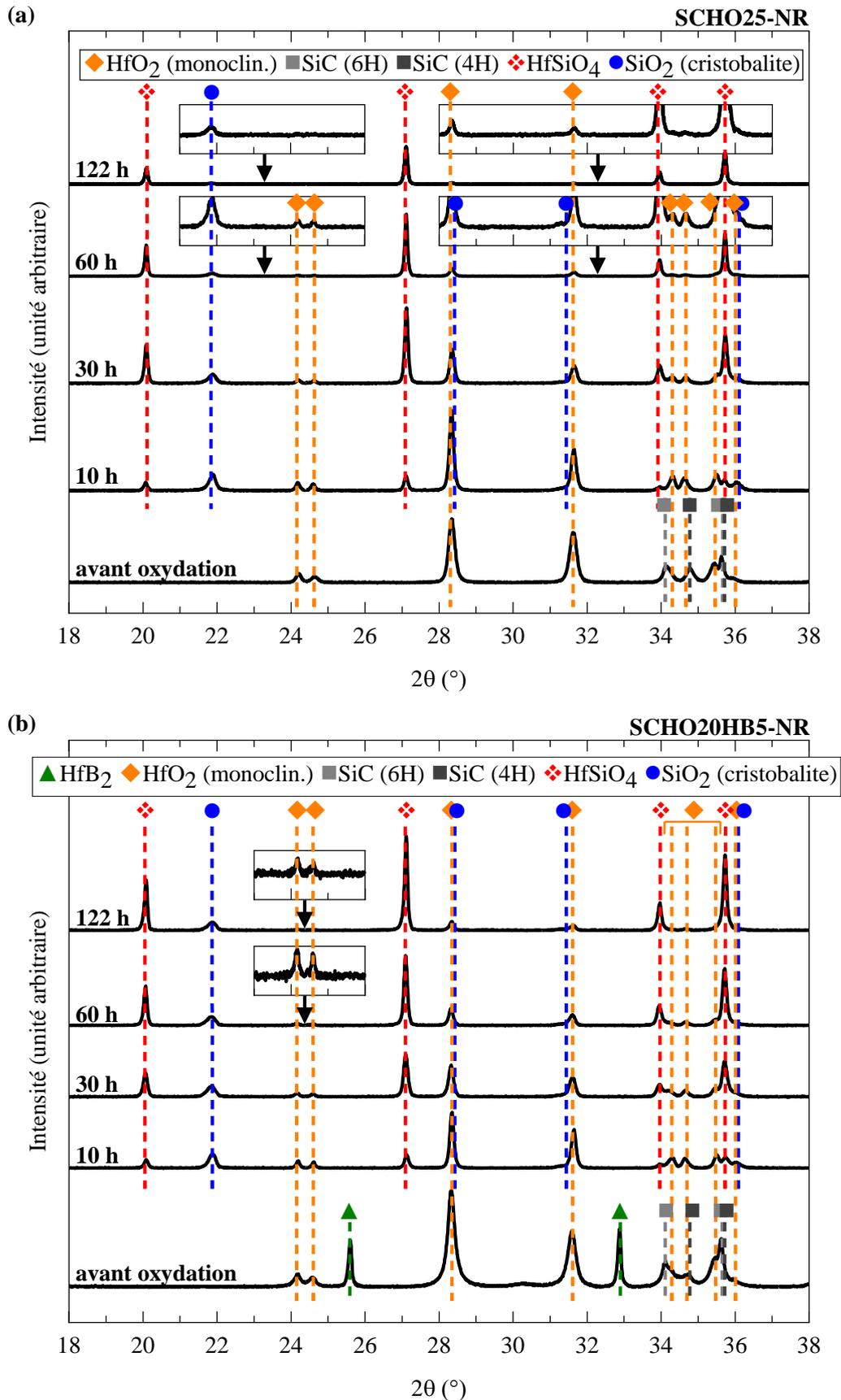


Figure IV.12 : Diffractogrammes ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) entre 18° et 38° 2θ de la surface des systèmes SCHO25-NR et SCHO20HB5-NR au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C , 50 kPa d'air/ 50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SCHO25-NR; (b) SCHO20HB5-NR.

L'analyse de la structure cristalline de la surface de la couche d'oxyde a été complétée par spectroscopie Raman, technique permettant de caractériser les premiers microns de la couche d'oxyde Figure IV.13. Cette zone correspondant à la première partie formée de la couche d'oxyde, la réaction de formation du silicate d'hafnium y est la plus avancée. La volatilisation de la silice par réaction avec H₂O a aussi été la plus importante au niveau de cette zone. Après 122 heures d'oxydation, la formation de silicate d'hafnium et la présence d'oxyde d'hafnium résiduel est confirmée dans cette zone pour les trois compositions. La transformation de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium semble donc incomplète même dans les zones où elle est la plus avancée, et ce en présence ou en absence de diborure d'hafnium. La silice sous forme de cristobalite est détectée pour les systèmes de sous-couche riches en carbure de silicium, même en présence de diborure d'hafnium (SC-NR, SCHO25-NR, SCHO20HB5-NR), mais pas au sein du système équimolaire SCHO50-NR. L'oxyde d'hafnium étant toujours détecté dans le système SCHO50-NR, la silice n'a pas pu être totalement consommée au cours de la réaction de formation du silicate d'hafnium. L'absence de silice est vraisemblablement liée à sa déplétion par volatilisation en présence de vapeur d'eau.

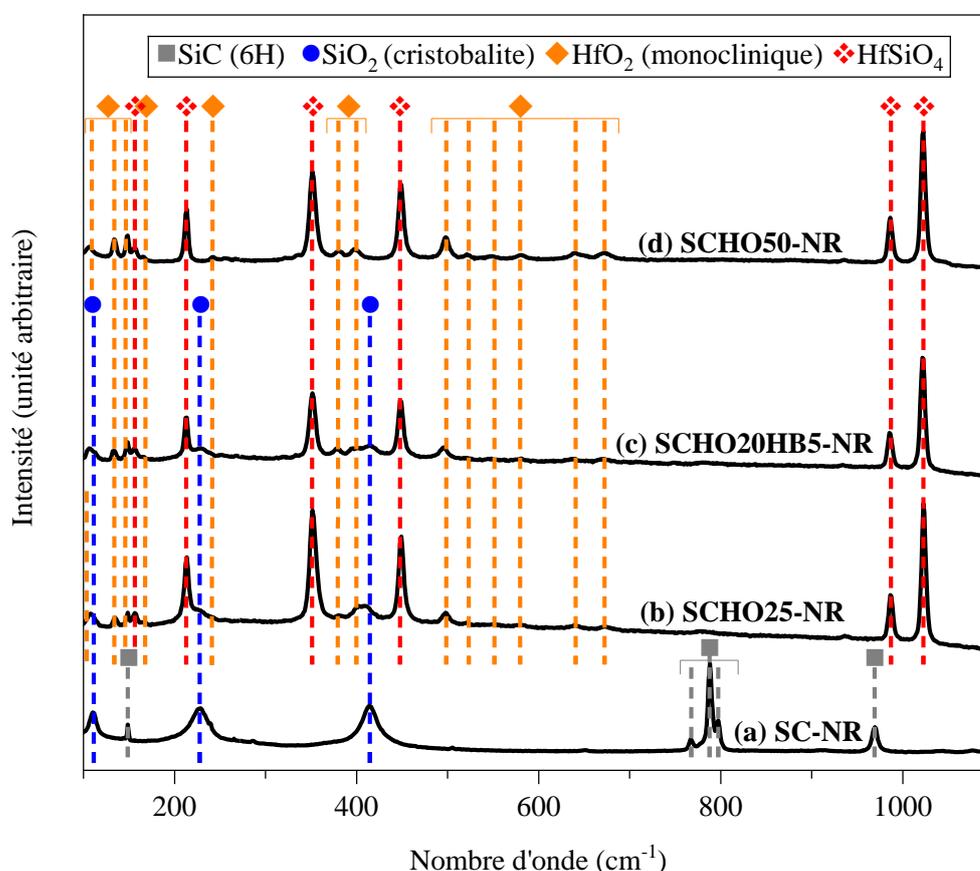


Figure IV.13 : Spectres Raman de la surface des systèmes de sous-couche à base de carbure de silicium après 122 heures d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SC-NR ; (b) SCHO25-NR ; (c) SCHO20HB5-NR ; (d) SCHO50-NR.

3.2.2. En coupe

Des observations en coupe par microscopie électronique à balayage ont été menées pour caractériser les couches d'oxyde sur toute leur épaisseur. Des vues en coupe de la couche d'oxyde du système SiC de référence au cours du temps d'oxydation sont visibles en Figure IV.14. La couche d'oxyde en silice est globalement dense mais des pores sont localement observés. Le matériau de sous-couche est partiellement oxydé en dessous de cette couche du fait de la porosité résiduelle importante après frittage des échantillons SC-NR (20 %).

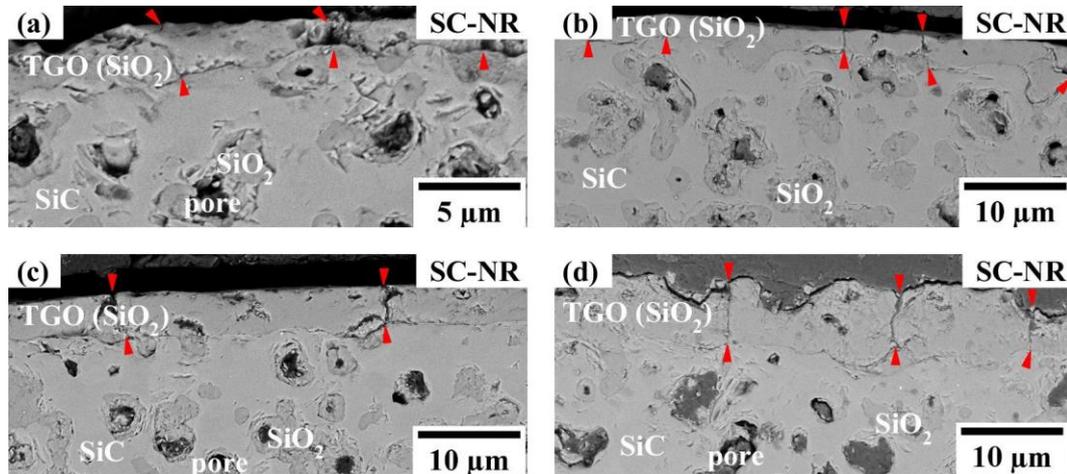


Figure IV.14 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche SiC non revêtus après oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) 10 h ; (b) 30 h ; (c) 60 h ; (d) 122 h. Les flèches rouges indiquent la position des fissures traversantes.

Des vues globales en coupe des couches d'oxyde des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) sont présentées en Figure IV.15 après 10 heures et 122 heures d'oxydation. Les couches d'oxyde sont adhérentes à la sous-couche mais poreuses. La présence de pores est liée à la difficulté du départ des coproduits gazeux de réaction d'oxydation (CO) lors de l'oxydation du carbure de silicium (et doit augmenter avec la vitesse de formation des produits gazeux). La taille des pores est plus importante dans le cas du système contenant du diborure d'hafnium (quelques dizaines à centaines de microns contre quelques microns pour les autres échantillons) vraisemblablement du fait d'une modification de la viscosité de l'oxyde en présence d'oxyde de bore. Tandis que des fissures verticales sont observées dans les couches d'oxyde des échantillons SCHO25-NR et SCHO50-NR, aucune fissure traversante n'est visible au sein de la couche d'oxyde des échantillons SCHO20HB5-NR.

La limite entre les couches d'oxyde et les matériaux de sous-couche SiC-HfO₂-(HfB₂) n'est pas nette. Des images à plus fort grandissement de cette limite sont présentées après 10 heures d'oxydation en Figure IV.16, Figure IV.17 et Figure IV.18. Des vues détaillées de la couche d'oxyde à différentes profondeurs sont données. Après 10 h d'oxydation, l'épaisseur de la couche d'oxyde est suffisamment faible pour permettre de réaliser une image de la couche d'oxyde sur toute son épaisseur à un grandissement permettant de distinguer les grains de silice et d'oxyde d'hafnium. Les images sont réalisées en électrons secondaires afin de mieux distinguer les grains de carbure de silicium non oxydés. Pour les trois systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂), du carbure de silicium résiduel (noyé dans une « matrice oxyde ») est présent dans la moitié basse de la couche d'oxyde (zones Z2 et Z3 pour le système SCHO25-NR, Z3 pour le système SCHO20HB5-NR, Z2 et Z4 pour le système SCHO50-NR). Une oxydation partielle du carbure de silicium en sa surface est observable en dessous de la couche d'oxyde.

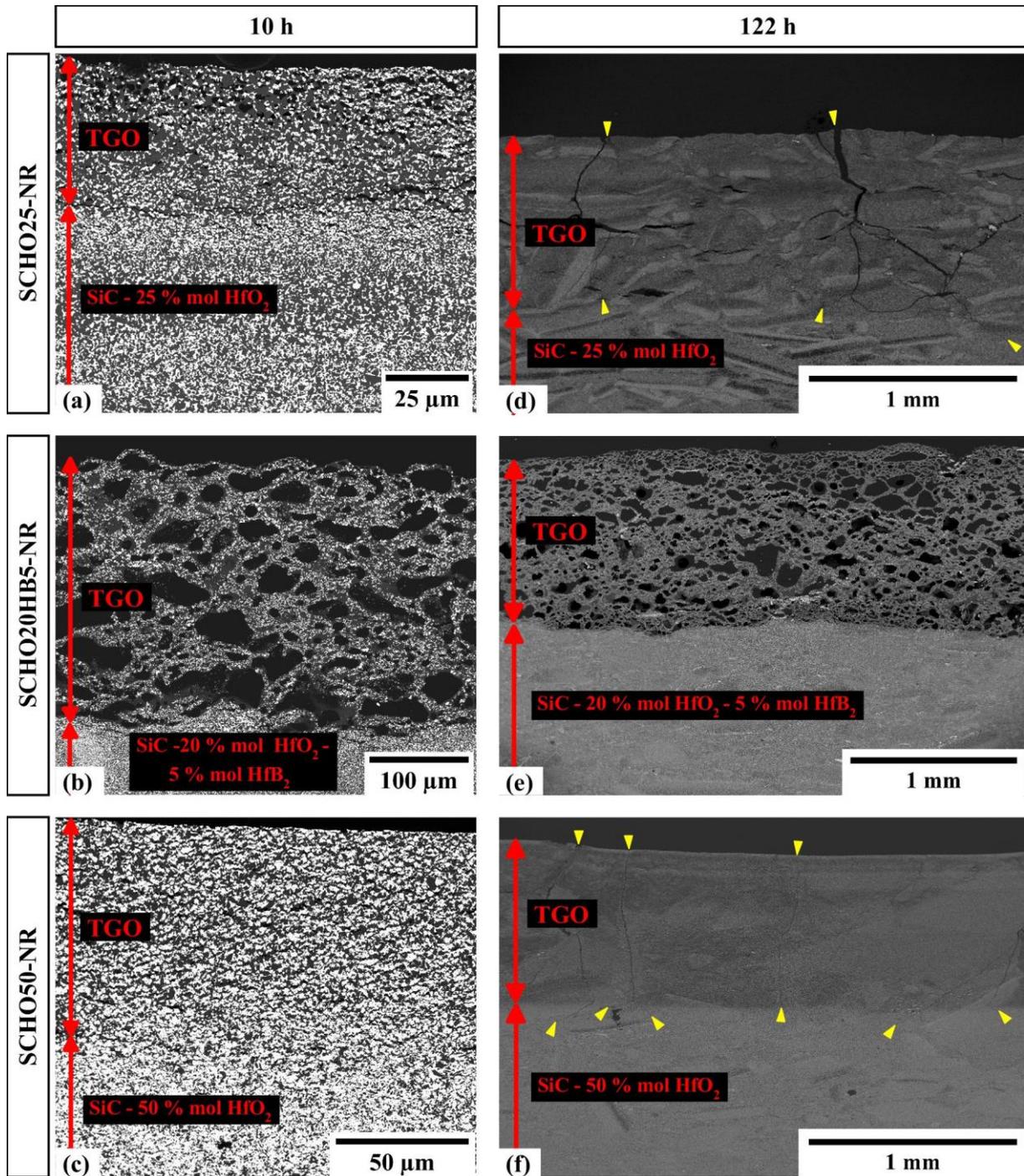


Figure IV.15 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche SiC-HfO₂-(HfB₂) non revêtus après 10 h (à gauche) et 122 h (à droite) d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude). Les flèches jaunes indiquent la position des fissures traversantes.

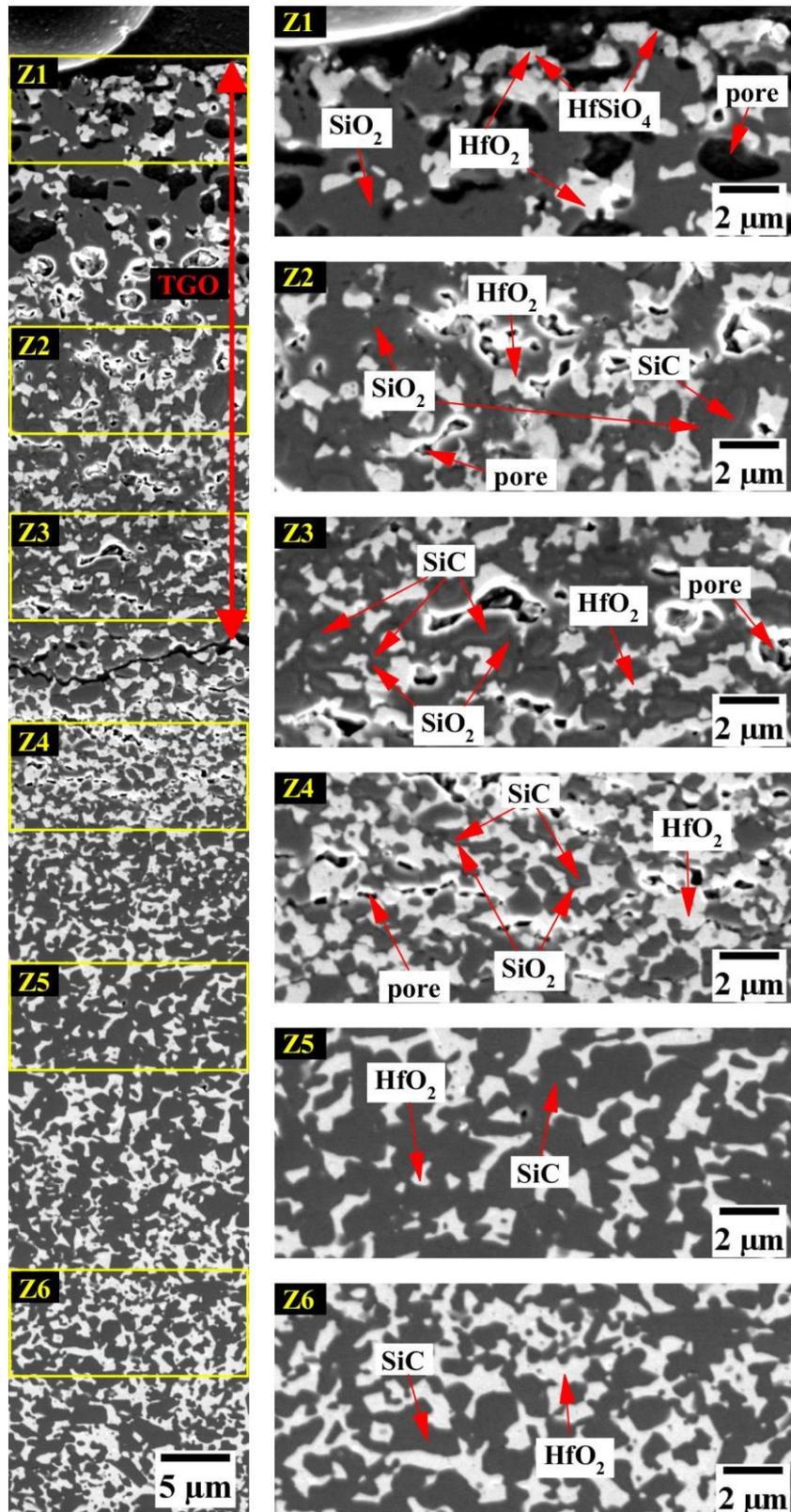


Figure IV.16 : Vue en coupe au MEB en électrons secondaires de la couche d'oxyde du système de sous-couche SCHO25-NR après 10 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude). Une vue à plus fort grandissement de six zones (Z1 à Z6) dont la position est indiquée par les rectangles jaunes est donnée.

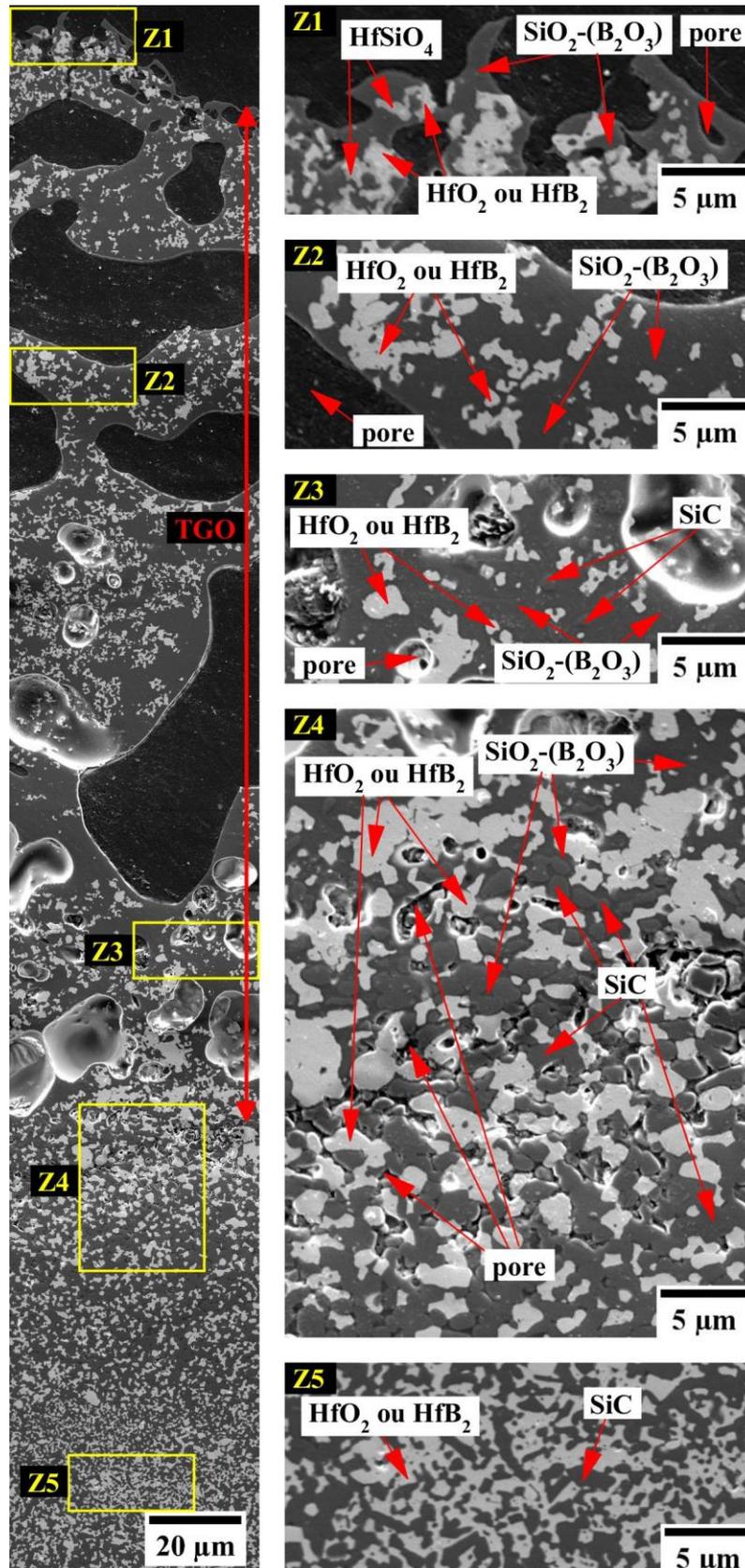


Figure IV.17 : Vue en coupe au MEB en électrons secondaires de la couche d'oxyde du système de sous-couche SCHO20HB5-NR après 10 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude). Une vue à plus fort grandissement de cinq zones (Z1 à Z5) dont la position est indiquée par les rectangles jaunes est donnée.

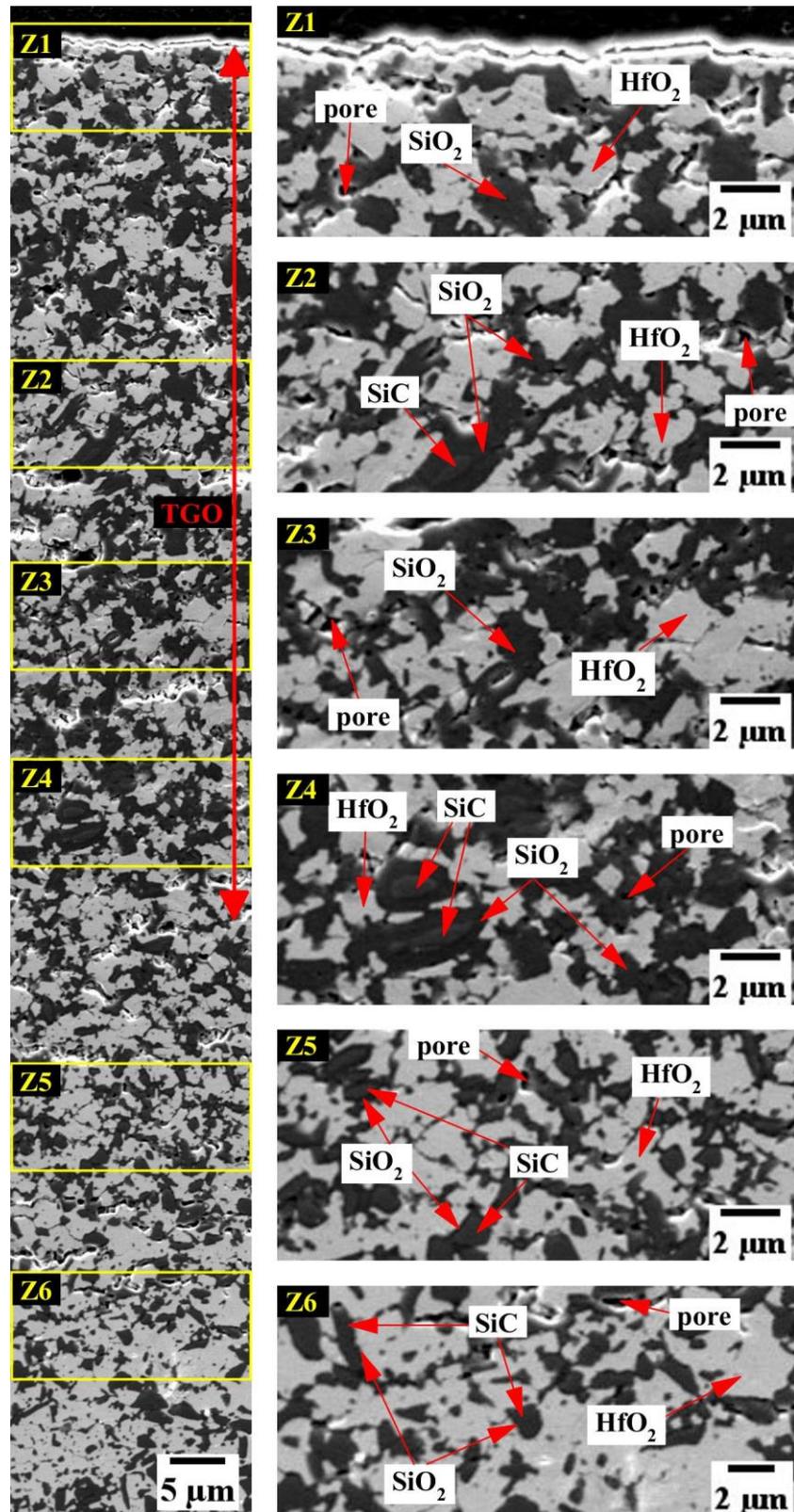
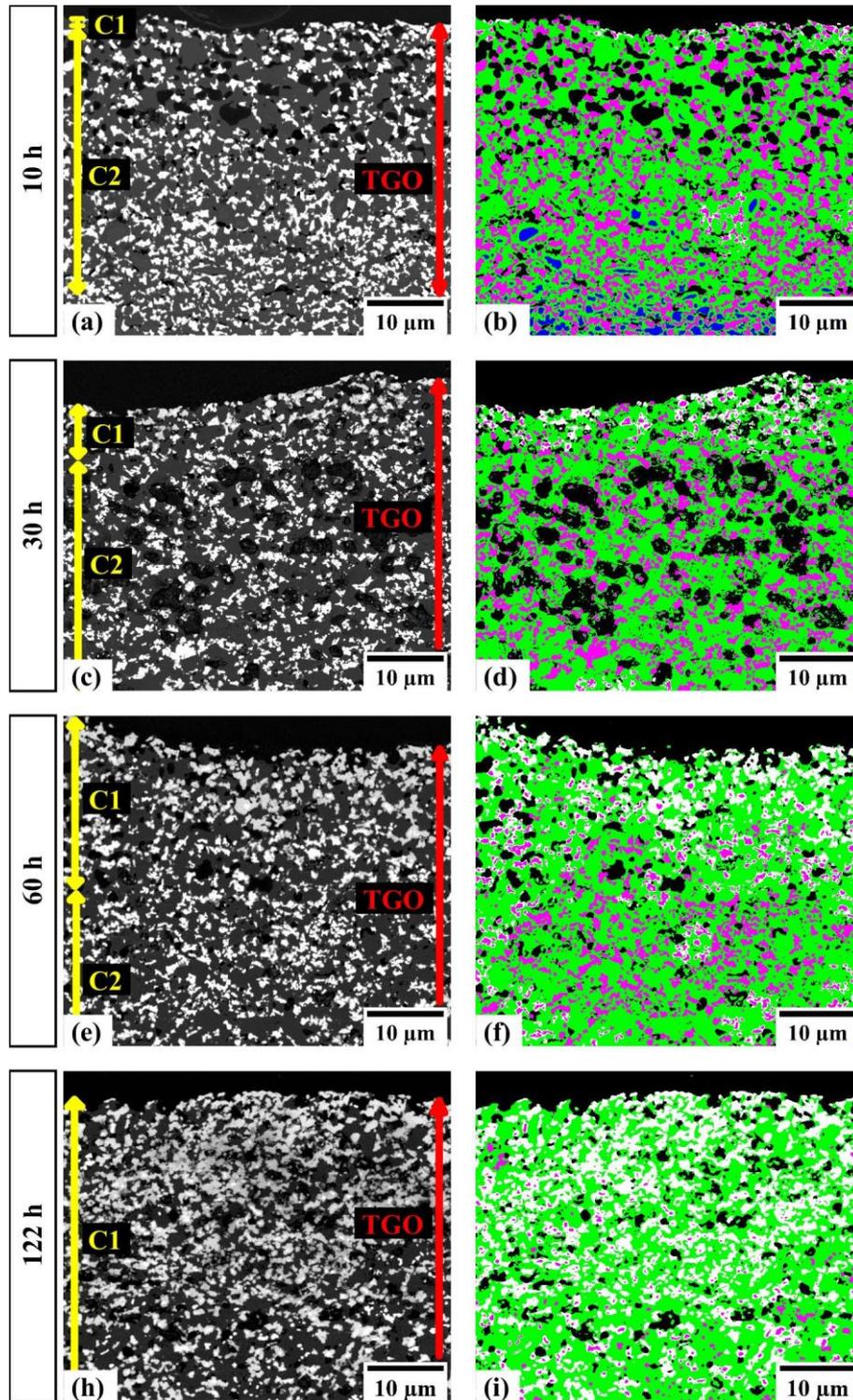


Figure IV.18 : Vue en coupe au MEB en électrons secondaires de la couche d'oxyde du système de sous-couche SCH050-NR après 10 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude). Une vue à plus fort grandissement de six zones (Z1 à Z6) dont la position est indiquée par les rectangles jaunes est donnée.

Le silicate d'hafnium n'étant observé qu'en surface de la couche d'oxyde, des observations à fort grandissement des quarante premiers microns des couches d'oxyde des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) ont été menées sur des échantillons vieillis à différents temps (Figure IV.19 à Figure IV.21). Le silicate d'hafnium pouvant être distingué de façon précise à ce grandissement, les différentes parties de la couche d'oxyde ne seront plus distinguées par zones (Z1, Z2, Z3) mais par couches (C1, C2) en fonction de la présence ou non de silicate d'hafnium. La partie supérieure de la couche d'oxyde, appelée couche C1 est constituée : (i) de silicate d'hafnium (phase gris clair sur l'image MEB et phase blanche sur l'image après traitement et mise en couleur des différentes phases), (ii) d'oxyde d'hafnium (phase blanche sur l'image MEB et phase magenta sur l'image après traitement et mise en couleur des différentes phases), (iii) de silice (phase gris foncé sur l'image MEB et phase verte sur l'image après traitement et mise en couleur des différentes phases) et (iv) de pores (phase noire sur les deux images). La partie inférieure de la couche d'oxyde, appelée couche C2 est constituée de silice et d'oxyde d'hafnium. La zone Z1 précédemment observée est contenue dans la couche C1 et les zones Z2 et Z3 sont situées dans la couche C2.

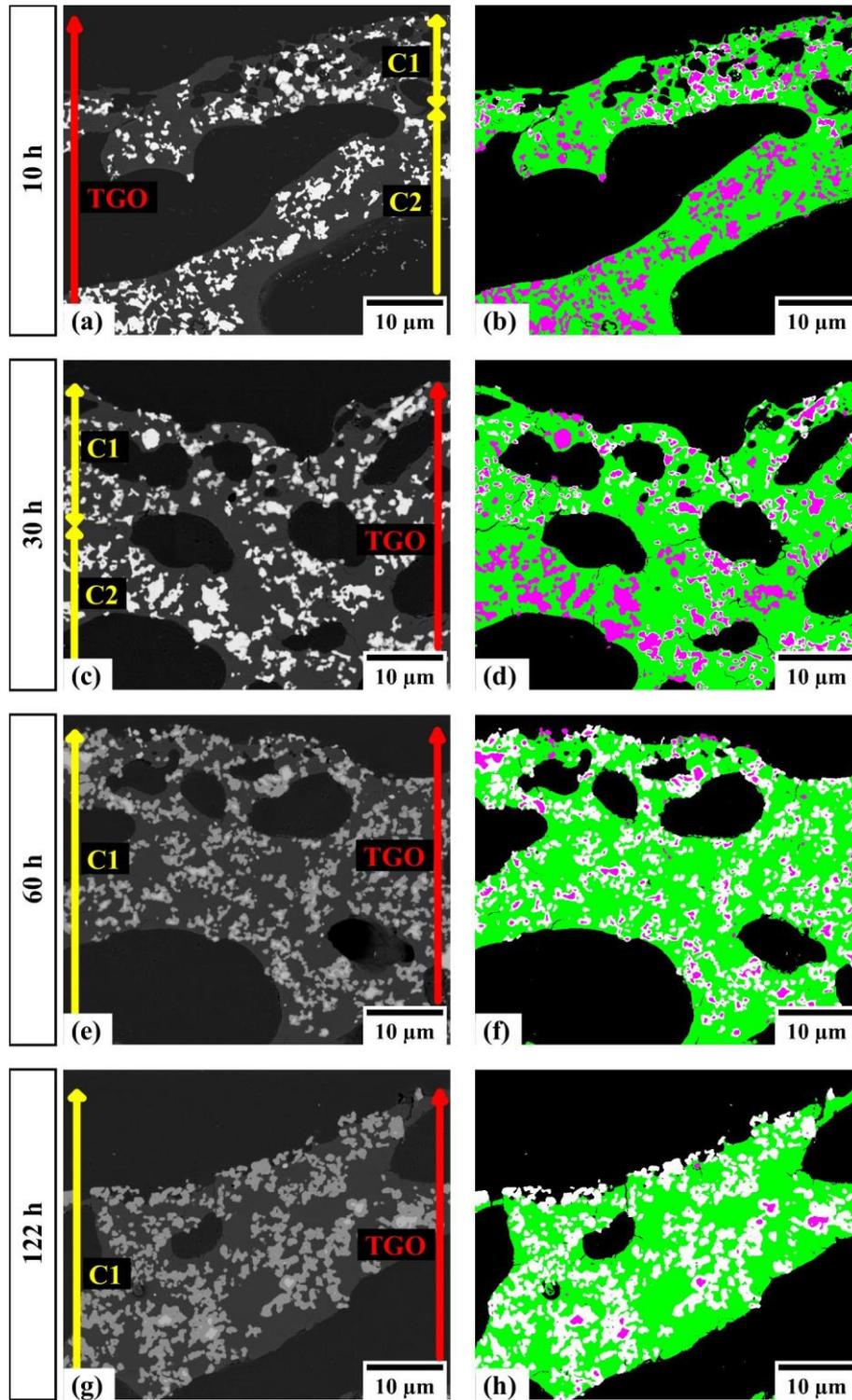
La transformation de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium dans la couche C1 est incomplète. Même après 122 heures, de l'oxyde d'hafnium résiduel est visible dans cette couche. Tout comme avec les systèmes Si-HfB₂ et Si-HfO₂ testés au chapitre précédent, des structures cœur-coquille (cœur en HfO₂ et coquille en HfSiO₄) sont observées. Ces morphologies témoignent de la limitation de la transformation de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium par la diffusion à l'état solide de la silice de l'extérieur de la particule d'oxyde d'hafnium vers son cœur en passant à travers la couche de silicate d'hafnium formée en périphérie de la particule. Un gradient de composition en silicate d'hafnium se développe dans l'épaisseur de la couche C1. En accord avec le temps de résidence à haute température, la transformation des particules d'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium est plus avancée en surface de la couche C1.

Des zones appauvries en silice sont distinguées en surface des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) après oxydation (surface de C1). Leur formation s'explique par la volatilisation de la silice et par la contraction volumique de 20 % accompagnant la formation du silicate d'hafnium à partir de la silice et de l'oxyde d'hafnium. Leur proportion est plus importante dans le système SCHO50-NR puisque la teneur initiale en oxyde d'hafnium pouvant être converti en silicate d'hafnium est supérieure et que celle en silice est inférieure (dans toute l'épaisseur de C1). Leur épaisseur est de l'ordre de quelques microns pour les systèmes à forte teneur en carbure de silicium (SCHO20HB5-NR et SCHO25-NR), et de quelques dizaines de microns pour le système à teneur plus faible en carbure de silicium (SCHO50-NR). Dans le système SCHO50-NR, une transformation incomplète des particules HfO₂ en HfSiO₄ est observée dans les zones appauvries. La silice s'étant volatilisée, l'oxyde d'hafnium n'a pas pu être totalement transformé en silicate d'hafnium. Dans les systèmes SCHO20HB5-NR et SCHO25-NR, les zones appauvries étant peu profondes à l'échelle des particules d'oxyde d'hafnium, la silice est toujours disponible à proximité des particules d'oxyde d'hafnium ce qui permet leur conversion complète en silicate d'hafnium.



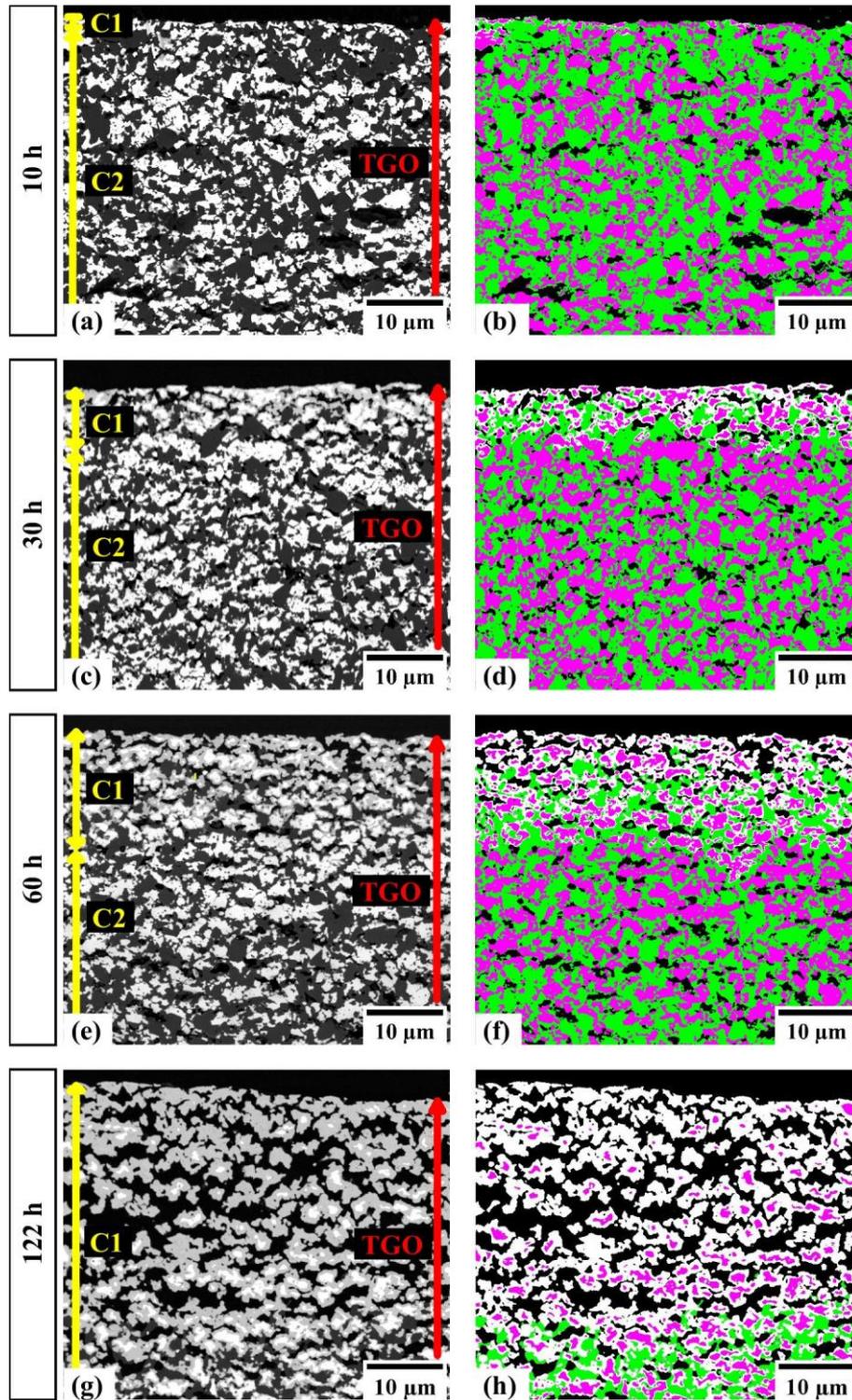
Code couleur des phases :	 pores	 HfSiO ₄	 HfO ₂	 SiO ₂	 SiC
Composition des couches : HfSiO ₄ + HfO ₂ + pores + SiO ₂ pour C1 ; SiO ₂ + HfO ₂ pour C2 ; avec C1 + C2 = TGO					

Figure IV.19 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la partie supérieure de la couche d'oxyde du système de sous-couche SCHO25 non revêtu à différents temps au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude).



Code couleur des phases :	 pores	 HfSiO ₄	 HfO ₂	 SiO ₂	 SiC
Composition des couches :	HfSiO ₄ + HfO ₂ + pores + SiO ₂ pour C1 ; SiO ₂ + HfO ₂ pour C2 ; avec C1 + C2 = TGO				

Figure IV.20 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la partie supérieure de la couche d'oxyde du système de sous-couche SCHO20HB5 non revêtu à différents temps au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude).



Code couleur des phases :	 pores	 HfSiO ₄	 HfO ₂	 SiO ₂	 SiC
Composition des couches :	HfSiO ₄ + HfO ₂ + pores + SiO ₂ pour C1 ; SiO ₂ + HfO ₂ pour C2 ; avec C1 + C2 = TGO				

Figure IV.21 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la partie supérieure de la couche d'oxyde du système de sous-couche SCHO50 non revêtu à différents temps au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

La répartition moyenne des couches C1 et C2 en fonction de la profondeur au cours du temps d'oxydation a été suivie en Figure IV.22. Ces valeurs ont été mesurées à partir des images par microscopie électronique à balayage. Les écarts types de la moyenne des dix mesures, réalisées sur deux images de 200 µm de largeur de chaque côté de l'échantillon sont également représentés. L'épaisseur de la zone partiellement oxydée en dessous de la couche d'oxyde n'a pas été mesurée en raison de la difficulté à la déterminer précisément par contraste de phase ou par cartographie EDS.

Pour les trois systèmes, l'épaisseur de la couche C1 augmente avec le temps d'oxydation. Cette augmentation confirme la réactivité progressive de l'oxyde d'hafnium avec la silice pour former du silicate d'hafnium. De quelques microns après 10 heures, l'épaisseur de la couche C1 atteint après 122 heures quelques dizaines de microns pour le système SCHO50-NR (soit 6 % de l'épaisseur totale de la TGO) et des centaines de microns pour les systèmes SCHO20HB5-NR et SCHO25-NR (soit 54 % de l'épaisseur de la TGO pour le système SCHO20HB5-NR et 100 % de l'épaisseur de la TGO pour le système SCHO25-NR). Entre 10 et 60 heures, les épaisseurs de la couche C1 des systèmes SCHO25-NR et SCHO50-NR sont comparables. Au vu des dégradations observées sur l'échantillon SCHO25-NR, il semble que la transformation de l'oxyde d'hafnium sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde après 122 heures soit liée à la présence de pores et de fissures favorisant l'oxydation partielle du matériau de sous-couche et donc un début de formation plus rapide du composé HfSiO₄. Ceci pourrait être lié à la porosité initiale plus importante de ces échantillons par rapport aux autres systèmes, et à leur épaisseur plus fine. La majeure partie de ces échantillons est oxydée après 122 heures.

Des différences notables sont observées pour le système SCHO20HB5-NR. Dès 10 heures, l'épaisseur de la couche C1 des systèmes SCHO20HB5-NR est supérieure à celle des deux autres systèmes. L'épaisseur de la couche C2 est de plus constante entre 30 et 122 heures, alors que cette épaisseur augmente pour les autres systèmes. Ces différences ne semblent pas uniquement pouvoir s'expliquer par la cinétique d'oxydation plus élevée de ce système. Après 60 heures, il existe un facteur 1,6 entre l'épaisseur totale de la TGO du système SCHO20HB5-NR et celle des systèmes SCHO25-NR et SCHO50-NR, alors que le facteur entre la couche C1 du système SCHO20HB5-NR et celle des systèmes SCHO25-NR et SCHO50-NR est de 16. Il semble que la présence d'oxyde de bore au sein de la couche d'oxyde favorise la formation du composé HfSiO₄ en profondeur du matériau.

L'épaisseur de la zone en surface des échantillons dépourvue de silice a également été mesurée. Seules les épaisseurs significatives ($e > 1 \mu\text{m}$) ont été comptabilisées, soit à partir de 60 heures pour le système SCHO25-NR et à partir de 30 heures pour le système SCHO50-NR. Cette épaisseur est difficilement mesurable sur le système SCHO20HB5-NR du fait de l'irrégularité de la surface de la couche d'oxyde. L'épaisseur de la couche C1 dépourvue de silice croît au cours du temps d'oxydation suite à la consommation de silice par la réaction de formation du silicate d'hafnium et par volatilisation. Cette épaisseur est plus importante pour la couche C1 des systèmes à faible teneur en carbure de silicium, contenant initialement une plus faible teneur en silice. Après 122 heures, l'épaisseur de cette couche dépourvue de silice est de $19 \pm 7 \mu\text{m}$ pour le système SCHO50-NR contre $4 \pm 2 \mu\text{m}$ pour le système SCHO25-NR.

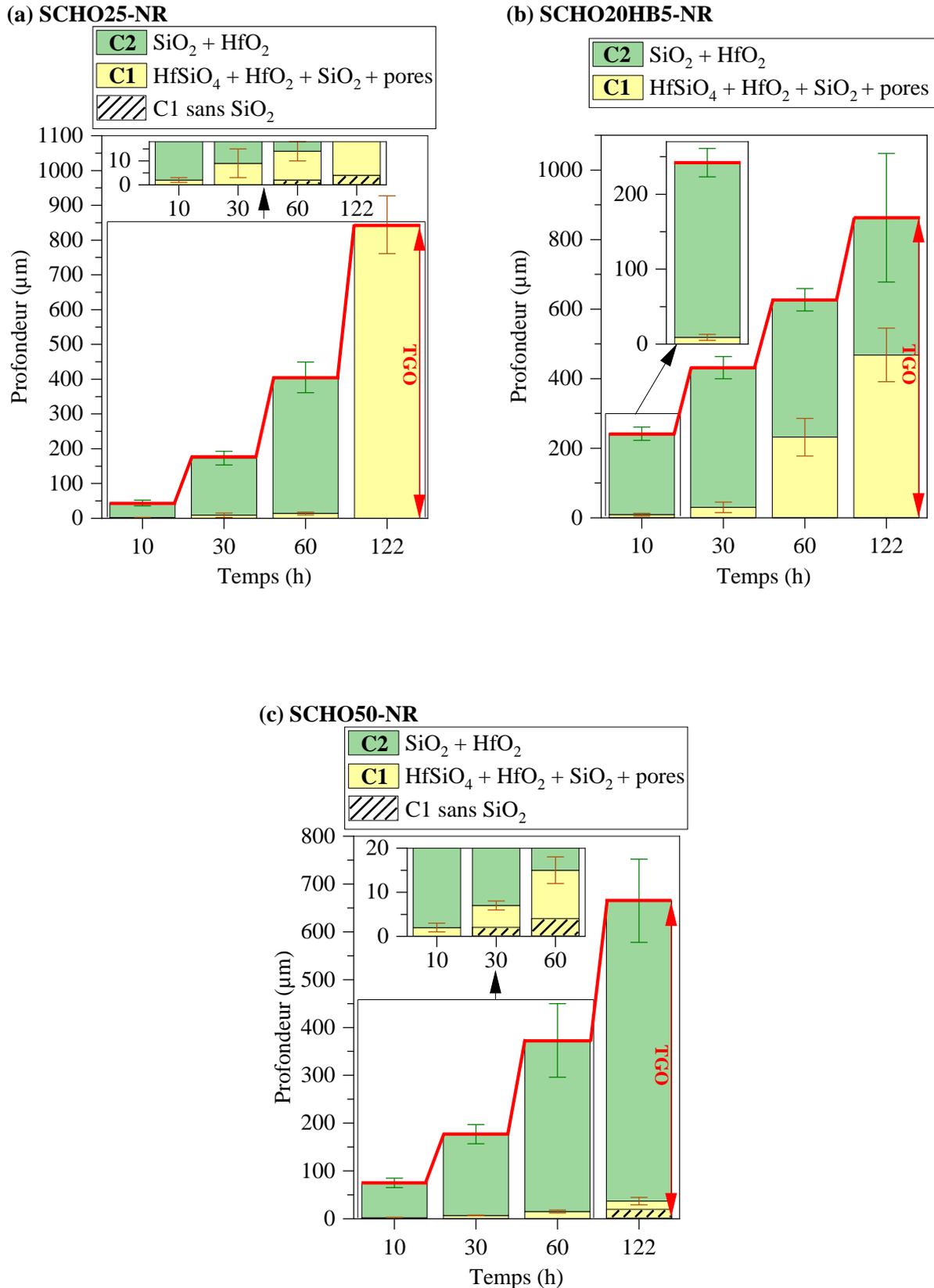


Figure IV.22 : Evolution en fonction de la profondeur de la répartition des couches C1 et C2 en surface des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 35$ cm/s en zone chaude) (a) SCHO25-NR ; (b) SCHO20HB5-NR ; (c) SCHO50-NR.

Le pas de fissuration (distance moyenne entre deux fissures consécutives) des couches d'oxyde des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) a été mesuré sur des images par microscopie optique (non présentées dans ce chapitre), et comparé en Figure IV.23 à celui de la couche de silice du système de référence en carbure de silicium, mesuré sur les images par microscopie électronique à balayage (Figure IV.14). Les fissures comptabilisées sont les fissures traversant la couche d'oxyde sur toute son épaisseur. Comme au chapitre précédent pour les couches d'oxyde des systèmes à base de silicium dopé, le pas de fissuration augmentant avec l'épaisseur de la couche d'oxyde, il croît au cours du temps d'oxydation. L'épaisseur des couches d'oxyde des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) étant supérieure à celle du système SC-NR (quelques centaines de microns contre quelques microns), le pas de fissuration des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) est plus élevé que celui du système SC-NR (600 – 800 μm contre 19 μm après 122 heures). L'oxyde d'hafnium ne semble pas avoir d'influence sur la fissuration de la couche d'oxyde : le pas de fissuration des couches d'oxyde des systèmes SCHO50-NR et SCHO25-NR, dont les épaisseurs sont semblables, est comparable au cours du temps d'oxydation. La présence d'oxyde de bore au sein de la couche d'oxyde par ajout de diborure d'hafnium dans la sous-couche semble en revanche avoir un effet sur la fissuration de la couche d'oxyde. Aucune fissure traversante n'est formée dans le système SCHO20HB5-NR. Seules quelques fissures sont observées localement à proximité des pores ou de la surface de la couche d'oxyde (voir Figure IV.20).

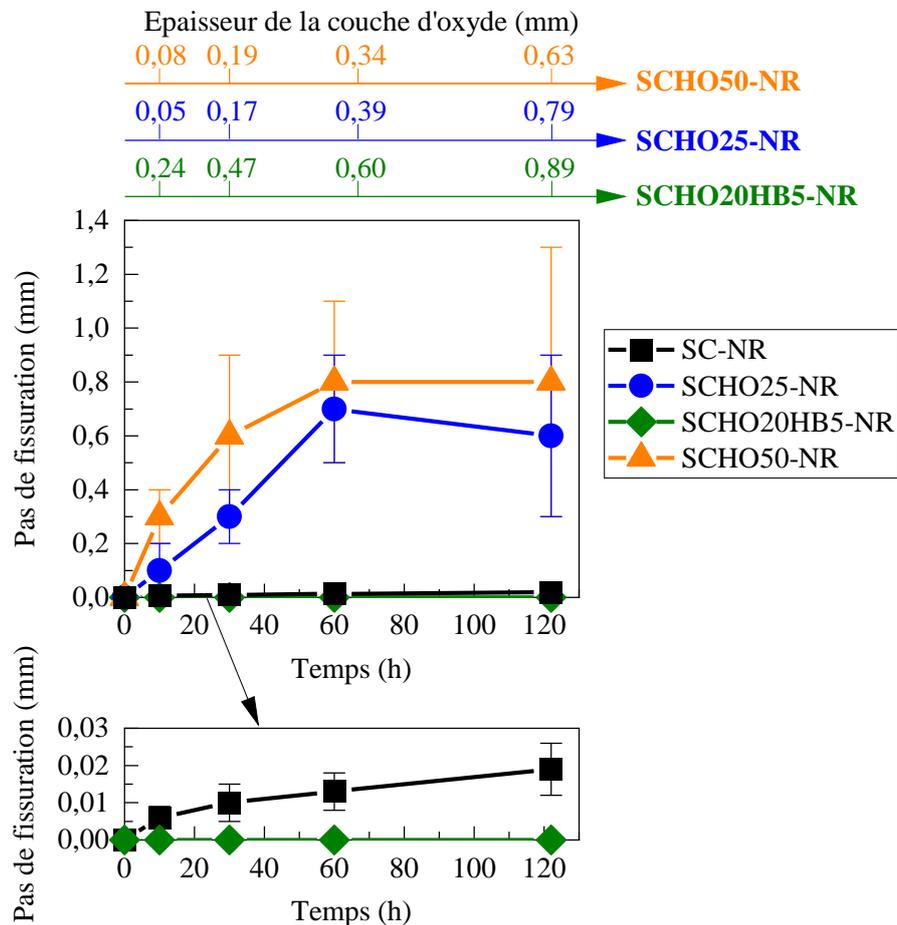


Figure IV.23 : Pas de fissuration en coupe de la couche d'oxyde des systèmes non revêtus à base de carbure de silicium en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

La vapeur d'eau, les impuretés libérées par le tube en alumine en présence de vapeur d'eau ou la volatilisation de l'oxyde de bore pouvant influencer le degré de cristallisation de la couche d'oxyde formée, des analyses en coupe par spectroscopie Raman ont été menées sur les systèmes à base de carbure de silicium après oxydation.

Pour chacun des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂), les spectres Raman de la zone C1 (partie supérieure de la couche d'oxyde avec formation de HfSiO₄) et de la zone C2 (partie inférieure de la couche d'oxyde sans formation de HfSiO₄) ont été comparés après 122 heures d'oxydation en Figure IV.24. Le silicate d'hafnium étant observé sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde pour le système SCHO25-NR, seuls les spectres de la zone C1 sont visibles pour ce système. Conformément à la définition des zones C1 et C2, le silicate d'hafnium est détecté en zone C1 mais pas en zone C2. La réaction de formation du silicate d'hafnium étant incomplète, l'oxyde d'hafnium est présent sur les spectres de la zone C1 et de la zone C2. Une silice cristallisée sous forme de cristobalite est détectée dans toute l'épaisseur des couches d'oxyde des systèmes SC-NR, SCHO25-NR et SCHO50-NR. L'intensité des pics de la cristobalite est faible pour le système SCHO50-NR, où la teneur en silice est moins importante. En revanche, pour les systèmes SCHO20HB5-NR, aucun pic de silice cristallisée n'est visible sur les spectres de la couche C2 et de la partie basse de la couche C1. Les pics de la cristobalite ne sont présents que dans les spectres de la partie haute de la couche d'oxyde. Cette différence est observée dès 10 heures : la cristobalite est détectée dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde du système SCHO25-NR mais seulement dans la partie haute de la couche d'oxyde du système SCHO20HB5-NR (Figure IV.25).

Ainsi, une silice cristallisée est formée dans la couche d'oxyde des systèmes SC-NR, SCHO25-NR et SCHO50-NR alors qu'un verre de borosilicate se forme dans la couche d'oxyde des systèmes SCHO20HB5-NR et que la cristobalite n'est présente qu'en surface.

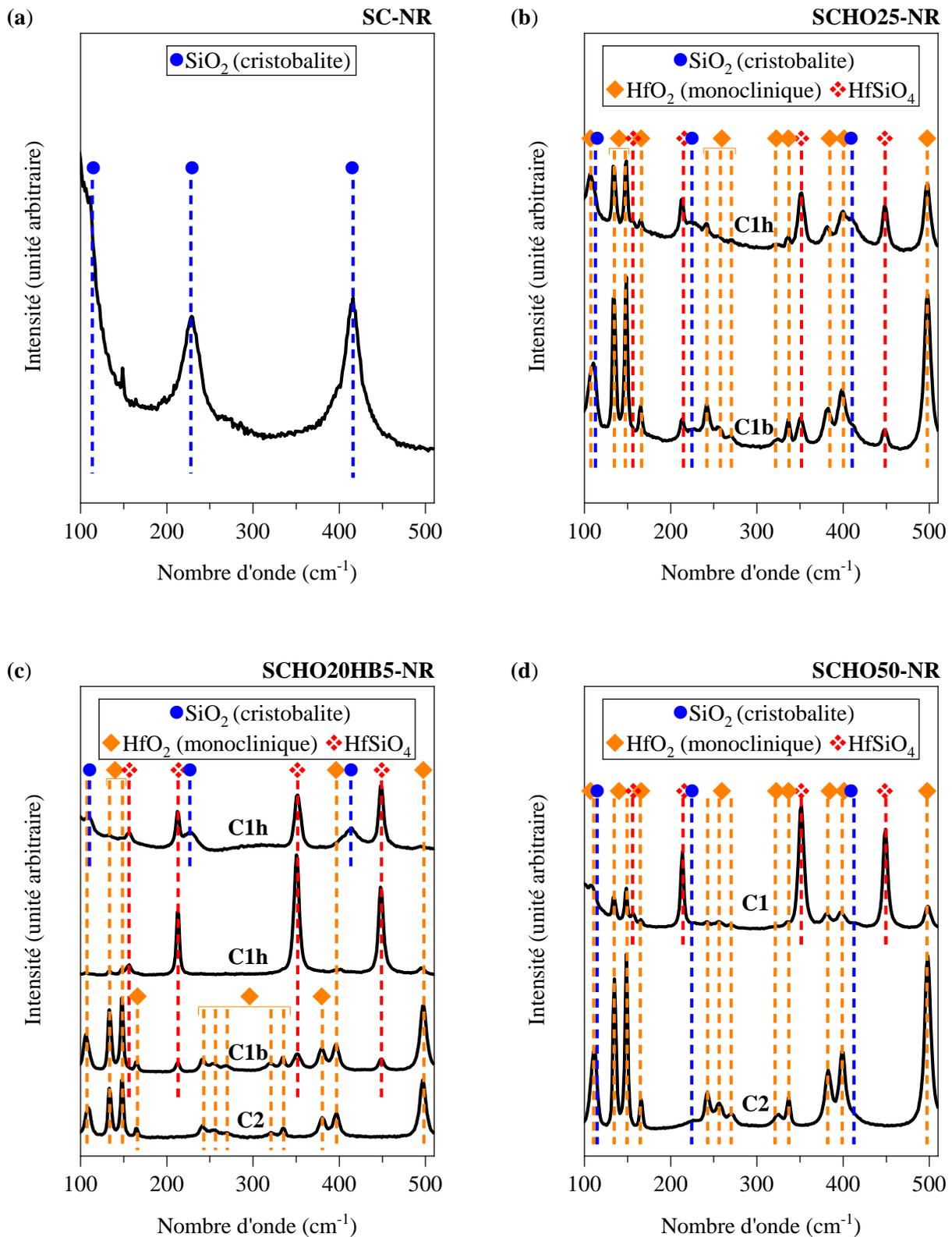


Figure IV.24 : Spectres Raman en coupe de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche à base de carbure de silicium après 122 heures d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SC-NR ; (b) SCHO25-NR ; (c) SCHO20HB5-NR ; (d) SCHO50-NR. C1 et C2 correspondent aux zones de la couche d'oxyde, h signifie partie haute et b signifie partie basse.

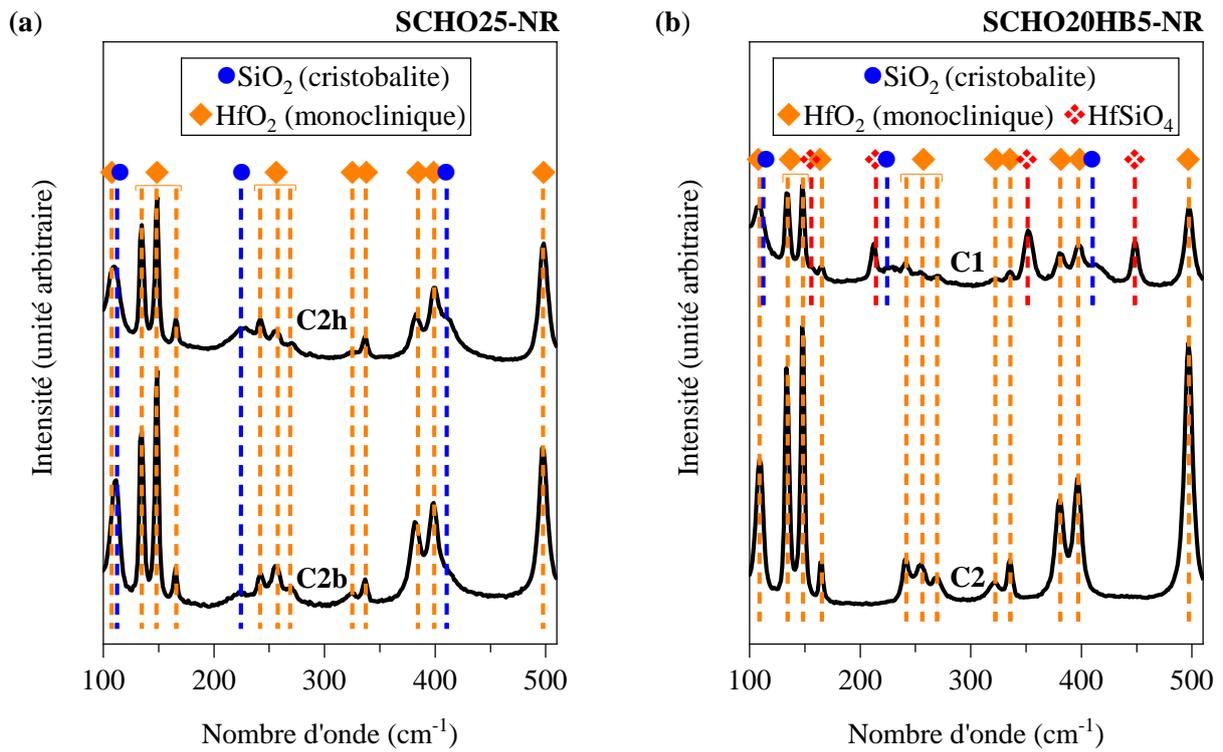


Figure IV.25 : Spectres Raman en coupe de la couche d'oxyde des systèmes de sous-couche SCHO25-NR et SCHO20HB5-NR après 10 heures d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SCHO25-NR ; (b) SCHO20HB5-NR. C1 et C2 correspondent aux zones de la couche d'oxyde, h signifie partie haute et b signifie partie basse.

4. Analyse de l'influence des ajouts sur le comportement en oxydation humide du carbure de silicium

4.1. Influence des éléments d'ajouts sur la cinétique d'oxydation

Les essais d'oxydation sous air à 1400°C en présence de vapeur d'eau ont révélé une accélération de la cinétique d'oxydation des systèmes de sous-couche non revêtus à base de carbure de silicium en présence d'ajouts d'oxyde d'hafnium et de diborure d'hafnium. Des différences ont été observées entre les cinétiques de prise de masse et les cinétiques de croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour un même nombre de mole global initial, la variation de masse par oxydation de SCHO25-NR sera 1,5 fois plus élevée que celle de SCHO50-NR, puisque HfO₂ est une charge inerte en présence d'oxygène. Les épaisseurs de couche d'oxyde formée seront respectivement proportionnelles au nombre de SiC oxydé (x 2 avec la formation de silice) et de HfO₂ déjà présent (en première approximation, pour une couche dense sans réaction pour former le silicate d'hafnium).

4.1.1. Variation de masse

La présence d'ajouts au sein du carbure de silicium modifie l'allure des courbes de variation de masse au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau. Les variations de masse des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) peuvent être décrites par un comportement parabolique, et non par un comportement paralinéaire comme pour le carbure de silicium. La perte de masse des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) par volatilisation de la silice ou de l'oxyde de bore est en effet négligeable vis-à-vis de la prise de masse par oxydation du carbure de silicium ou du diborure d'hafnium. Seule la variation de masse du système SCHO50-NR ne semble pas pouvoir être décrite sur l'ensemble de l'intervalle de temps 0 – 122 heures par un comportement parabolique mais plutôt par un comportement mixte : linéaire jusqu'à 10 heures puis parabolique.

Par rapport au système de référence en carbure de silicium, la constante parabolique décrivant l'évolution de la variation de masse surfacique des systèmes au cours du temps d'oxydation est augmentée d'un facteur 1000 pour le système SCHO50-NR et d'un facteur 3000 pour les systèmes SCHO25-NR et SCHO20HB5-NR. Le taux de porosité des échantillons SCHO25-NR étant plus important que celui des échantillons SCHO50-NR et SCHO20HB5-NR, il n'est pas possible de conclure sur l'influence de la teneur en oxyde d'hafnium ou de la substitution de l'oxyde d'hafnium par du diborure d'hafnium sur la cinétique d'oxydation. La cinétique de prise de masse du système SCHO20HB5-NR peut être comparable à celle du système SCHO25-NR si la porosité de l'échantillon SCHO25-NR n'a pas entraîné une accélération de la cinétique d'oxydation ou plus élevée dans le cas contraire. La cinétique de prise de masse du système SCHO25-NR est de même supérieure à celle du système SCHO50-NR uniquement si la porosité de l'échantillon SCHO25-NR n'a pas entraîné une accélération de la cinétique d'oxydation.

En revanche, les échantillons SCHO50-NR et SCHO20HB5-NR étant denses, la cinétique d'oxydation de ces deux systèmes peut être comparée. La constante parabolique de prise de masse du système SCHO20HB5-NR est trois fois plus élevée que celle du système SCHO50-NR. Au chapitre précédent, il a été mis en évidence sur les systèmes en Si dopé non revêtus oxydés à 1300°C en présence de vapeur d'eau qu'une augmentation de la teneur en ajout d'oxyde d'hafnium accélère la cinétique d'oxydation et qu'une teneur de 5 % molaire d'HfB₂ n'a pas d'influence significative sur la cinétique d'oxydation. Une cinétique d'oxydation plus élevée du système SCHO50-NR par rapport au système SCHO20HB5-NR aurait pu être attendue. Compte tenu des différences entre les bilans massiques des réactions mises en jeu, l'analyse des cinétiques d'oxydation en épaisseur de couche d'oxyde pourra aider à conclure sur les conséquences de l'introduction d'un borure.

L'accélération de la cinétique d'oxydation du carbure de silicium en présence de diborure d'hafnium est connue. Les systèmes SiC-HfB₂ étant destinés à des applications en tant que céramiques ultra-haute température (UHTC), leur variation de masse au cours de l'oxydation sous air sec ou humide a été très étudiée dans la littérature [Hinze et al., 1975 ; Bargeron et al., 1993 ; Nguyen et al., 2004 ; Monteverde et al., 2005 ; Lespade et al., 2007 ; Fahrenholtz et al., 2012]. Aucun travail de recherche sur l'oxydation des systèmes SiC-HfO₂ n'a été identifié dans la littérature. Par analogie avec les systèmes Si-HfO₂ qui ont été analysés au chapitre précédent, l'accélération de la prise de masse du carbure de silicium en présence d'oxyde d'hafnium était prévisible. Les particules d'oxyde d'hafnium constituent des courts-circuits de diffusion pour les espèces oxydantes, qui diffusent en profondeur du matériau de sous-couche et oxydent le carbure de silicium aux interfaces SiC/HfO₂.

4.1.2. Variation de l'épaisseur d'oxyde

La volatilisation de la silice une fois liée chimiquement à HfO₂ étant abaissée, et au vu des prises de masse, une évolution des épaisseurs de couche d'oxyde selon un comportement parabolique était attendue. Toutefois, les épaisseurs de couche d'oxyde ne peuvent pas être directement déduites des prises de masse du fait : d'une oxydation partielle du matériau de sous-couche en dessous de la couche d'oxyde et de la formation de pores au sein de la couche d'oxyde. L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde des systèmes SCHO20HB5-NR est parabolique, mais celle des systèmes SCHO50-NR et SCHO25-NR est linéaire. Après 122 heures d'oxydation, l'épaisseur de couche d'oxyde du système SCHO20HB5-NR est environ 10 % plus importante que celle du système SCHO25-NR et environ 40 % plus importante que celle du système SCHO50-NR. La différence d'épaisseur des couches d'oxyde des systèmes SCHO20HB5-NR et SCHO25-NR malgré une prise de masse comparable s'explique principalement par la formation de pores de taille importante (quelques dizaines de microns) au sein de la couche d'oxyde du système de sous-couche contenant du diborure d'hafnium. Conformément aux prises de masse, l'épaisseur de la couche d'oxyde du système SCHO50-NR est inférieure à celle des deux autres systèmes.

4.2. Influence des éléments d'ajouts sur la microstructure et la structure cristalline de la couche d'oxyde

Les ajouts d'oxyde d'hafnium ou de diborure d'hafnium à la sous-couche en carbure de silicium réduisent la quantité de silice libre contenue dans la couche d'oxyde. Par réactivité avec l'oxyde d'hafnium, soit initialement présent dans la sous-couche soit produit d'oxydation du diborure d'hafnium, la silice est convertie en silicate d'hafnium. La transformation de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium reste néanmoins incomplète du fait de sa limitation par la diffusion à l'état solide de l'ion Si⁴⁺ à travers la couche en silicate d'hafnium formée en périphérie des particules HfO₂ [Deijkers et al., 2020a].

Comme dans les systèmes Si-HfO₂ du chapitre précédent, la formation du silicate d'hafnium n'est observée pour les trois compositions SiC-HfO₂-(HfB₂) que dans la partie supérieure de la couche d'oxyde (Figure IV.26, Figure IV.27, Figure IV.28). La partie supérieure de la couche d'oxyde est constituée de particules d'oxyde d'hafnium dans un stade de transformation en silicate d'hafnium variable, de silice et de pores. La formation de pores est liée à la volatilisation de la silice, à la contraction volumique de 20 % au cours de la transformation de la silice et de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium et/ou à la formation de co-produits de réaction gazeux (CO) au cours de l'oxydation du carbure de silicium. La teneur en silicate d'hafnium décroît en fonction de la profondeur. En effet, la formation de la couche d'oxyde étant de plus en plus récente lorsque la profondeur augmente, la réaction de formation du silicate d'hafnium a débuté de plus en plus tardivement. La partie inférieure de la couche d'oxyde où la réaction de formation du silicate d'hafnium n'a pas encore débuté est composée de silice, d'oxyde d'hafnium et de pores. Ces pores sont dus aux accumulations locales des gaz (CO) au cours de

l'oxydation du carbure de silicium. Pour les trois compositions SiC-HfO₂-(HfB₂), le matériau de sous-couche est partiellement oxydé sous la couche d'oxyde. Un mécanisme d'oxydation similaire aux systèmes Si-HfO₂, avec une diffusion des espèces oxydantes à travers les particules HfO₂ et une oxydation du carbure de silicium aux interfaces SiC/HfO₂ a été mis en évidence.

La présence d'oxyde de bore au sein de la couche d'oxyde semble faciliter la formation du silicate d'hafnium. La fraction de l'épaisseur de la couche d'oxyde au sein de laquelle le silicate d'hafnium s'est formé est supérieure pour les échantillons SCHO20HB5-NR par rapport aux échantillons SCHO25-NR et SCHO50-NR (en écartant les données à 122 heures pour lesquelles une dégradation est observée). Après 60 heures, la fraction de la couche d'oxyde transformée en silicate d'hafnium est dix fois supérieure pour les échantillons SCHO20HB5-NR par rapport aux échantillons SCHO50-NR et SCHO25-NR (environ 40 % contre 4 % pour les deux autres systèmes). Cette différence pourrait être liée à l'influence de l'oxyde de bore sur la couche d'oxyde. En effet, pour les oxydes de viscosité élevée tels que la silice, le frittage est contrôlé par la répartition de la phase visqueuse [Bernache-Assollant et al., 2005]. Le frittage est dit par flux visqueux. En abaissant la viscosité de la couche d'oxyde [Ehrt et al., 2009], la présence d'oxyde de bore favorise l'écoulement de la couche d'oxyde et donc le frittage réactif de la silice avec l'oxyde d'hafnium. La modification de la viscosité de la couche d'oxyde provoque également une augmentation de la taille des pores formés du fait de la déformation accrue de la couche d'oxyde en présence de surpressions locales amenées par les dégagements gazeux au cours de l'oxydation du carbure de silicium.

La contraction volumique au cours de la transformation d'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium et la volatilisation de la silice provoque la formation en surface de la couche d'oxyde d'une structure poreuse, dépourvue de silice, constituée de particules d'oxyde d'hafnium partiellement ou totalement transformées en silicate d'hafnium. L'épaisseur de cette structure est plus marquée dans le système SCHO50-NR puisque la quantité d'oxyde d'hafnium à convertir en silicate d'hafnium est supérieure, et que la silice est initialement présente en plus faible quantité. La silice n'étant plus disponible, la transformation des particules d'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium est incomplète. Dans les systèmes à teneur plus faible en oxyde d'hafnium, la silice est formée en excès et la réaction de formation du silicate d'hafnium peut se poursuivre : les particules d'oxyde d'hafnium sont presque entièrement transformées en silicate d'hafnium en extrême surface de la couche d'oxyde.

La présence de silicate d'hafnium et la limitation de la teneur en silice de la couche d'oxyde ne permettent pas de limiter la fissuration de la couche d'oxyde dans les systèmes SCHO50-NR et SCHO25-NR. Une propagation des fissures pourrait se produire pour des temps d'exposition plus longs à l'oxydation en présence de vapeur d'eau et mener à la délamination du revêtement. Contrairement aux systèmes Si-HfO₂, il n'y a pas d'effet bénéfique d'une forte teneur en oxyde d'hafnium sur la fissuration de la couche d'oxyde. Seul l'ajout de diborure d'hafnium a un effet bénéfique sur la fissuration de la couche d'oxyde. L'oxydation de cet ajout conduit par réaction avec la silice à la formation d'un borosilicate, un oxyde vitreux riche en silice contenant de l'oxyde de bore. Non cristallisé, cet oxyde ne fissure pas au refroidissement puisqu'il ne subit pas comme la cristobalite une transformation allotropique. De la silice cristallisée sous forme de cristobalite et des fissures de faibles dimensions ont cependant été identifiées en surface de la couche d'oxyde. Quelques fissures ont également été observées à proximité des pores. Par analogie avec les observations du précédent chapitre sur les systèmes Si-B, cette fissuration pourrait être liée à un appauvrissement en oxyde de bore de la couche d'oxyde en surface par volatilisation.

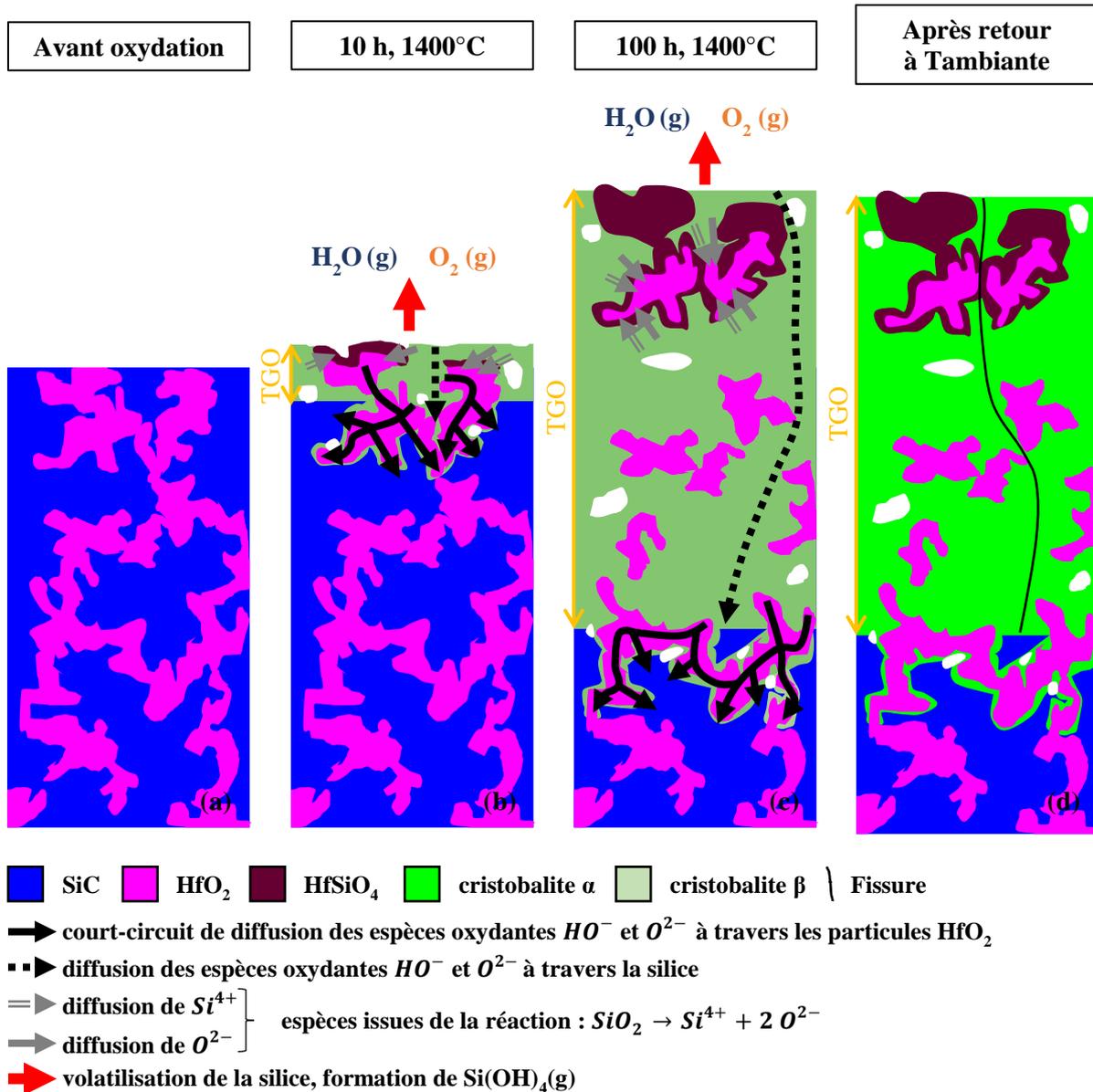


Figure IV.26 : Illustration schématique de l'oxydation du système SCHO25 non revêtu au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) avant oxydation ; (b) début d'oxydation à 1400°C (10 h) ; (c) poursuite de l'oxydation à 1400°C (100 h) ; (d) après 100h et après retour à température ambiante.

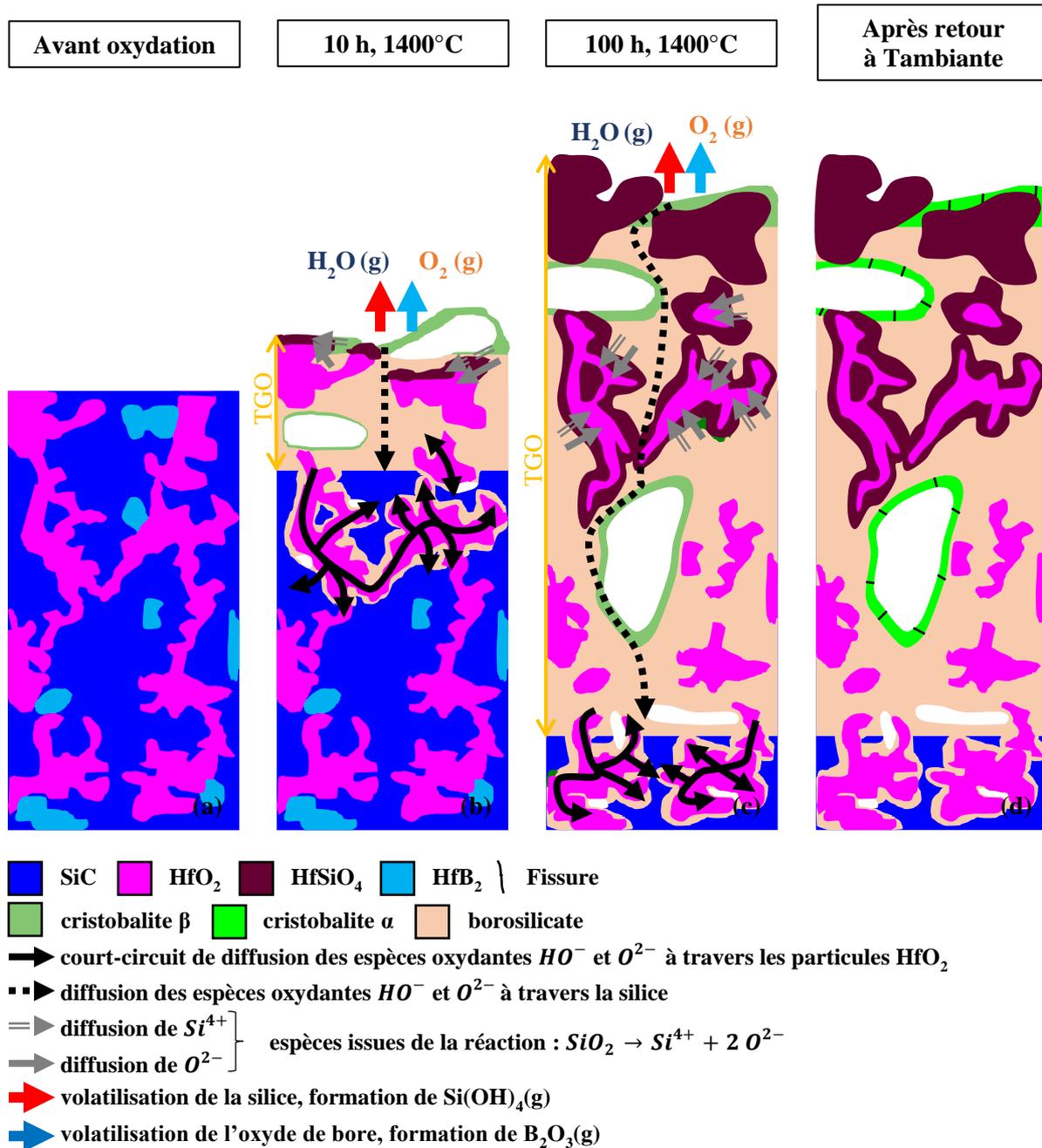


Figure IV.27 : Illustration schématique de l'oxydation du système SCHO20HB5 non revêtu au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 35$ cm/s en zone chaude) (a) avant oxydation ; (b) début d'oxydation à 1400°C (10 h) ; (c) poursuite de l'oxydation à 1400°C (100 h) ; (d) après 100h et après retour à température ambiante.

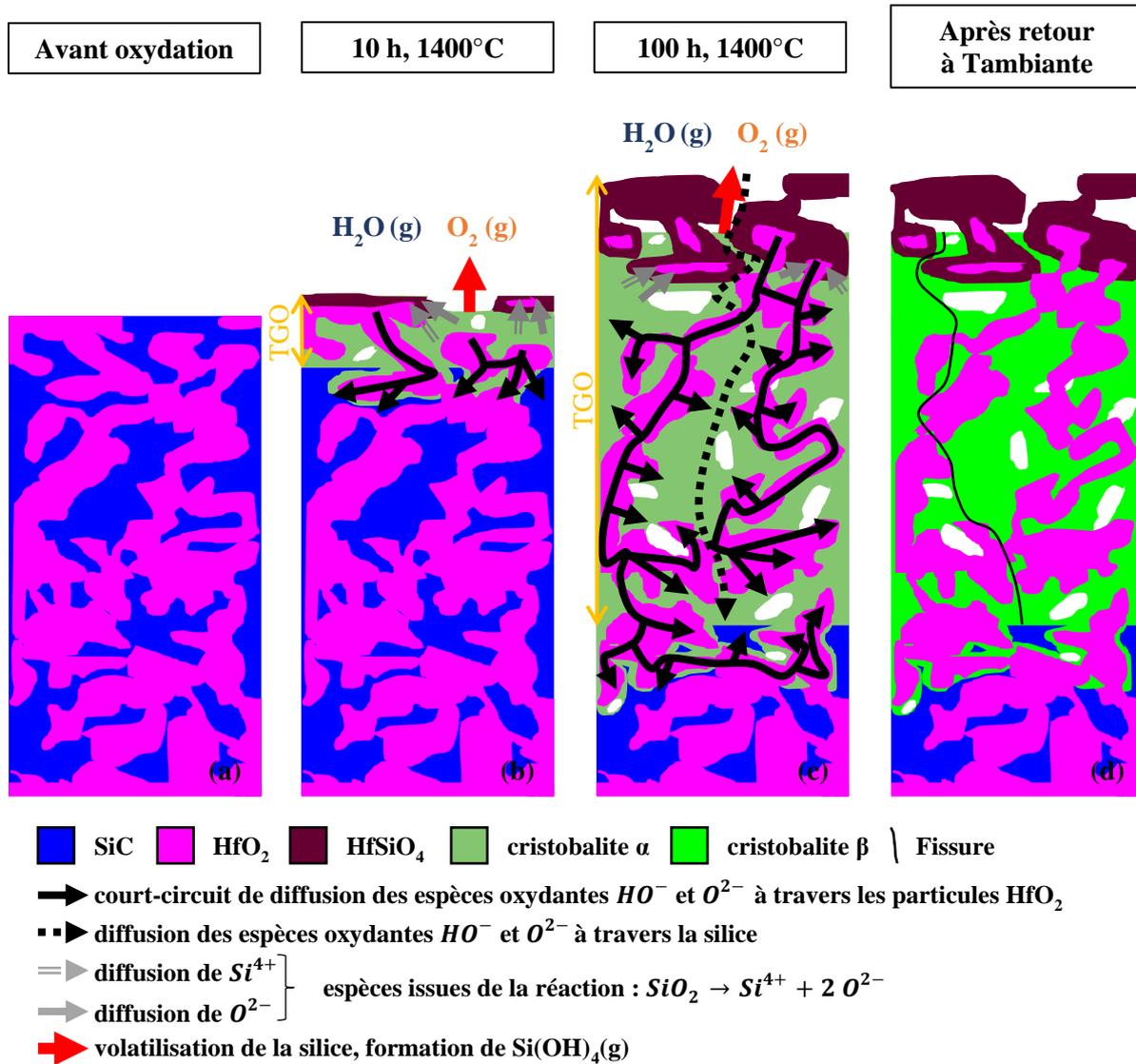


Figure IV.28 : Illustration schématique de l'oxydation du système SCHO50 non revêtu au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) avant oxydation ; (b) début d'oxydation à 1400°C (10 h) ; (c) poursuite de l'oxydation à 1400°C (100 h) ; (d) après 100h et après retour à température ambiante.

Ces résultats apportent une compréhension de la morphologie des couches d'oxyde des systèmes en carbure de silicium avec ajouts d'oxyde d'hafnium et de diborure d'hafnium. Les travaux disponibles dans la littérature sur l'oxydation des systèmes SiC-HfB₂ sous air humide (l'oxydation des systèmes SiC-HfO₂ n'ayant pas été analysée) sont réalisés sur des temps courts de l'ordre de la dizaine d'heures, qui ne permettent pas aux auteurs de décrire l'évolution de la couche d'oxyde au cours du temps d'oxydation [Nguyen et al., 2004 ; Guérineau et al., 2018]. Ces résultats confirment la lente cinétique de formation du composé HfSiO₄. Même avec une élévation de la température (+ 100°C par rapport au chapitre précédent), la formation du silicate d'hafnium reste incomplète sur l'épaisseur de la couche d'oxyde. La cinétique de formation du composé HfSiO₄ dans les couches d'oxyde des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) est détaillée en Annexe 3.

5. Bilan

Dans ce chapitre, le comportement en oxydation en présence de vapeur d'eau de systèmes à base de carbure de silicium et avec ajout d'oxyde d'hafnium ou d'un mélange d'oxyde d'hafnium et de diborure d'hafnium a été analysé. Trois systèmes ont été comparés : SiC – 25 % molaire HfO₂, SiC – 20 % molaire HfO₂ – 5 % molaire HfB₂ et SiC – 50 % molaire HfO₂. Ces systèmes ont été envisagés en remplacement de la sous-couche en silicium des barrières environnementales afin de permettre son utilisation à des températures supérieures à 1400°C. Des essais d'oxydation à 1400°C à faible vitesse de gaz (35 cm/s en zone chaude) sous air humide (50 kPa H₂O/50 kPa air) ont permis d'évaluer l'influence des différents ajouts sur la cinétique d'oxydation du carbure de silicium et leur capacité à limiter la quantité de silice cristallisée au sein de la couche d'oxyde.

Les trois systèmes de sous-couche à base de carbure de silicium avec ajouts s'oxydent plus rapidement que le carbure de silicium en présence de vapeur d'eau et forment des couches d'oxyde poreuses peu protectrices. La cinétique de formation du silicate d'hafnium à 1400°C étant lente vis-à-vis de la cinétique de formation des oxydes, l'ajout d'oxyde d'hafnium ne permet pas de piéger la silice dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. La problématique de fissuration de la cristobalite par transformation de phase au refroidissement n'est donc pas résolue. Seul l'ajout de diborure d'hafnium en plus de l'oxyde d'hafnium empêche la fissuration de la couche d'oxyde par formation d'un borosilicate. Néanmoins, cette composition ne peut pas être retenue puisque les essais d'élaboration ont mis en évidence l'incompatibilité thermomécanique de ces systèmes avec la couche supérieure de la barrière environnementale. Un compromis est sans doute à trouver entre un taux plus faible de borure (< 5 % molaire) et une quantité suffisante de borosilicate pour garder une silice globalement amorphe.

Les systèmes à base de carbure de silicium et avec ajout d'oxyde d'hafnium ou de diborure d'hafnium ne sont ainsi pas adaptés à une utilisation en tant que sous-couche d'un système de barrière environnementale. D'autres solutions, plus compatibles thermomécaniquement doivent être trouvées. Une piste proposée au chapitre suivant est l'utilisation d'une solution solide à base d'azote, de silicium et d'aluminium. Ce type de solution solide est davantage compatible avec les éléments constitutifs de la barrière environnementale et permet de stabiliser la silice de la couche d'oxyde dans la structure de la mullite par réaction avec l'alumine.



Chapitre V : Comportement en oxydation humide du système SiAlON

Ce chapitre compare le comportement en oxydation en présence de vapeur d'eau du SiAlON, une solution solide formée par substitution du silicium par l'aluminium et de l'azote par l'oxygène dans la structure du nitrure de silicium. Le choix de la composition et les conditions d'oxydation seront en premier lieu détaillés. La microstructure des matériaux modèles SiAlON revêtus et non revêtus avant oxydation sera en second lieu décrite. Le comportement en oxydation humide des matériaux modèles SiAlON non revêtus (et revêtus) sera présenté en troisième (et quatrième) lieu. En cinquième lieu, le comportement en oxydation humide du SiAlON sera analysé. En dernier lieu, l'intérêt ou non de ce système en tant que sous-couche sera résumé.

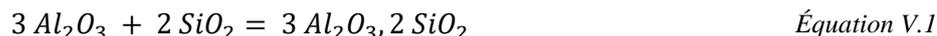
Sommaire du chapitre V

1. Présentation du système.....	195
1.1. Choix du SiAlON et de sa composition	195
1.2. Géométrie des matériaux modèles et conditions d'oxydation.....	195
2. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles non revêtus et revêtus	196
3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus.....	199
3.1. Cinétique d'oxydation.....	199
3.1.1. Variation de masse	199
3.1.2. Epaisseur d'oxyde	202
3.2. Microstructure après oxydation.....	203
3.2.1. En surface.....	203
3.2.2. En coupe.....	206
4. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus	207
4.1. Cinétique d'oxydation	207
4.2. Microstructure après oxydation.....	208
5. Analyse du comportement en oxydation humide du SiAlON.....	211
5.1. Cinétique d'oxydation	211
5.1.1. En l'absence d'un revêtement	211
5.1.2. En présence d'un revêtement	212
5.2. Microstructure et structure cristalline de la couche d'oxyde.....	212
5.2.1. En l'absence d'un revêtement	212
5.2.2. En présence d'un revêtement	213
6. Bilan.....	215

1. Présentation du système

1.1. Choix du SiAlON et de sa composition

Le SiAlON est une solution solide formée par substitution du silicium par l'aluminium et de l'azote par l'oxygène dans la structure du nitrure de silicium (Si_3N_4). Ce matériau a été identifié en tant que sous-couche pour sa bonne compatibilité thermomécanique avec le carbure de silicium ($\text{CTE} = 3,04 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ [Jack, 1986]) et pour sa capacité à stabiliser au sein d'un silicate d'aluminium la silice formée par oxydation. Ce silicate d'aluminium, appelé mullite ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ SiO}_2$ aussi écrit $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) se forme par réactivité de la silice avec l'alumine suivant la réaction :



Le SiAlON existe sous différentes structures cristallines. Des ajouts (par exemple Y_2O_3) permettant de favoriser le frittage ou la formation d'une phase particulière sont souvent introduits. Il semble qu'il n'y ait pas de consensus dans la littérature sur l'influence du choix de la structure cristalline sur la cinétique d'oxydation du SiAlON. D'après Ekström et al., il n'y a pas de preuves expérimentales d'une meilleure résistance à l'oxydation de la structure cristalline α par rapport β [Ekström et al., 1992]. Des analyses plus récentes affirment que la résistance à l'oxydation du β -SiAlON est inférieure en raison d'une plus grande quantité de phases secondaires au niveau des joints de grains [Yu et al., 2004]. Des comparaisons des cinétiques d'oxydation de β -SiAlON et de mélanges α - β SiAlON semblent démontrer que plus que le type de structure cristalline, la quantité de phase intergranulaire et la viscosité de cette phase intergranulaire influent sur le comportement en oxydation des SiAlON [Persson et al., 1993]. Le choix du dopant a une influence significative sur la cinétique d'oxydation des RE- α -SiAlON (avec RE signifiant Rare Earth, terre rare en français). Cette influence peut être liée à la force de champ ionique des dopants, qui s'exprime comme le rapport de la valence sur le carré du rayon ionique du cation [Yu et al., 2004]. Lorsque cette dernière augmente, la diffusivité des cations décroît, la stabilité et la réfractarité des silicates et des aluminates augmente, la résistance à l'oxydation est améliorée. Il est ainsi possible d'établir un classement de la résistance à l'oxydation du SiAlON selon l'ajout de frittage. Du plus résistant au moins résistant, ce classement est : $\text{Yb} > \text{Y} > \text{Nd} > \text{Ca} > \text{Li}$. Cette résistance variable à l'oxydation pourrait être liée à la viscosité différente du liquide de silicate en fonction de la terre rare [Nordberg et al., 1998].

En raison de la difficulté d'approvisionnement, le choix s'est porté sur une poudre de Y-SiAlON de composition (Y : 0,7 / Si : 26,8 / Al : 7,4 / O : 10,4 / N : 54,6 en % molaire soit toujours en % molaire et en normalisant par rapport à l'aluminium Y : 0,1 / Si : 3,6 / Al : 1 / O : 1,4 / N : 7,3). Cette composition n'est pas optimale puisque le rapport aluminium/silicium est de 0,28 contre 3 pour la mullite. La silice formée ne pourra pas être totalement convertie en mullite. Le dopant étant l'yttrium, cette composition garantit en revanche la compatibilité de la couche d'oxyde formée avec le revêtement en disilicate d'yttrium (DSY).

Le Y-SiAlON sera identifié dans la suite de ce chapitre par l'abréviation YS. Cette abréviation sera complétée par le suffixe -R lorsque le Y-SiAlON est revêtu par du disilicate d'yttrium et par le suffixe -NR en l'absence de revêtement.

1.2. Géométrie des matériaux modèles et conditions d'oxydation

Des matériaux modèles Y-SiAlON, revêtus et non revêtus ont été mis en forme par frittage flash. Les échantillons non revêtus sont des pastilles de 10 mm de diamètre et de 1,5 mm de hauteur. Les échantillons revêtus sont des pastilles de 15 mm de diamètre et d'environ 2,5 mm de hauteur, constituées d'une pastille du matériau de sous-couche de 10 mm de diamètre et de 1 mm de hauteur encapsulée dans du disilicate d'yttrium.

Le SiAlON ne présentant pas de silicium libre, il est destiné à remplacer le silicium des sous-couches pour des applications à $T > 1400^{\circ}\text{C}$. L'existence d'un eutectique $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ limite l'utilisation de ce matériau à $T = 1400^{\circ}\text{C}$ [Mao et al., 2008]. Les matériaux modèles ont donc été testés à 1300°C afin d'avoir une première estimation de leur comportement sous oxydation à haute température. En utilisant en tant que couche supérieure de la barrière environnementale un silicate d'une autre terre rare possédant un eutectique à plus haute température (par exemple Yb, autour de 1500°C [Murakami et al., 1993]), il sera toutefois possible d'envisager des utilisations à 1400°C . Les essais d'oxydation sont réalisés sous air humide (50 kPa d'air/50 kPa d'eau) avec une vitesse de gaz en zone chaude de 30 cm/s pendant 260 heures pour les échantillons non revêtus et 500 heures pour les échantillons revêtus. Un seul échantillon est testé en oxydation pour le système non revêtu et quatre pour le système revêtu (un pour chaque temps).

2. Microstructure à l'état initial des matériaux modèles non revêtus et revêtus

Les matériaux modèles à base de Y-SiAlON non revêtus ont été analysés après leur élaboration afin de déterminer la composition chimique et la répartition des différentes phases précédemment identifiées au sein de la poudre industrielle utilisée (voir chapitre II). Cinq phases se distinguent par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) (Figure V.1 b). Le système YS est majoritairement constitué d'un Y-SiAlON dont la composition en % atomique est estimée à 2 % Y, 38 % Si, 8 % Al, 6 % O, 46 % N (phase 1 rouge). Des zones de compositions similaires mais dépourvues d'yttrium (phase 2) se distinguent sur l'image en électrons rétrodiffusés (Figure V.1 a). D'autres phases minoritaires sont observées : une phase (phase 3 magenta) riche en aluminium (Figure V.1 d) et en oxygène (Figure V.1 e) et appauvrie en silicium (Figure V.1 c), un composé (phase 4 cyan) riche en yttrium (Figure V.1 g) et un nitrure de silicium Si_3N_4 (phase 5 verte). Le composé riche en yttrium pourrait correspondre à la phase $\text{Y}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$. Cette phase identifiée dans la littérature peut cristalliser à partir de la phase amorphe intergranulaire des systèmes Y-SiAlON [Persson et al., 1993 ; Käll et al., 1990].

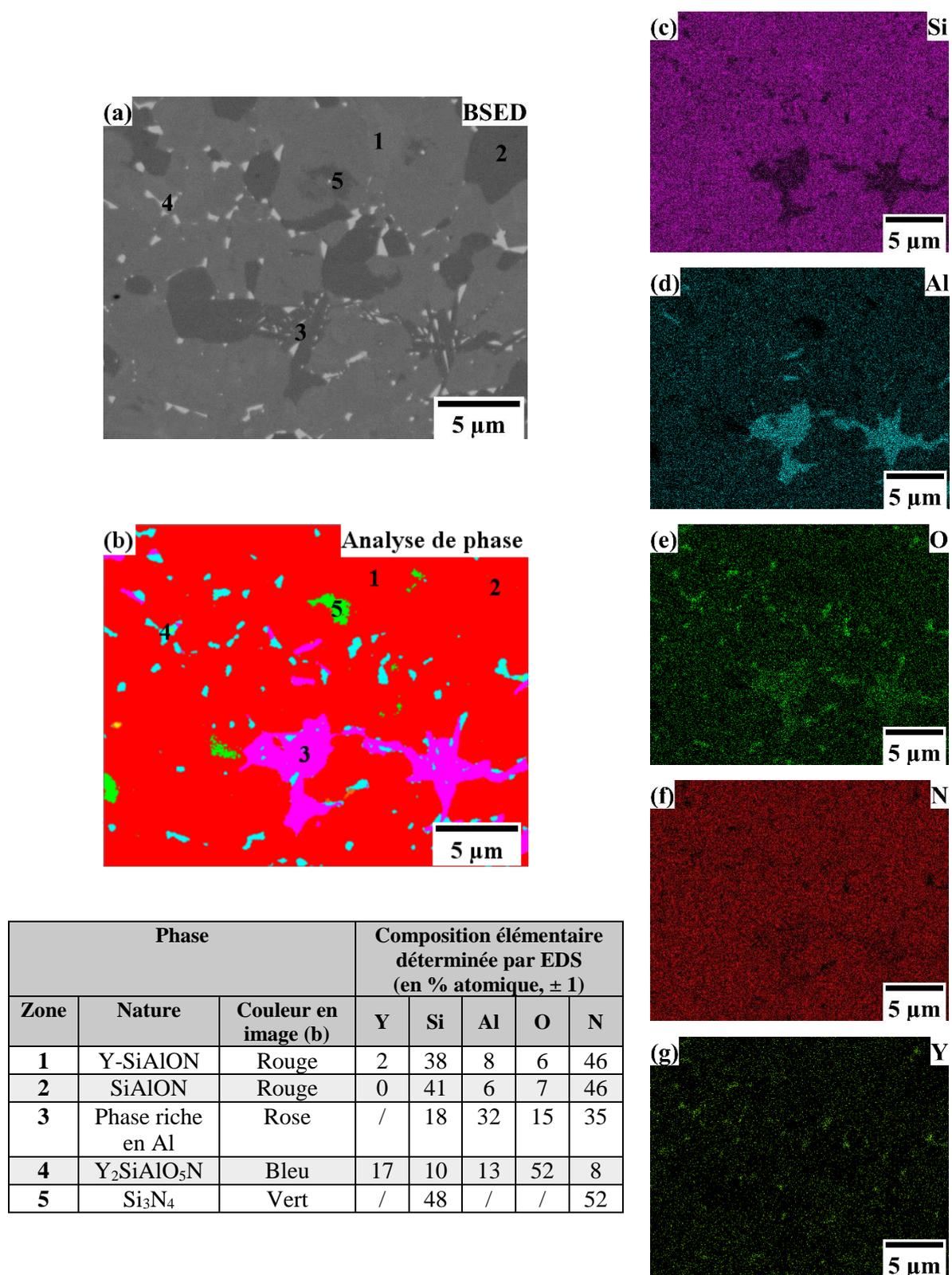


Figure V.1 : Vue en coupe au MEB, analyse de phase et élémentaire du système YS non revêtu avant oxydation (a) Vue en électrons rétrodiffusés ; (b) Analyse de phase et composition élémentaire associée (tension = 5 kV) ; (c) Cartographie du silicium (Ka1) ; (d) Cartographie de l'aluminium (Ka1) ; (e) Cartographie de l'oxygène (Ka1) ; (f) Cartographie de l'azote (Ka1,2) ; (g) Cartographie de l'yttrium (La1).

Une analyse par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure cristalline de ces phases et d'ajuster l'estimation de leur composition chimique (Figure V.2). La structure cristalline du Y-SiAlON (phase 1) est de type α (structure trigonale). La structure cristalline de Si_3N_4 (phase 5) est de type α (structure trigonale). Un ou plusieurs SiAlON de type β (structure hexagonale) sont également présents au sein du système YS-NR (par exemple Si_5AlON_7 ou $\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{N}_{2,5}\text{O}_{1,5}$). Ces composés ont en commun un ratio Al/O égal à 1 qui pourrait correspondre à la phase 2. Aucune autre structure cristalline n'étant détectée, les phases 3 et 4 sont soit amorphes, soit possèdent une structure cristalline proche de celle des autres phases et/ou sont présentes en trop faible quantité pour être détectées. La composition des composés disponibles dans la base de données JCPDS - ICDD dont les diffractogrammes se rapprochent le plus de ceux des phases du système YS-NR est donnée en Tableau V.1. Une analyse semi-quantitative à l'aide du logiciel EVA (cf. partie 3.2 du chapitre 2) a été effectuée afin de déterminer la proportion des différentes phases (Tableau V.2). L'ajustement de la hauteur des pics est effectué aux positions 2θ : $20,6^\circ$ pour Si_3N_4 , $27,0^\circ$ pour β -SiAlON ($\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{1,5}\text{N}_{2,5}$ ou Si_5AlON_7) et $30,7^\circ$ pour Y- α -SiAlON. Les calculs sont réalisés en faisant l'hypothèse que le β -SiAlON est soit entièrement constitué de $\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{1,5}\text{N}_{2,5}$, soit entièrement constitué de Si_5AlON_7 . Ces matériaux ayant des masses volumiques semblables, la composition en phases cristallisées peut être exprimée en pourcentage volumique quelle que soit la phase effectivement présente. Le matériau est majoritairement constitué de Y- α -SiAlON (55 % volumique) et de β -SiAlON (43 % volumique), et minoritairement de α - Si_3N_4 (3 % volumique). Les masses molaires des phases $\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{1,5}\text{N}_{2,5}$ et Si_5AlON_7 étant différentes, la composition en phase cristallisée ne peut être donnée avec précision en pourcentage molaire.

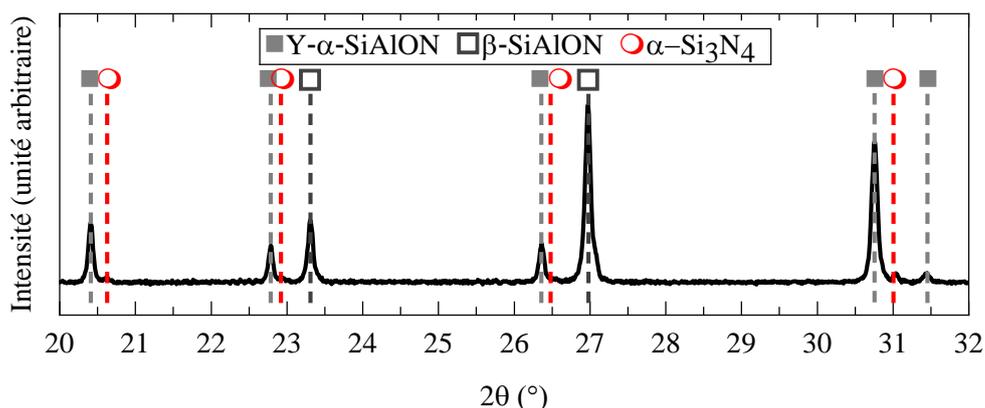


Figure V.2 : Diffractogramme du système YS-NR après élaboration et avant oxydation ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$).

Nom et formule empirique	Numéro de fiche JCPDS - ICDD	Structure cristalline	Groupe d'espace	Composition élémentaire théorique (en % atomique)				
				Y	Si	Al	O	N
Y- α -SiAlON $\text{Y}_{0,34}\text{Si}_{9,91}\text{Al}_{2,09}\text{O}_{1,07}\text{N}_{14,93}$	01-070-9056	Trigonal	P31c	1,20	34,97	7,37	3,78	52,68
β -SiAlON Si_5AlON_7	01-077-0755	Hexagonal	P6 ₃	/	35,72	7,14	7,14	50,00
β -SiAlON $\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{1,5}\text{N}_{2,5}$	04-008-9449	Hexagonal	P6 ₃	/	21,43	21,43	21,43	35,71
α - Si_3N_4	01-071-6479	Trigonal	P31c	/	42,86	/	/	57,14

Tableau V.1: Composition et structure cristalline des phases identifiées en Figure V.2.

Phase	Y- α -SiAlON $Y_{0,34}Si_{9,91}Al_{2,09}O_{1,07}N_{14,93}$	β -SiAlON $Si_{1,5}Al_{1,5}O_{1,5}N_{2,5}$ ou Si_5AlON_7	α -Si ₃ N ₄
% molaire	20 – 40	50 – 70	5 – 8
% volumique	55 ± 5	42 ± 5	3 ± 1

Tableau V.2 : Détermination de la composition du système YS-NR par analyse semi-quantitative des diffractogrammes DRX de la Figure V.2.

Les systèmes de sous-couche revêtus YS-R sont constitués d'un système YS-NR encapsulé dans du disilicate d'yttrium. L'épaisseur moyenne du revêtement est de $740 \pm 90 \mu\text{m}$. Les vues en coupe du système YS-R (vue globale et vue détaillée de l'interface sous-couche/revêtement après élaboration et traitement pour enlever le carbone) sont visibles en Figure V.3. Le revêtement en disilicate de terre rare est adhérent à la sous-couche. Aucune oxydation du matériau de sous-couche n'a pu être identifiée à l'échelle du micron.

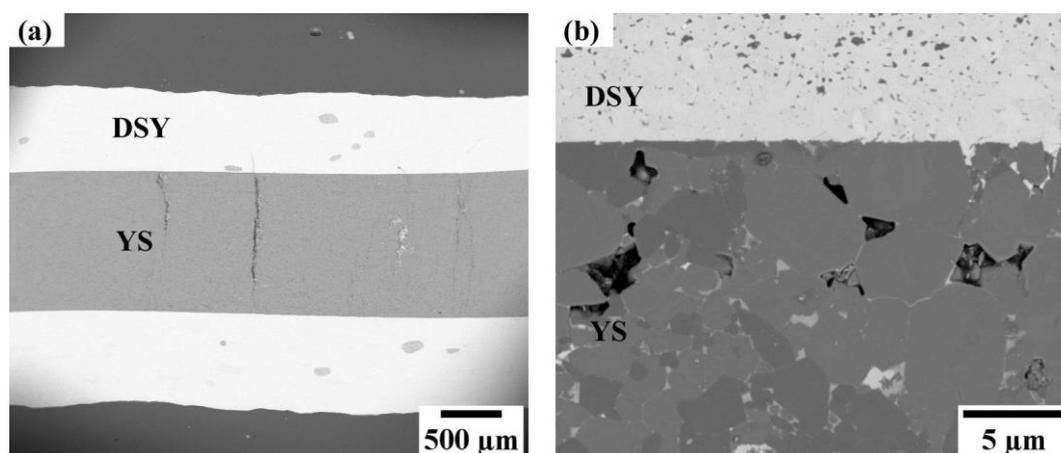


Figure V.3 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés du système YS-R après élaboration par frittage flash et post-traitement d'élimination du carbone (a) Vue globale ; (b) Vue détaillée de l'interface sous-couche/DSY.

3. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles non revêtus

3.1. Cinétique d'oxydation

3.1.1. Variation de masse

La Figure V.6 présente l'évolution de la variation de masse du système YS-NR en fonction du temps d'oxydation, l'évolution de la variation de masse du silicium (système S-NR du chapitre III) étant également rappelée. Les symboles pleins représentent la variation de masse de l'unique échantillon pesé dans le cas du système YS-NR et la moyenne de la variation de masse des différents échantillons mesurés dans le cas du système S-NR. Aucun écart type n'est affiché puisqu'un seul échantillon est pesé dans le cas du système YS-NR et que les écarts types de faible valeur (visibles précédemment au chapitre III en Figure III.5) se superposent avec les symboles à l'échelle utilisée pour le graphique.

La variation de masse du système YS-NR est supérieure à celle du silicium. Après 10 heures d'oxydation, elle est de $0,61 \text{ mg/cm}^2$ pour YS-NR contre $0,14 \text{ mg/cm}^2$ pour S-NR. La variation de masse se décompose en une prise de masse liée à l'insertion d'oxygène, à laquelle se superpose une perte de masse due à la volatilisation des oxydes par réaction avec l'eau, préférentiellement la silice. Ainsi, la masse du système YS-NR augmente jusqu'à 40 heures, puis diminue.

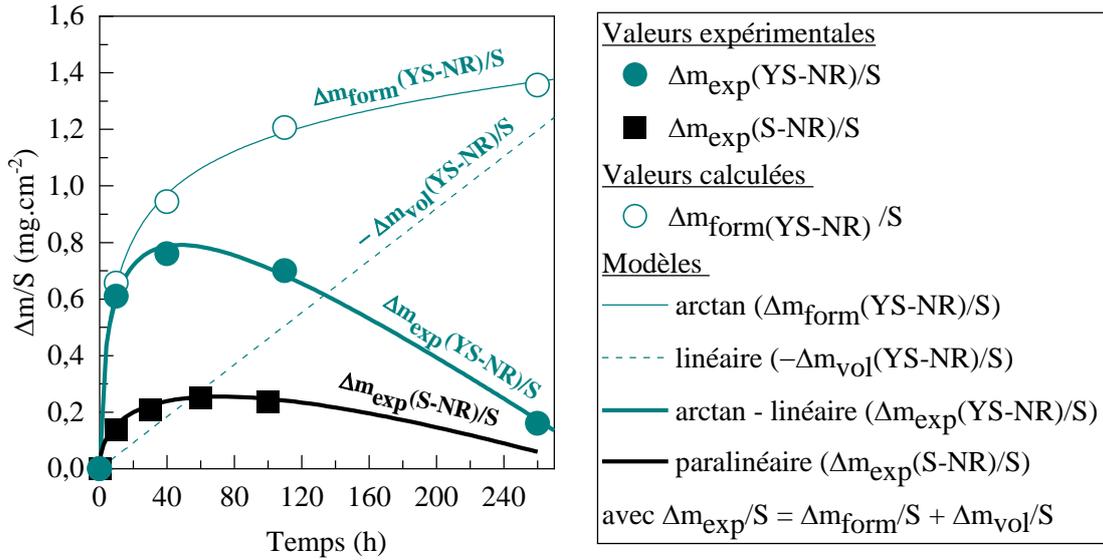
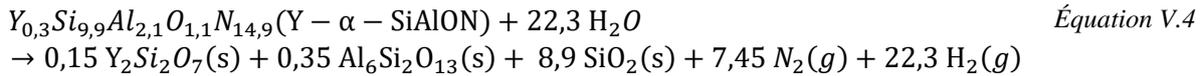


Figure V.4 : Variation de masse mesurée (symbole plein) et calculée (symbole creux, courbe) des systèmes YS-NR et S-NR en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Afin de déterminer si l'écart entre la variation de masse du système S-NR et celle du système YS-NR au cours de l'oxydation est due à la formation de produits et à la consommation de réactifs de masses différentes ou à une différence de cinétique d'oxydation, la différence (Δm) entre la masse de produits solides formés (m_{produits}) et la masse de réactifs solides consommés ($m_{\text{réactifs}}$) a été calculée à iso-volume de réactifs consommés :

$$\Delta m = \Delta m_{\text{réactifs}(s)} - \Delta m_{\text{produits}(s)} \quad \text{Équation V.2}$$

La différence de masse théorique au cours de l'oxydation du système S-NR et des principaux constituants du système YS identifiés par DRX ($Y_{0,3}Si_{9,9}Al_{2,1}O_{1,1}N_{14,9}$ et Si_5AlON_7) a été déterminée à l'aide des réactions d'oxydation :



La variation de masse théorique au cours de l'oxydation des constituants principaux du système YS est inférieure d'un facteur 0,2 à 0,3 à celle du silicium à iso-volume de matériau consommé. Or la variation de masse expérimentale du système YS non revêtu est supérieure à celle du silicium (avant volatilisation). La cinétique de prise de masse du système YS-NR est donc accélérée par rapport au système S-NR.

Les lignes épaisses en Figure V.4 correspondent aux modélisations des variations de masse ($\Delta m_{\text{exp}}/S$). La ligne noire est une modélisation paralinéaire à partir des données expérimentales de la variation de masse surfacique au cours de l'oxydation du silicium (voir Chapitre III partie 2.2.1). Elle prend en compte la formation de la couche d'oxyde (loi parabolique) et sa volatilisation simultanée en présence de vapeur d'eau (loi linéaire). L'épaisse ligne pleine bleu-vert correspond à la modélisation du comportement en oxydation du système YS-NR à partir des données expérimentales.

Pour évaluer les tendances des cinétiques d'oxydation, l'hypothèse d'une volatilisation influant de façon peu significative sur l'épaisseur de la couche d'oxyde est faite. La couche d'oxyde étant composée de plusieurs constituants, dont seule la silice se volatilise, en première approximation, sur les

temps courts des essais, il est possible de considérer que l'épaisseur totale de la couche d'oxyde formée n'est pas ou très peu affectée par le départ de SiO₂. La volatilisation est en revanche significative en termes de variation de masse, et doit être considérée. La variation de masse des SiAlON au cours de l'oxydation humide peut être ainsi décrite à l'aide de deux contributions. Une contribution de prise de masse par formation de la couche d'oxyde et une contribution de perte de masse par volatilisation de la silice en présence de vapeur d'eau. La perte de masse peut être décrite par une loi linéaire similaire à celle utilisée pour le système silicium, avec $k_l \approx 4,6 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. La couche d'oxyde n'étant pas entièrement constituée de silice, un facteur correctif f , correspondant au ratio de la surface occupée par la silice au sein de la couche d'oxyde par la surface totale de la couche d'oxyde a d'abord été appliqué. Ce ratio est de 0,75 d'après les analyses théoriques de la composition de la couche d'oxyde (qui sont détaillées en partie 3.2.1 dans le Tableau V.4). Les essais de modélisation du comportement avec ce facteur correctif n'ont néanmoins pas abouti, la perte de masse par volatilisation calculée à l'aide de ce ratio étant trop faible par rapport aux données expérimentales. Aucun facteur ne semble devoir être appliqué. La volatilisation ne semble pas limitée par la quantité de silice accessible, mais par la quantité d'hydroxyde au départ de la géométrie globale, comme pour un matériau monolithique (la diffusion à travers la couche poreuse de surface, silice et mullite, n'est pas le mécanisme limitant).

La variation de masse par volatilisation Δm_{vol} peut donc être calculée selon la relation :

$$\Delta m_{vol}(YS - NR)/S = k_l \times t \quad \text{Équation V.6}$$

avec k_l constante de volatilisation de la silice en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et t temps en heure.

– $\Delta m_{vol}(YS - NR)/S$ est représentée par la courbe fine pointillée de couleur bleu-vert.

La variation de masse due à la formation de la couche d'oxyde avant volatilisation (symbole rond creux de couleur bleu-vert) s'exprime alors :

$$\Delta m_{form}(YS - NR)/S = \Delta m_{exp}(YS - NR)/S - \Delta m_{vol}(YS - NR)/S \quad \text{Équation V.7}$$

Un modèle parabolique ne permet pas, comme pour le silicium, de décrire la cinétique de prise de masse par formation de la couche d'oxyde. Cette différence de comportement a déjà été identifiée dans la littérature sous air sec [Nordberg et al., 1998]. Elle est attribuée à une diminution de la section transverse à travers laquelle diffuse l'oxygène au cours de l'oxydation suite à la cristallisation de la couche d'oxyde et à la formation de fissures ou de bulles au sein de la couche d'oxyde ou à l'interface matériau/couche d'oxyde. Une loi arctangente telle que proposée par Persson et al. [Persson et al., 1993] (Annexe 2) afin de prendre en compte la variation de la section transverse permet de modéliser la prise de masse par formation de la couche d'oxyde $\Delta m_{form}(YS - NR)/S$:

$$\Delta m_{form}(YS - NR)/S = 8,2 \times 10^{-1} \times \arctan\left(\sqrt{8,0 \times 10^{-2} \times t}\right) + 1,6 \times 10^{-2} \times \sqrt{t} \quad \text{Équation V.8}$$

La variation globale de masse au cours de l'oxydation $\Delta m_{exp}(YS - NR)/S$ est déduite à partir de l'Équation V.7 en ajoutant la variation de masse par volatilisation $\Delta m_{vol}(YS - NR)/S$ (modèle linéaire) à la prise de masse par formation de la couche d'oxyde $\Delta m_{form}(YS - NR)/S$ (modèle arctan) :

$$\begin{aligned} \Delta m_{exp}(YS - NR)/S &= \Delta m_{form}(YS - NR)/S + \Delta m_{vol}(YS - NR)/S && \text{Équation V.9} \\ &= 8,2 \times 10^{-1} \times \arctan\left(\sqrt{8,0 \times 10^{-2} \times t}\right) \\ &\quad + 1,6 \times 10^{-2} \times \sqrt{t} - 4,6 \times 10^{-3} \times t \end{aligned}$$

3.1.2. Epaisseur d'oxyde

L'épaisseur de la couche d'oxyde du système YS-NR a été mesurée uniquement au temps final d'oxydation. Après 260 heures d'oxydation, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est de $13 \pm 2 \mu\text{m}$. Les épaisseurs prévisionnelles de la couche d'oxyde formée ont été estimées en Figure V.5 à partir des valeurs de prises de masse. Les valeurs d'épaisseur de la couche d'oxyde du système silicium (symboles noirs) et le modèle paralinéaire associé (courbe noire), présentés au Chapitre III partie 2.2.1 sont également rappelés sur cette figure. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée $\Delta m_{form}(YS - NR)/S$ peut être déduite des valeurs de prise de masse calculées à l'aide d'une constante ρ_0 appelée masse volumique effective. Pour les nitrures, cette constante est définie par l'équation :

$$\rho_0 = \frac{32,00 n_{O_2} - 28,00 n_{N_2}}{\sum \frac{n_i M_i}{\rho_i}} \quad \text{Équation V.10}$$

Avec n_{O_2} nombre de moles de dioxygène absorbé par l'échantillon, n_{N_2} nombre de moles de diazote libéré par le matériau, n_i nombre de moles des phases solides produits de la réaction d'oxydation, M_i masse molaire de ces phases produits, ρ_i densité des phases produits. D'après [Persson et al., 1993].

Pour les constituants majoritaires du système YS-NR identifiés par DRX ($Y_{0,3}Si_{9,9}Al_{2,1}O_{1,1}N_{14,9}$ et Si_5AlON_7), la valeur de la masse effective ρ_0 calculée selon l'Équation V.4 et l'Équation V.5 est d'environ $0,5 \text{ mg.cm}^{-3}$. La valeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée avant volatilisation $e_{form}(YS - NR)$ peut alors être déduite selon la relation :

$$e_{form}(YS - NR) = \frac{\Delta m_{form}(YS - NR)/S}{\rho_0} \quad \text{Équation V.11}$$

Avec e l'épaisseur de la couche d'oxyde, ρ_0 la masse volumique effective et $\Delta m/S$ la variation de masse au cours de l'oxydation.

Cette valeur $e_{form}(YS - NR)$ correspond à l'épaisseur finale maximale de la couche d'oxyde e_{fmax} , en considérant que la volatilisation n'influe pas sur l'épaisseur totale de la couche d'oxyde. Il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde qui pourrait s'être volatilisée au cours du temps d'oxydation $e_{vol}(YS - NR)$ et donc l'épaisseur finale minimale de la couche d'oxyde selon les relations :

$$e_{vol}(YS - NR) = k_l \times t \quad \text{Équation V.12}$$

Avec k_l constante de volatilisation de la silice en $\mu\text{m/h}$ ($0,02 \mu\text{m/h}$), t temps en h.

$$e_{fmin}(YS - NR) = e_{form}(YS - NR) - e_{vol}(YS - NR) \quad \text{Équation V.13}$$

Il existe un écart important entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées de l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'approche proposée apparait néanmoins un outil intéressant pour exploiter ce type de comportement en oxydation humide. Une meilleure connaissance de la composition du SiAlON est requise pour valider les résultats de calcul. Le calcul de l'épaisseur de la couche d'oxyde est en effet lié au bilan massique des réactions mises en jeu et respectivement à la connaissance de la composition précise du SiAlON (détermination de la valeur de ρ_0).

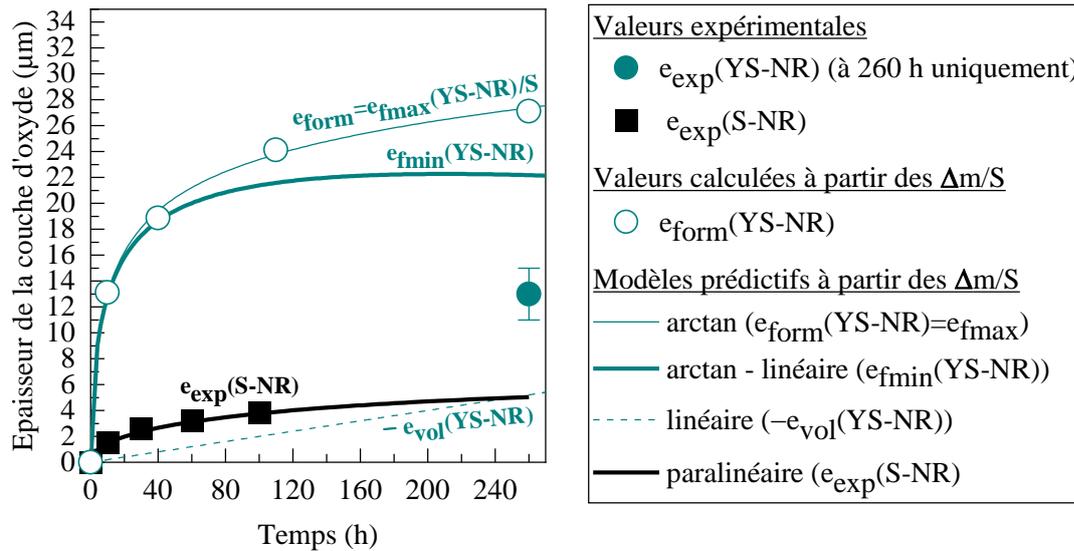


Figure V.5 : Epaisseur de la couche d'oxyde mesurée (symbole plein) et calculée (symbole creux, courbe) des systèmes YS-NR et S-NR en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

3.2. Microstructure après oxydation

Les couches d'oxyde formées après oxydation (appelées TGO, Thermally Grown Oxide) ont été analysées en surface et en coupe afin de déterminer leur morphologie, leur composition chimique et leur structure cristalline.

3.2.1. En surface

La surface du système YS non revêtu a été observée par microscopie optique (Figure V.6). Avant oxydation, elle est de couleur gris foncé. Après 260 heures d'oxydation, elle est de couleur gris clair, avec des taches noires et blanches. La couche d'oxyde est adhérente au matériau de sous-couche et aucune fissuration n'est observée à cette échelle d'observation.

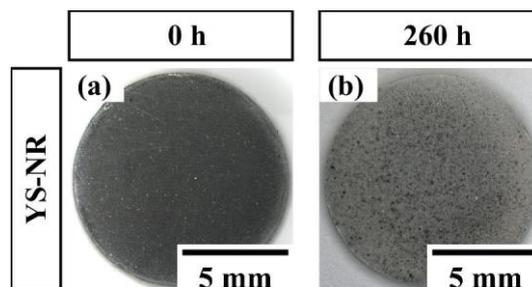


Figure V.6 : Observations par microscopie optique de la surface du système de sous-couche YS non revêtu au cours d'une oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) avant oxydation ; (b) après 260 heures d'oxydation.

Une observation à plus fort grossissement par microscopie électronique à balayage a révélé la formation après 110 heures d'oxydation d'une couche d'oxyde poreuse au sein de laquelle des cratères fissurés se distinguent (voir Figure V.7 a). Cette microstructure s'explique vraisemblablement par les espèces gazeuses libérées au cours de l'oxydation (N_2). Des zones localement plus claires, donc constituées d'éléments plus lourds tels que l'yttrium sont observées par contraste de phase (Figure V.7 b). La microstructure de la couche d'oxyde se présente sous forme d'aiguilles et/ou sous forme de grains en fonction des zones (Z1 à Z3 en Figure V.7 e à g). Les aiguilles rappellent le type de

morphologie de la mullite. Dans les zones où la microstructure est majoritairement constituée de grains, quelques fissures sont visibles (Figure V.7 image c). Des pointés en spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont révélé de faibles écarts de composition entre les différentes zones de la couche d'oxyde (voir Tableau V.3). Le fait de toujours détecter les éléments Y, Si, O et Al signifie que les différents constituants de la couche d'oxyde ne sont pas agglomérés mais répartis sur toute la surface de la couche d'oxyde.

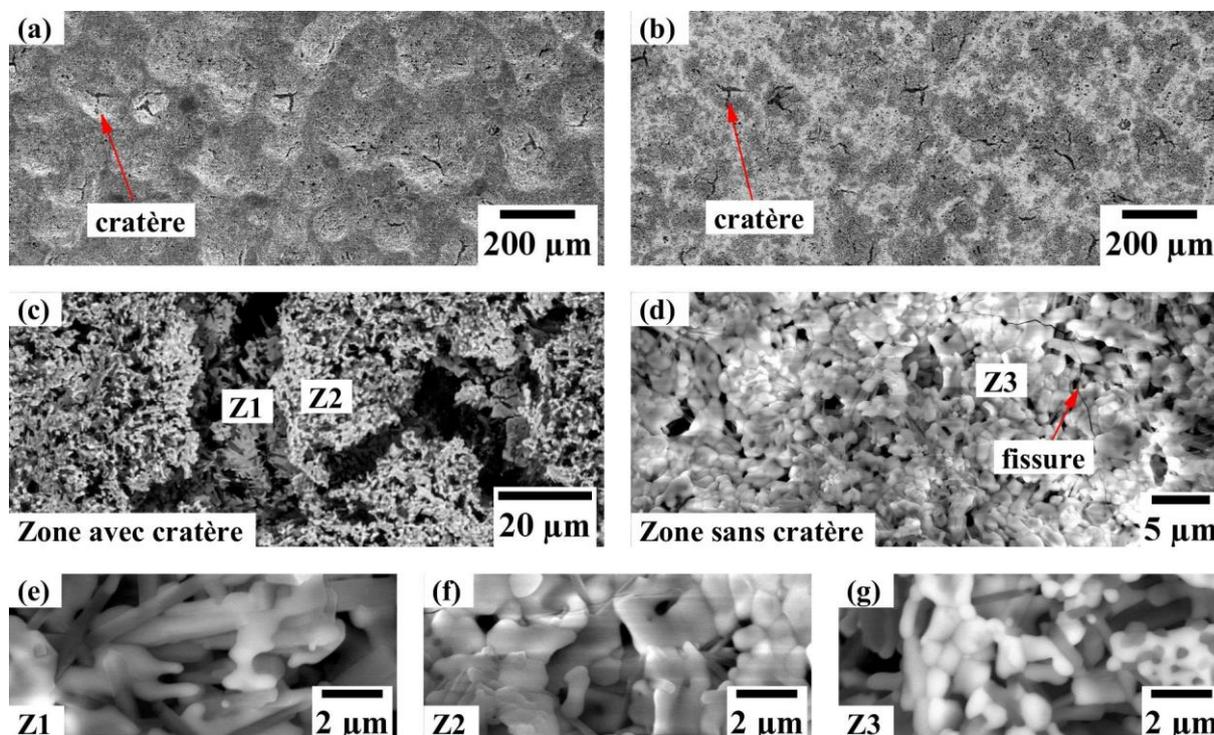


Figure V.7 : Vue au MEB de la surface du système YS-NR après 110 heures d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) et (b) Vue globale où des cratères se distinguent ; (c) Vue à plus fort grandissement d'un cratère ; (d) Vue à plus fort grandissement d'une zone sans cratère ; (e) Détail de la zone 1 ; (f) Détail de la zone 2 ; (g) Détail de la zone 3. Les images sont réalisées soit en électrons secondaires (images a, d, e et f) soit en électrons rétrodiffusés (b, c, g).

Composition élémentaire déterminée par EDS (en % atomique)			
Y	Si	Al	O
10 ± 1	16 ± 1	15 ± 4	60 ± 3

Tableau V.3 : Composition moyenne en % atomique de la partie supérieure de la couche d'oxyde, déterminée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie sous une tension de 15 kV.

Les éléments constituant la surface de la couche d'oxyde ne pouvant pas être déterminés par l'analyse EDS, une analyse par diffraction des rayons X a été menée (voir Figure V.8). La silice (SiO_2 , cristallisée sous forme de cristobalite), la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) et le disilicate d'yttrium ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, phase β) sont détectés dans la couche d'oxyde. La formation de disilicate d'yttrium est liée à la présence d'yttrium en tant qu'ajout dans le SiAlON. Aucun pic d'alumine n'est présent sur le diffractogramme. La cristallisation de la couche d'oxyde était attendue. La vapeur d'eau, les espèces gazeuses libérées au sein du tube en alumine en présence de vapeur d'eau, et la diffusion des espèces cationiques contenues dans les joints de grain vers la surface favorisent la cristallisation de la couche d'oxyde. La température d'essai se situe de plus en dessous de la température d'eutectique du système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

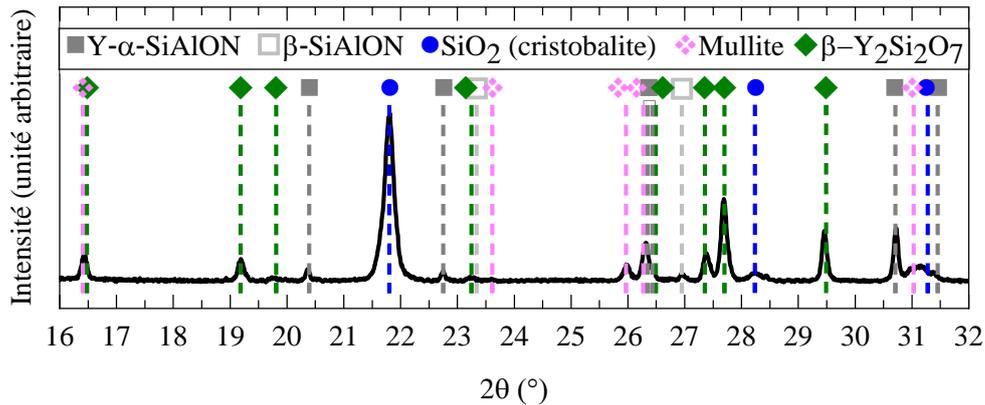
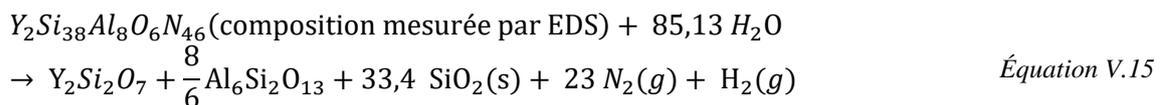
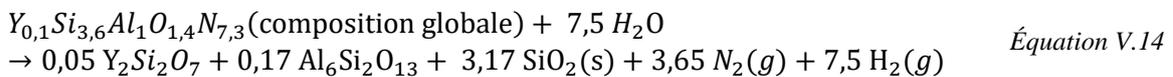


Figure V.8 : Diffractogrammes de la surface du système YS-NR après 110 heures d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$).

Le Y- α -SiAlON et le β -SiAlON étant détectés sur les diffractogrammes, toute l'épaisseur de la couche d'oxyde est analysée. La composition globale de la couche d'oxyde peut donc être déterminée par analyse semi-quantitative (Tableau V.4). Cette analyse est réalisée à l'aide du logiciel EVA, selon la méthode détaillée en partie 3.2 du Chapitre II. L'ajustement de la hauteur des pics est effectué aux positions 2θ : 22,0° pour SiO₂ (cristobalite), 27,7° pour β -Y₂Si₂O₇, 26,0° pour la mullite, 30,7° pour le Y- α -SiAlON, 27,0° pour le β -SiAlON. En volume, la couche d'oxyde est constituée de 47 % de silice, de 30 % de mullite et de 23 % de disilicate d'yttrium. Ces pourcentages peuvent être comparés à ceux attendus théoriquement, calculés à partir de la composition de la poudre de Y-SiAlON donnée par le fournisseur ou à partir de la composition de la phase Y- α -SiAlON mesurée par analyse EDS (voir Tableau V.4). Ce calcul théorique est réalisé en considérant que l'alumine est entièrement consommée par formation de la mullite, qu'une partie de la silice est piégée dans le disilicate d'yttrium et que l'excès de silice reste non lié (Équation V.14 et Équation V.15).



La quantité de silice mesurée par analyse semi-quantitative est inférieure aux calculs théoriques à partir des données du fournisseur et des données EDS (76 % molaire contre 93 – 94 % molaire), ce qui traduit une volatilisation d'environ 20 % de la quantité de silice. Les pourcentages en mullite et en disilicate d'yttrium mesurés par DRX sont en conséquence plus élevés, mais restent cohérents avec l'analyse théorique à l'aide des données EDS (les rapports % molaire mullite/% molaire DSY sont comparables).

Méthode de détermination	Phase	SiO ₂ (cristobalite)	Mullite ^a	Y ₂ Si ₂ O ₇ (β)
Analyse semi-quantitative	% molaire (± 1)	76	13	11
	% volumique (± 2)	47	30	23
Analyse théorique avec la composition fournisseur Y _{0,1} Si _{3,6} Al ₁ O _{1,4} N _{7,3}	% molaire	94	5	1
	% volumique	75	21	4
Analyse théorique avec la composition déterminée par EDS Y ₂ Si ₃₈ Al ₈ O ₆ N ₄₆	% molaire	93	4	3
	% volumique	76	16	8

^a Une mullite de formule Al₆Si₂O₁₃ est considérée pour les analyses théoriques. Le ratio I/I_{cor} permettant l'analyse semi-quantitative n'étant pas disponible pour cette composition, une mullite de composition Al_{4,544} Si_{1,456} O_{9,728} est utilisée pour l'analyse semi-quantitative.

Tableau V.4 : Détermination de la composition de la couche d'oxyde du système YS-NR par analyse théorique et par analyse semi-quantitative des diffractogrammes DRX de la Figure V.8 et comparaison avec les compositions théoriques attendues.

3.2.2. En coupe

Le système YS-NR a été observé en coupe par microscopie électronique à balayage. Une image en coupe de la couche d'oxyde après 260 heures d'oxydation est visible en Figure V.9 a. La couche d'oxyde formée à ce temps d'oxydation est adhérente au matériau de sous-couche. Son épaisseur est variable (comprise entre 9 et 17 μm). Elle est fissurée sur toute son épaisseur et dégradée en surface (présence de cratères). Cette microstructure s'explique vraisemblablement par les espèces gazeuses libérées au cours de l'oxydation et par la formation de cristobalite, qui au refroidissement subit une transformation allotropique (β en α) générant des contraintes au sein de la couche d'oxyde, qui sont libérées par fissuration.

La couche d'oxyde est principalement composée de silice. Une analyse EDS révèle la présence d'aluminium au sein de la silice (Tableau V.5). De fines inclusions de mullite, qui se distinguent difficilement sur les images en électrons rétrodiffusés, sont en effet présentes au sein de la silice sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure V.9 b et c). Leur forme allongée rappelle les aiguilles observées sur les vues en surface de la couche d'oxyde. Des grains de disilicate d'yttrium sont visibles principalement dans la partie supérieure de la couche d'oxyde. Cette présence localisée en surface est liée à la diffusion du dopant Y du matériau de sous-couche vers la surface de la couche d'oxyde. Sous la TGO, il existe une zone d'une épaisseur de 10 à 15 μm où la composition du matériau YS-NR est localement différente de celle du matériau initial (zones gris foncé par rapport à l'aspect globalement gris clair du système YS-NR). Cette différence de contraste de phase témoigne d'un appauvrissement local en impuretés métalliques Y concentrées aux joints de grain du fait de leur diffusion vers la surface de la couche d'oxyde. Ce type de zone appelé « zone de déplétion » ou encore « zone de transition » a déjà été observé dans la littérature [Lewis et al., 1980 ; Persson et al., 1993 ; Shen et al., 1997 ; Shan et al., 2015].

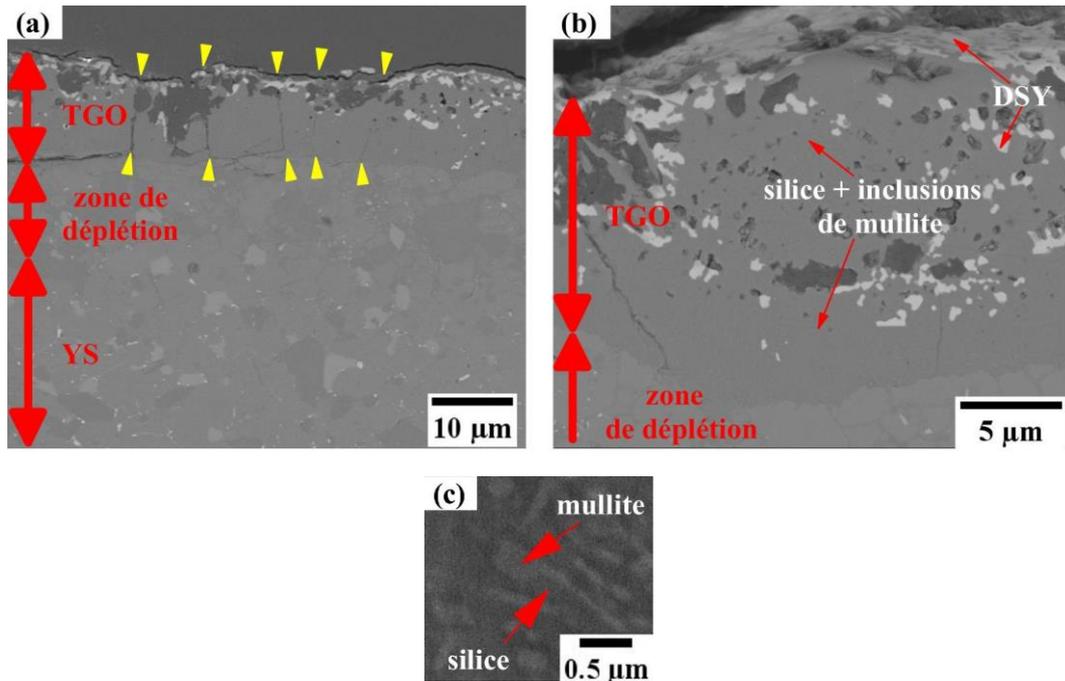


Figure V.9 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de la couche d'oxyde du système YS non revêtu après 260 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude). (a) Vue générale ; (b) Vue détaillée de la couche d'oxyde ; (c) Vue détaillée de la silice et de la mullite.

Composition élémentaire déterminée par EDS (en % atomique, ± 2)			
Y	Si	Al	O
0	31	5	64

Tableau V.5 : Composition moyenne en % atomique de la couche d'oxyde au niveau des zones de silice présentant des inclusions de mullite, déterminée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie sous une tension de 5 kV.

4. Comportement en oxydation humide des matériaux modèles revêtus

4.1. Cinétique d'oxydation

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée à l'interface sous-couche/DSY du système YS revêtu a été mesurée au cours du temps d'oxydation et comparée à celle du système S-NR (Figure V.10). Les symboles représentent l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde. L'écart entre l'épaisseur minimale et l'épaisseur maximale mesurée est précisé.

L'épaisseur de la couche d'oxyde du système YS-NR est très variable du fait des déformations de l'échantillon et des inclusions de la couche d'oxyde dans le revêtement en disilicate de terre rare. Globalement, la cinétique de variation d'épaisseur de la couche d'oxyde du SiAlON est supérieure à celle du silicium. Contrairement au silicium, pour lequel une cinétique linéaire a été déterminée au chapitre III, il n'est pas possible en raison de la variabilité de l'épaisseur de la couche d'oxyde de déterminer la tendance de la cinétique (linéaire, parabolique, arctangente ou autre) du système YS-NR. Les observations des échantillons et de leur décohésion n'ont pas permis d'expliquer la faible épaisseur de la couche d'oxyde mesurée après 250 heures d'oxydation.

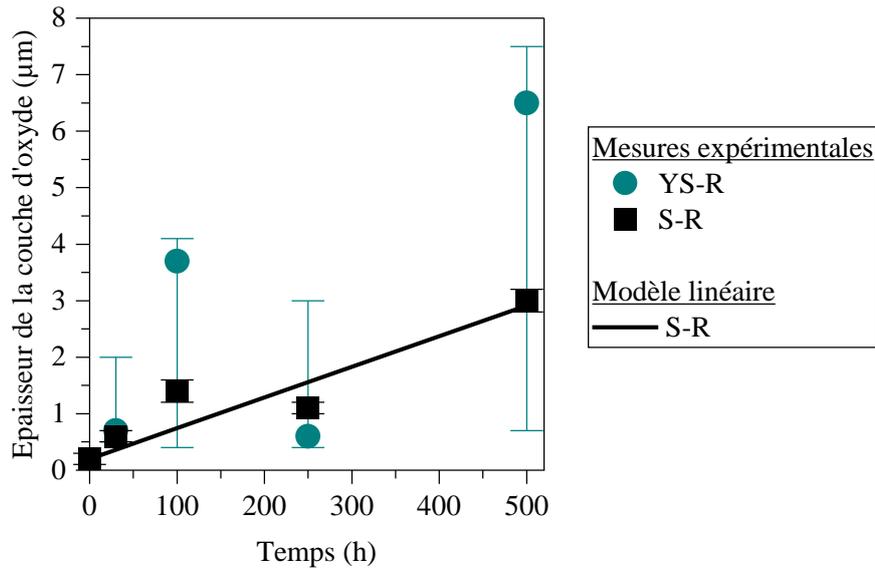


Figure V.10 : Epaisseur de la couche d'oxyde des systèmes YS-R et S-R en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

4.2. Microstructure après oxydation

L'observation en coupe du système YS-R aux différents temps d'oxydation a mis en évidence dès 30 heures la formation de pores et l'apparition d'un décollement à l'interface sous-couche/revêtement (Figure V.11). Ces dégradations sont vraisemblablement dues aux contraintes générées dans le système au refroidissement et à l'affaiblissement de la liaison interfaciale avec la création de pores suite aux dégagements gazeux (N_2) lors de l'oxydation, voire de silice.

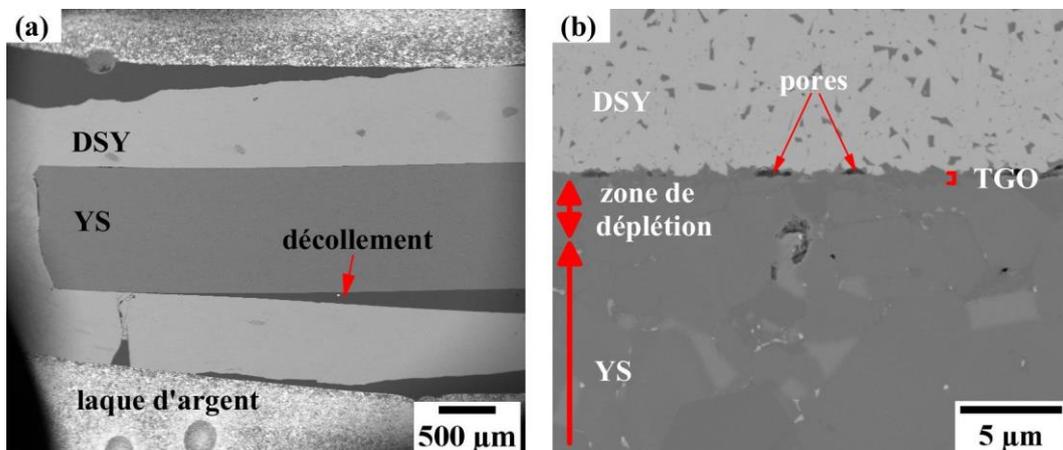


Figure V.11 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés du système YS-R après 30 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) Vue globale ; (b) Vue détaillée de l'interface sous-couche/DSY dans une zone encore adhérente.

Les observations des dégradations du système YS-R sous la couche d'oxyde sont similaires à celles précédemment décrites sur les échantillons non revêtus (Figure V.12). A proximité de l'interface sous-couche/couche d'oxyde, dans la zone dite de déplétion, les joints de grains du matériau de sous-couche sont de couleur foncée en raison de leur appauvrissement en yttrium. L'yttrium n'est plus détecté par analyse EDS dans ces zones (dites à la composition modifiée), alors qu'il l'est toujours dans les zones de $\text{Y-}\alpha\text{-SiAlON}$ (dites à la composition inchangée, car leur composition est identique à celle du système avant oxydation). La somme de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de l'épaisseur de la zone

de déplétion est de 5 μm après 30 heures d'oxydation, puis se stabilise à environ 10 μm entre 100 à 500 heures.

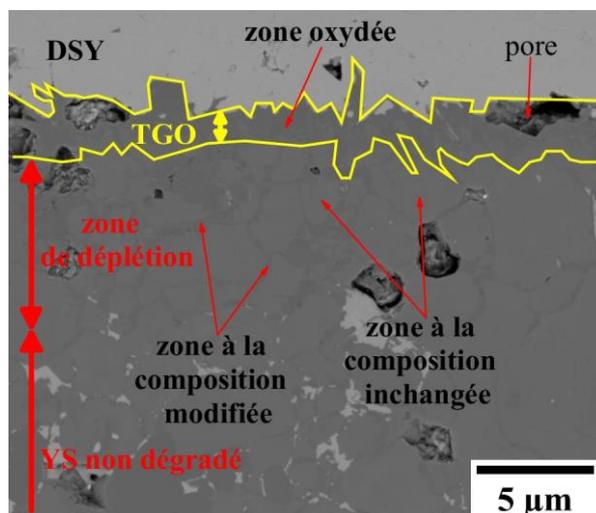
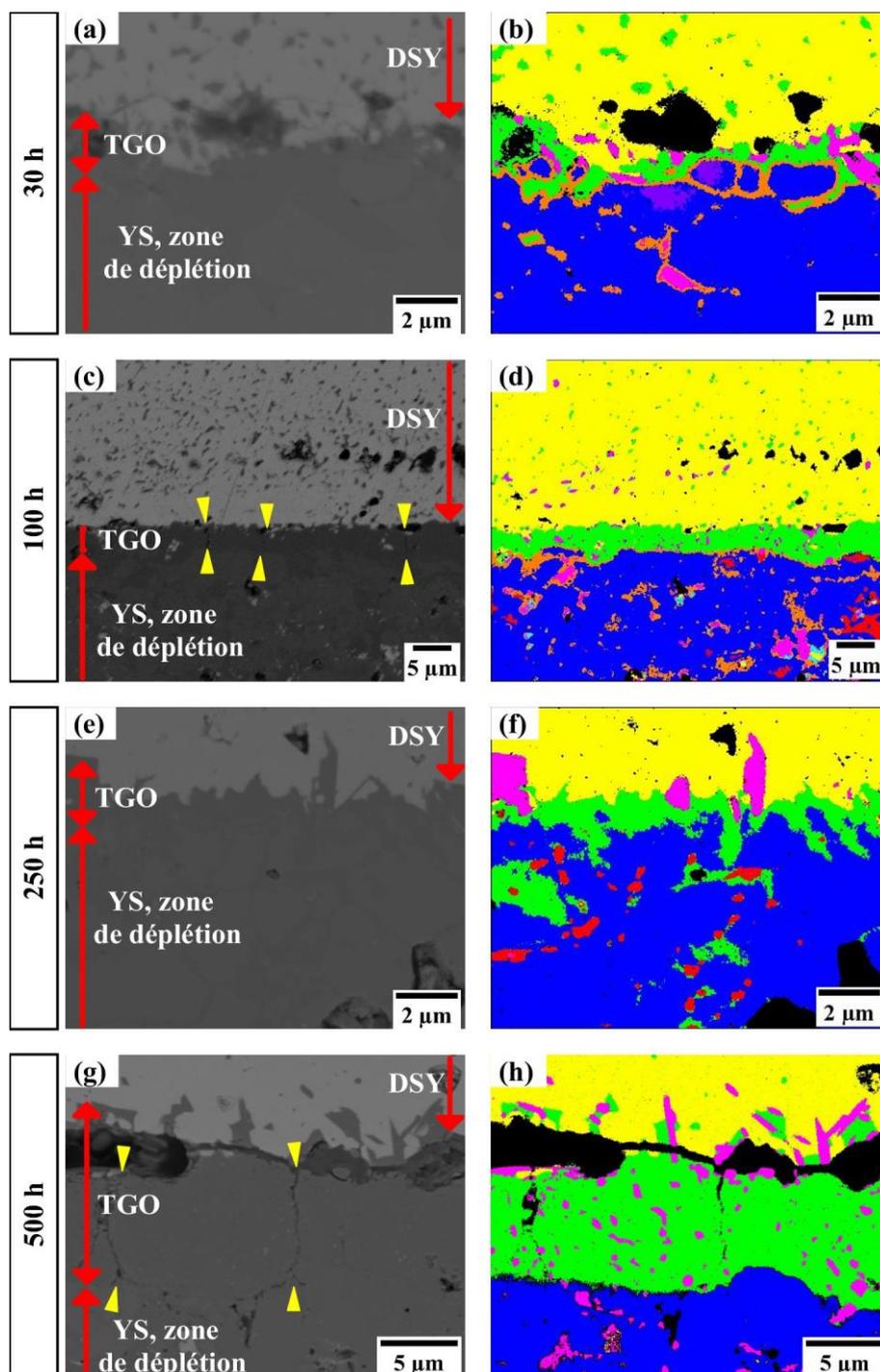


Figure V.12 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface sous-couche/DSY du système YS-R après 250 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

Les couches d'oxyde formées au sein des systèmes revêtus étant plus fines en raison de la protection contre l'oxydation apportée par le revêtement, des observations à plus fort grandissement ont été menées aux différents temps d'oxydation. Les zones les moins endommagées, où le revêtement est toujours adhérent à la sous-couche ont été privilégiées pour ces analyses. Des cartographies de phase par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ont été réalisées afin de différencier la silice et la mullite dont les contrastes de phases sont faibles (Figure V.13 et Tableau V.6). La couche d'oxyde est majoritairement constituée de silice et d'inclusions de mullite (de l'ordre de 0,5 à quelques μm). Elle est fissurée verticalement lorsque l'épaisseur de silice dépasse 3 μm (après 100 heures et 500 heures). Sous la couche d'oxyde, des zones appauvries en yttrium et enrichies en oxygène se distinguent. Contrairement au matériau non revêtu après oxydation, la TGO formée ne comporte pas d'inclusions de disilicate d'yttrium. Cependant, à proximité de la couche d'oxyde, une zone contient à la fois du disilicate d'yttrium et des inclusions de grains de mullite et de silice. Ces inclusions ne sont pas à l'origine de fissuration.



Les phases aux joints de grains dans la zone de déplétion sont assimilées à la mullite en image b et d. Du fait de leur finesse, leur composition est difficile à déterminer. Les zones orange ou vertes sous la TGO correspondent à un début d'oxydation du SiAlON. Elles sont aussi difficilement détectables, et peuvent être confondues par l'analyse de phase avec l'interface YS/TGO (image b et d).

Code couleur des phases :

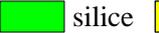
				
				
mullite	silice	DSY	pores	SiAlON riche en O
phase riche en Al	Y-SiAlON et SiAlON	Y_2SiAlO_5N	Si_3N_4	

Figure V.13 : Vue en coupe au MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface sous-couche/DSY du système YS-R à différents temps au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 30$ cm/s en zone chaude). (a) et (b) après 30 h ; (c) et (d) après 100 h ; (e) et (f) après 250 h ; (g) et (h) après 500 h. A gauche, image MEB. A droite, cartographie de phase EDS associée à l'image de gauche.

Phase	Composition élémentaire moyenne (% atomique, ± 2)				
	Y	Si	Al	O	N
 mullite	/	15	21	63	/
 silice	/	29	3	68	/
 DSY	18	18	/	64	/
 Y-SiAlON et SiAlON	1	39	7	8	44
 SiAlON riche en O	/	35	6	29	30
 phase riche en Al	/	20	28	16	36
 Y ₂ SiAlO ₅ N	10	15	13	52	10
 Si ₃ N ₄	/	48	/	/	52

Tableau V.6 : Composition moyenne en % atomique des phases de la Figure V.13, déterminée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie sous une tension de 5 kV.

5. Analyse du comportement en oxydation humide du SiAlON

5.1. Cinétique d'oxydation

5.1.1. En l'absence d'un revêtement

Les essais d'oxydation en présence de vapeur d'eau (50 kPa H₂O/50 kPa air) à 1300°C du système YS non revêtu ont mis en évidence la cinétique d'oxydation plus élevée de ce système par rapport au silicium. La variation globale de masse au cours de l'oxydation peut être modélisée en sommant deux lois : une loi arctangente (représentant la prise de masse par formation de la couche d'oxyde) et une loi linéaire (représentant la perte de masse par volatilisation de la silice). Ce modèle peut être adapté afin de prédire l'épaisseur de la couche d'oxyde formée.

La cinétique d'oxydation des RE-SiAlON s'éloignant souvent d'un comportement parabolique, notamment aux premiers temps d'oxydation, une limitation de la cinétique d'oxydation par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde ne peut donc pas expliquer à elle seule la cinétique d'oxydation de ce matériau [Nordberg et al., 1998]. Le mécanisme d'oxydation est plus complexe en raison d'une modification de la composition chimique de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation (au moins au début de l'oxydation). Il a été établi qu'au cours de l'oxydation du Y-SiAlON, une diffusion des cations (Al³⁺ and Y³⁺), des joints de grains vers la couche d'oxyde se produit simultanément à la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde vers le SiAlON non oxydé. La présence de cations peut provoquer la cristallisation de la couche d'oxyde et la vitesse d'oxydation est alors limitée [Nordberg et al., 1998]. Un comportement parabolique peut être observé en fin d'essai d'oxydation [Nordberg et al., 1998].

Le comportement en oxydation sous air humide des SiAlON n'a fait l'objet que de quelques recherches. La même équipe, Kiyono et al., propose successivement un modèle de type logarithmique dans le cas de l'oxydation du Y- α -SiAlON [Kiyono et al., 2003] et un modèle de type parabolique dans le cas des β -SiAlON [Kiyono et al., 2004]. Aucune perte de masse n'a été mesurée dans le cadre de ces deux travaux de recherche. Dans le cas des travaux sur les β -SiAlON, cette différence avec les résultats de cette thèse est vraisemblablement principalement liée à la plus faible quantité de silice dans la couche d'oxyde, ne provoquant qu'une faible perte de masse par volatilisation. Dans le cas des travaux sur les Y- α -SiAlON, cette différence pourrait être liée à l'utilisation d'un matériau pulvérulent avec une grande surface réactive. La prise de masse par oxydation de cette poudre est probablement très importante par rapport à la perte de masse par volatilisation. Il était attendu au vu de la cinétique d'oxydation du SiAlON supérieure à celle du silicium sous air sec (voir Annexe 1), que la cinétique d'oxydation sous air humide le soit également.

Pour rappel, la composition du SiAlON utilisée dans le cadre de cette thèse a été sélectionnée en raison de sa disponibilité commerciale. Le système YS est principalement constitué de Y- α -SiAlON et de β -SiAlON, minoritairement de Si₃N₄ et de phases riches en aluminium ou en yttrium localisées au niveau des joints de grains. L'utilisation d'un cation de plus faible rayon ionique permettrait de réduire la cinétique d'oxydation [Yu et al., 2004]. En remplaçant Y par Yb, la viscosité de l'oxyde liquide augmente, ce qui abaisse la diffusion de l'oxygène [Nordberg et al., 1998].

5.1.2. En présence d'un revêtement

En présence d'un revêtement, la cinétique d'oxydation du système YS est ralentie du fait de la protection apportée par la barrière environnementale. La cinétique d'oxydation du système YS reste supérieure à celle du silicium. Le modèle de comportement en oxydation n'a pas pu être déterminé en raison du faible nombre de temps d'oxydation réalisés et de la variabilité de l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée. La réalisation de nouveaux essais afin de vérifier la répétabilité des épaisseurs mesurées et l'augmentation du temps d'essai permettraient d'identifier le type de cinétique d'oxydation. Ces cinétiques d'oxydation n'ont pas pu être comparées avec la littérature puisqu'aucune publication sur la cinétique d'oxydation des matériaux SiAlON au sein d'un système de barrière environnementale n'a pu être identifiée.

5.2. Microstructure et structure cristalline de la couche d'oxyde

5.2.1. En l'absence d'un revêtement

L'intérêt du SiAlON est de permettre une réduction de la quantité de silice présente au sein de la couche d'oxyde formée en surface de la sous-couche par rapport au silicium. Le système YS contenant de l'aluminium et de l'yttrium, une partie de la silice est stabilisée dans la couche d'oxyde au sein de deux silicates : le disilicate d'yttrium et la mullite (Figure V.14). La cinétique de formation de ces deux silicates est rapide, contrairement à celle du silicate d'hafnium au sein des systèmes analysés aux deux chapitres précédents. La réaction de formation de ces silicates est de plus complète : aucun oxyde résiduel (Al₂O₃ ou Y₂O₃) n'est détecté. La mullite est présente sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde sous la forme de fines inclusions. Le disilicate d'yttrium est principalement observé en surface de la couche d'oxyde. La diffusion de l'ion Y³⁺ des joints de grain vers la couche d'oxyde provoque la formation d'une zone appauvrie en yttrium (dite zone de déplétion) en dessous de la couche d'oxyde. Ces microstructures et cette zone de déplétion sont en accord avec les microstructures identifiées dans la littérature pour les systèmes à base de RE-SiAlON [Persson et al., 1993 ; Yu et al., 2004].

La silice étant majoritaire au sein de la couche d'oxyde du système YS et étant cristallisée sous forme de cristobalite, la couche d'oxyde fissure au refroidissement. Cette fissuration est liée, comme pour les systèmes à base de silicium, à la relaxation des contraintes générées par la transformation de phase β en α de la cristobalite au refroidissement. La couche d'oxyde est de plus déformée en surface, où des cratères sont observés. La formation de cratères est liée à l'éclatement des bulles de gaz formées par l'accumulation de diazote, un produit d'oxydation.

Afin de limiter la fissuration de la couche d'oxyde, la quantité de silice doit être minimisée et la quantité de mullite doit au contraire être maximisée. La composition initiale du SiAlON doit en conséquence être sélectionnée en cherchant à maximiser le rapport Al/Si. Idéalement, ce rapport devrait atteindre celui dans la mullite (Al/Si = 3). Ce rapport, égal à 0,28 dans le système YS, ne peut être que légèrement augmenté en sélectionnant une autre composition de α -SiAlON, phase dont le rapport Al/Si maximal est de 0,3 – 0,5. La phase idéale est donc un β -SiAlON, mais son rapport Al/Si sera au maximum égal à 2,3.

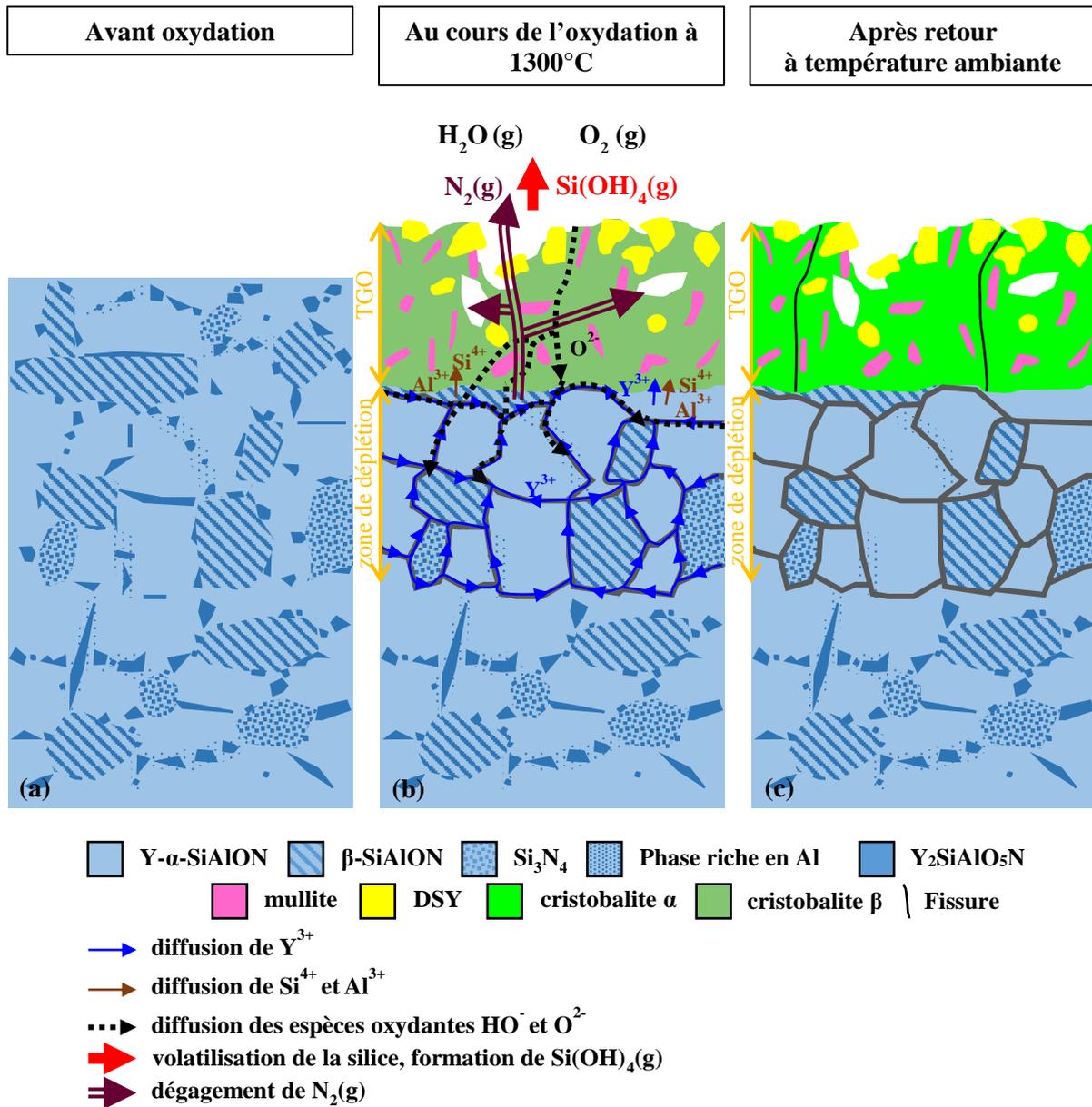


Figure V.14 : Illustration schématique de l'oxydation du système YS non revêtu au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) avant oxydation ; (b) au cours de l'oxydation à 1300°C ; (c) après retour à température ambiante.

5.2.2. En présence d'un revêtement

La microstructure de la couche d'oxyde du système YS en présence d'un revêtement est similaire à celle des échantillons non revêtus (Figure V.15). La couche d'oxyde est principalement constituée de silice avec des inclusions de mullite sur toute son épaisseur. Des inclusions de silice et de mullite sont présentes dans le disilicate d'yttrium. Le disilicate d'yttrium formé par oxydation ne peut pas être distingué du disilicate d'yttrium du revêtement. L'appauvrissement du matériau en yttrium en dessous de la couche d'oxyde, dans la zone dite de déplétion, semble néanmoins confirmer sa formation.

Des dégradations sont observées dans le système YS revêtu après oxydation. Comme pour les échantillons non revêtus, la silice de la couche d'oxyde fissure au refroidissement. Des pores se forment à l'interface TGO/revêtement par libération du produit gazeux (N_2) de la réaction d'oxydation. La propagation de ces fissures et la création de ces pores peuvent mener dans certaines zones à une décohésion à l'interface TGO/revêtement.

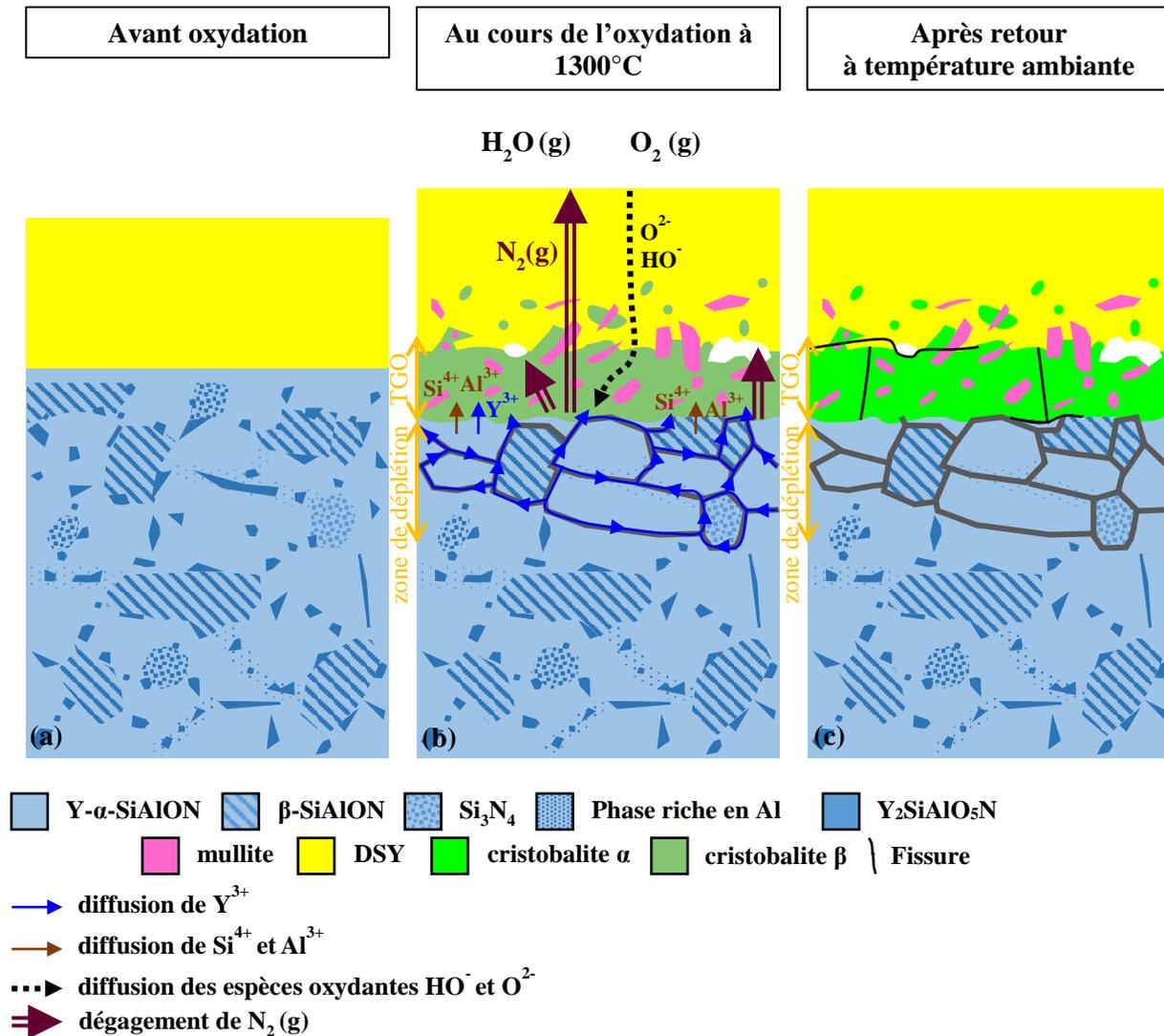


Figure V.15 : Illustration schématique de l'oxydation du système YS revêtu au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 30$ cm/s en zone chaude) (a) avant oxydation ; (b) au cours de l'oxydation à 1300°C ; (c) après retour à température ambiante.

Dans la littérature, des systèmes revêtus contenant une sous-couche en SiAlON (systèmes SiC-SiC/β'-SiAlON/mullite/DSYb/MSYb) sont annoncés comme ne délaminant pas après 1000 cycles à 1350°C – 1400°C en banc d'essai de combustion [Kitaoka, Matsudaira, Wada, et al., 2019]. Aucune analyse détaillée n'a en revanche été publiée pour le démontrer. Seule la perméabilité à l'oxygène du système bicouche β'-SiAlON/mullite a été décrite et comparée à celle du système Si/mullite à l'aide de calculs prédictifs et de tests à 1400°C sur des échantillons élaborés par frittage [Kitaoka, Matsudaira, Kawashima, et al., 2019]. La composition du SiAlON utilisé pour ces tests est Si_{3,06}Al_{2,94}O_{2,94}N_{5,06}, soit un rapport Al/Si de 0,96. L'utilisation d'un tel système en couches superposées permet, comme déjà identifié au chapitre I, d'améliorer la protection contre la diffusion de l'oxygène et la stabilité de la couche de mullite du fait de son confinement entre le SiAlON et le DSYb [Nakamura et al., 2018]. La décomposition de la mullite est due à la diffusion des ions Al³⁺ de l'interface sous-couche/mullite vers la surface de la mullite simultanément à la diffusion des ions O²⁻ dans le sens inverse. Le β'-SiAlON jouant le rôle d'un réservoir en aluminium, il améliore la stabilité de la mullite à l'interface sous-couche/mullite par rapport au silicium. La pression d'équilibre PO₂eq nécessaire pour former la silice par oxydation du SiAlON étant supérieure à celle requise pour former la silice par oxydation du silicium, la quantité des ions oxygène diffusant à travers la mullite est moins importante (gradient plus faible).

L'ajout de mullite apportera une protection supplémentaire par rapport à la mullite formée in-situ par oxydation du SiAlON. Des systèmes de barrière environnementale multi-couches SiAlON/mullite/disilicate de terre rare semblent donc viables à 1400°C.

6. Bilan

Cette partie a permis d'évaluer le comportement en oxydation en présence de vapeur d'eau à 1300°C sous air humide (50 kPa H₂O/ 50 kPa air) et sous faible vitesse de gaz (30 cm/s en zone chaude) d'un système à base de Y-SiAlON. Le SiAlON a été sélectionné comme potentiel matériau de substitution à la sous-couche silicium dans les systèmes de barrière environnementale pour deux raisons. La première est sa compatibilité thermomécanique avec les constituants de la barrière environnementale. La deuxième est sa capacité à former une couche d'oxyde mixte, où une partie de la silice est stabilisée sous forme de mullite et potentiellement d'un autre silicate en cas de dopage (par exemple Y₂Si₂O₇ en cas de dopage en Y₂O₃). Ces systèmes ne contenant pas de silicium libre, ils peuvent permettre une utilisation à plus haute température (1400°C) de la sous-couche de la barrière environnementale, sous réserve que la température d'eutectique du système SiO₂-Al₂O₃-RE₂O₃ (avec RE la terre rare contenue dans le système de barrière environnementale ou dans le système SiAlON) soit aussi supérieure à 1400°C. Le choix d'un SiAlON en tant que sous-couche permettrait d'introduire une couche de mullite au sein de la ou des couches supérieures de la barrière environnementale et la décomposition de cette mullite serait limitée (à l'interface sous-couche/mullite) grâce à l'approvisionnement en ions Al³⁺ à partir du SiAlON.

La composition du SiAlON ayant une influence sur la cinétique d'oxydation et sur la proportion de silice contenue dans la couche d'oxyde, elle doit être sélectionnée judicieusement. Le mélange de phases à base de SiAlON analysé dans ce chapitre, de composition Y: 0,7 / Si : 26,8 / Al : 7,4 / O : 10,4 / N : 54,6 en % molaire, possède une cinétique d'oxydation plus élevée que le silicium et forme une quantité de silice importante, en raison d'un faible ratio Al/Si. La formation rapide d'une couche principalement constituée de silice provoque l'apparition de fissures au refroidissement par relaxation des contraintes (principalement celles générées par la transformation de phase β en α au refroidissement). Il est nécessaire de chercher à limiter la cinétique de formation de la couche d'oxyde, en sélectionnant par exemple un SiAlON d'une autre terre rare, tel que l'ytterbium. Même avec une cinétique d'oxydation plus faible, la couche d'oxyde d'un tel système peut fissurer au refroidissement au-delà d'une épaisseur critique lorsqu'elle est majoritairement constituée de silice. Il faut donc limiter la quantité de silice formée en sélectionnant une composition avec un rapport Al/Si élevé. Le choix d'un β -SiAlON est préférable puisqu'il possède un rapport Al/Si maximal supérieur à celui d'un α -SiAlON.

Des dégradations (fissures, pores à l'interface TGO/EBC, délamination) ont été observées après oxydation humide sur les matériaux modèles revêtus à base de Y-SiAlON. Leurs origines peuvent être diverses : (i) les contraintes introduites lors du frittage flash, (ii) les dégagements gazeux amenant à la création de pores devenant des zones de fragilité, (iii) les contraintes thermomécaniques ou (iv) les contraintes de transformation de phase de la silice. Le comportement en cyclage thermique à haute température au cours de l'oxydation en présence de vapeur d'eau d'une composition optimisée de SiAlON revêtue par une barrière environnementale reste à évaluer au sein d'un système présentant initialement une bonne adhérence sous-couche/EBC. Une telle analyse permettrait de déterminer si la durée de vie de ces systèmes est suffisante pour une application en tant que barrière environnementale et de préciser l'influence des dégagements gazeux sur la tenue de la barrière environnementale.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était de trouver un nouveau matériau de sous-couche pour les barrières environnementales (EBC), des revêtements en silicate de terre rare utilisés pour protéger les Composites à Matrice Céramique SiC/SiC de l'environnement agressif des turboréacteurs. Ce matériau doit remplacer le silicium afin d'améliorer la durée de vie à 1300°C des barrières environnementales (considérées en disilicate de terre rare dans le cadre de cette thèse) et, de permettre, si possible, une élévation de leur température d'utilisation ($T \geq 1400^\circ\text{C}$). Comme indiqué en début de ce mémoire, la limitation de la durée de vie des barrières environnementales à 1300°C est actuellement liée à la croissance d'une couche de cristobalite au cours du vieillissement en présence de vapeur d'eau. La transformation de phase au refroidissement de la cristobalite (β en α), accompagnée d'une contraction volumique de 4 – 5 %, provoque la fissuration de la couche d'oxyde, ce qui après propagation des fissures fragilise l'interface TGO/EBC.

Pour remédier à ce problème de fissuration, il a été proposé au cours de cette thèse de remplacer le silicium par un matériau permettant de minimiser la quantité de cristobalite au sein de la couche d'oxyde soit en empêchant la cristallisation de la silice soit en la stabilisant dans un silicate. Le nouveau matériau de sous-couche et sa couche d'oxyde doivent être compatibles thermomécaniquement et thermochimiquement avec le substrat en composite à matrice céramique SiC/SiC et le revêtement. La cinétique d'oxydation du matériau de sous-couche doit être faible, et de préférence comparable à celle du silicium. Plusieurs matériaux ont été identifiés. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- les systèmes à base de silicium avec ajout :
Si – 1 % at B, Si – 1 ou 5 % mol HfB₂, Si – 25 ou 50 % mol HfO₂ ;
- les systèmes à base de carbure de silicium avec ajout :
SiC – 25 ou 50 % mol HfO₂, SiC – 20 % mol HfO₂ – 5 % mol HfB₂ ;
- les systèmes à base de silicium, d'aluminium et d'azote : Y- α -SiAlON (0,7 % Y, 26,8 % Si, 7,4 % Al, 10,4 % O, 54,6 % N, en % mol).

Ces systèmes peuvent potentiellement amorphiser la silice ou la stabiliser au sein de mullite ou de silicate d'hafnium. Certains de ces systèmes sont issus des recherches menées dans la littérature sur les nouveaux matériaux de sous-couche (Si-B, Si-HfO₂, SiAlON) et d'autres sont innovants (Si-HfB₂, SiC-HfO₂, SiC-HfO₂-HfB₂).

Les données disponibles sur le comportement en oxydation humide de ces systèmes, notamment en présence d'un revêtement en silicate de terre rare, n'étant pas suffisantes pour statuer sur leur potentiel en tant que sous-couche, des essais d'oxydation ont été menés sur des matériaux modèles élaborés par frittage flash : des pastilles de la sous-couche seule (matériaux non revêtus) et des pastilles de la sous-couche encapsulée dans du disilicate d'yttrium (matériaux revêtus). Ces deux types de matériaux modèles permettent d'analyser les effets de la volatilisation et du confinement sous l'EBC sur le comportement en oxydation humide des systèmes. Les essais d'oxydation ont été réalisés dans un four tubulaire sous faible vitesse de gaz pendant une à plusieurs centaines d'heures dans des conditions représentatives de l'application (1300°C ou 1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau). Les systèmes à base de silicium étant limités à des applications à 1300°C, ils ont été testés à 1300°C. Les systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂) ne contenant pas de silicium libre, ils sont destinés à des applications plus haute température et ont été testés à 1400°C. Le système à base de silicium, d'aluminium et d'azote est adapté à une utilisation à plus haute température avec un revêtement compatible. Il n'a en revanche pu être testé que à 1300°C dans le cadre de cette thèse en raison de l'existence d'un eutectique Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂.

La cinétique d'oxydation des matériaux modèles (prise de masse, épaisseur de la couche d'oxyde) a été suivie au cours des essais de vieillissement sous environnement oxydant humide. Des caractérisations physico-chimiques des matériaux modèles ont été menées avant et après essai. Les systèmes ont alors pu être comparés à la sous-couche silicium de référence sur la base de trois critères : leur cinétique d'oxydation, leur capacité à limiter la quantité formée de cristobalite dans la couche

d'oxyde (et donc la fissuration), et leur compatibilité thermomécanique et thermochimique (adhérence, absence de réactivité à l'interface TGO/EBC).

La cinétique d'oxydation de l'ensemble des systèmes s'est révélée supérieure à celle du matériau de référence (silicium à 1300°C, carbure de silicium à 1400°C). Les causes de cette accélération de la cinétique d'oxydation sont variables en fonction des systèmes : (i) moindre protection de la couche d'oxyde par formation d'un borosilicate (systèmes Si-B, Si-HfB₂, SiC-HfO₂-HfB₂), (ii) du fait de la nature des ajouts d'oxydes, création de chemins de diffusion ionique privilégiés pour les espèces oxydantes, provoquant une oxydation du matériau en volume aux interfaces ajouts/matériaux (systèmes Si-HfO₂, SiC-HfO₂, SiC-HfO₂-HfB₂), (iii) nature différente du matériau (SiAlON) ou (iv) hétérogénéité microstructurale aux interfaces lorsque la sous-couche est biphasée (ex Si-HfB₂) par rapport à une sous-couche monophasée (Si pur). Les systèmes SiC-HfO₂ et SiC-HfO₂-HfB₂, en raison de leur cinétique d'oxydation très élevée (plusieurs centaines de microns à 1400°C après 122 heures d'oxydation) ne peuvent pas être retenus en tant que sous-couche de barrière environnementale.

Tous les systèmes étudiés ont démontré une capacité à limiter la quantité de cristobalite. Parmi les trois méthodes proposées (empêcher la cristallisation de la couche d'oxyde, former de la mullite ou former du silicate d'hafnium), la formation de mullite semble la plus prometteuse.

Dans le système SiAlON, la quantité de silice peut être limitée dès le début de l'oxydation par la réaction de la silice avec l'alumine. Pour le Y- α -SiAlON choisi (avec un rapport Al/Si de 0,28), la quantité de cristobalite convertie en mullite est en revanche faible, et une fissuration est observée après refroidissement. En sélectionnant un SiAlON avec un rapport Al/Si plus élevé (de préférence un β -SiAlON, dont le rapport Al/Si maximal est de 2,3) afin de se rapprocher de celui de la mullite (3), la quantité de silice pourrait être significativement réduite, et la fissuration limitée.

La formation de silicate d'hafnium peut également permettre de réduire la quantité de silice résiduelle au sein de la couche d'oxyde, mais la cinétique de formation de ce composé est lente par rapport à celle de la mullite. La réaction de formation du silicate d'hafnium est limitée par la diffusion de l'ion Si⁴⁺ à travers la première couche de silicate d'hafnium formée en périphérie des particules HfO₂. En l'absence d'un revêtement, la formation du silicate d'hafnium n'est observée que dans la partie supérieure de la couche d'oxyde (systèmes Si-HfO₂ et SiC-HfO₂ pour les deux teneurs étudiées 25 et 50 % molaire d'HfO₂). La quantité de silice restante dans la couche d'oxyde étant importante, des fissures sont observées après refroidissement (sauf pour le système Si – 50 % molaire HfO₂). La volatilisation de la silice et la contraction volumique au cours de la réaction de formation du silicate d'hafnium provoque la formation d'une structure poreuse Hf-Si-O (constituée par les particules HfO₂ ayant partiellement réagi avec la silice) en surface de la couche d'oxyde des systèmes avec une teneur en ajout élevée (Si – 50 % molaire HfO₂, SiC – 50 % molaire HfO₂). La vitesse de volatilisation de la silice est donc supérieure à celle de sa réaction avec HfO₂. La formation d'un borosilicate (en ajoutant 5 % molaire de HfB₂ au matériau de sous-couche SiC – 20 % molaire HfO₂) peut empêcher la fissuration de la couche d'oxyde et faciliter la formation du silicate d'hafnium, mais celle-ci reste toujours limitée à la partie supérieure de la couche d'oxyde. L'écoulement du borosilicate formé favorise le frittage réactif de la silice avec l'oxyde d'hafnium. En présence d'un revêtement (seulement testé pour les systèmes Si-HfO₂), la silice formée par oxydation du silicium monte par capillarité à travers le réseau poreux Hf-Si-O, une couche continue Hf-Si-O majoritairement constituée de HfSiO₄ avec du HfO₂ résiduel se forme et la silice résiduelle s'accumule à l'interface sous-couche/revêtement. Une fissuration de la silice accumulée à l'interface comparable à celle de la couche de silice du système silicium de référence est alors observée.

L'amorphisation de la couche d'oxyde est possible par ajout de bore à la sous-couche (Si – 1% at B, SiC – 20 % mol HfO₂ – 5 % mol HfB₂). Mais la volatilisation de l'oxyde de bore au cours du vieillissement, et ce même en présence du revêtement en disilicate de terre rare, provoque une cristallisation de la surface de la couche d'oxyde. La couche d'oxyde cristallisant sous forme de

crystalite, une fissuration comparable à celle du système silicium oxydé est observée. L'oxyde de bore ne permet que de retarder l'apparition de fissures et de limiter leur localisation à la partie supérieure.

Seul le borosilicate a été identifié comme réactif avec le disilicate d'yttrium (formation d'un composé Y-B-O) pour des teneurs en HfB₂ supérieures à 5 % molaire dans la sous-couche. La couche d'oxyde des autres systèmes est compatible thermochimiquement avec la barrière environnementale en disilicate d'yttrium. Pour le système SiAlON, une réactivité serait vraisemblablement observée à plus haute température (1400°C). Un disilicate d'une autre terre rare (par exemple Yb) avec une température d'eutectique plus élevée dans le système RE₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (avec RE : la terre rare) devrait être envisagé pour le revêtement à cette température. Les systèmes SiC-HfO₂ semblent incompatibles thermomécaniquement avec le revêtement en disilicate de terre rare. Des dégradations (fissures, pores à l'interface TGO/EBC, délamination) ont été observées dans les matériaux modèles revêtus SiAlON. Des essais complémentaires seraient nécessaires sur ces systèmes pour comprendre l'origine de ces dégradations (élaboration par frittage flash, dégagement gazeux au cours de l'oxydation, incompatibilité thermomécanique ...).

Au bilan, les systèmes pouvant être retenus en tant que sous-couche des barrières environnementales sont les systèmes Si-HfO₂ (pour des applications à 1300°C) et le système SiAlON (pour des applications à plus haute température). Un travail reste à mener afin de déterminer, dans le cas des systèmes Si-HfO₂, la microstructure et la composition optimales pour favoriser la formation du silicate d'hafnium tout en limitant l'accélération de la cinétique d'oxydation. L'introduction d'un SiAlON avec un ratio Al/Si élevé au sein d'une barrière environnementale multicouche contenant une couche de mullite pourrait également être approfondie. Au cours de son oxydation, le SiAlON peut limiter la décomposition de la mullite à l'interface sous-couche/mullite en l'approvisionnant en ions Al³⁺.

Les barrières environnementales subissant des cycles thermiques en fonctionnement, il semble indispensable pour la suite de la recherche d'envisager la réalisation d'essais d'oxydation en présence de vapeur d'eau sous cyclage thermique (par exemple réaliser 100 cycles de 1 heure au lieu d'un seul cycle d'une centaine d'heures). Des temps de vieillissement plus importants pourraient également être envisagés afin d'affiner les cinétiques d'oxydation.

Le comportement mécanique du matériau de sous-couche et de sa couche d'oxyde (notamment en fluage) et son influence sur la durée de vie de la barrière environnementale devraient également être pris en compte. Les contraintes générées au cours de la formation de la couche d'oxyde peuvent en effet être partiellement relaxées par le fluage des constituants de la barrière environnementale. Une modélisation du comportement mécanique du système complet sous-couche, couche d'oxyde, barrière environnementale en prenant en compte la rugosité des interfaces pourrait par exemple être réalisée.

Les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation de la sous-couche pourraient également être améliorées par un travail sur son élaboration. Différents procédés et conditions d'élaboration pourraient être testés pour optimiser les propriétés du matériau de sous-couche (pureté, cristallinité, rugosité, type de microstructure, homogénéité morphologique (limitation des défauts microstructuraux), taille de grains). Une sous-couche à microstructure nanométrique pourrait par exemple favoriser la réactivité des oxydes formés et donc une formation plus complète des silicates, mais son influence sur la cinétique d'oxydation devrait être analysée.



Annexes

Sommaire des annexes

Annexe 1 : Paramètres cinétiques des systèmes disponibles dans la littérature	223
Annexe 2 : Modélisation du comportement en oxydation des SiAlON.....	226
Annexe 3 : Compléments sur l'influence de la teneur et de la nature de l'ajout (HfO_2 ou HfB_2) sur la formation du silicate d'hafnium.....	228

Annexe 1 : Paramètres cinétiques des systèmes disponibles dans la littérature

SYSTEMES Si AVEC OU SANS AJOUT													
Matériau	Elabo- ration ⁽²⁾	Conditions d'essais				Paramètres cinétiques						Propriétés de l'oxyde	Référence
		T (°C)	Temps (h)	Atmos- phère	Moyen d'essai (3)	Modèle (4)	k _p mg ² .cm ⁻⁴ .h ⁻¹	k _p µm ² /h	k _p /k _{std} (5)	Δm/S mg.cm ⁻²	x µm		
Si ⁽¹⁾ (111)	PC	920	30	O ₂ sec	FL	P	3,83 x 10 ⁻⁵	2,50 x 10 ⁻³	1 ^(a)	/	0,3 (30h)	/	[Deal, Sklar, 1965]
		1200	30			P	6,50 x 10 ⁻⁴	4,24 x 10 ⁻²		/	1,1 (30h)	/	
		920	3	O ₂ humide 83 kPa H ₂ O		P	1,62 x 10 ⁻³	7,06 x 10 ⁻¹		/	0,6 (3h)	/	
		1200	1			P	1,08 x 10 ⁻²	1,06 x 10 ⁻¹		/	0,8 (1h)	/	
Si - 0,5 % at B (111)		920	30	O ₂ sec	FL	P	/	3,00 x 10 ⁻³	1,2 ^(a)	/	0,3 (30h)	/	
		1200	30			P	/	5,13 x 10 ⁻²		/	1,4 (30h)	/	
		920	3	O ₂ humide 83 kPa H ₂ O		P	/	7,83 x 10 ⁻¹	1,1 ^(a)	/	0,6 (3h)	/	
		1200	1			P	/	1,19 x 10 ⁻¹		/	0,9 (1h)	/	
Si - HfO ₂ 76-24 % mol (GEN 2)	APS	1200	144	O ₂ sec	ATG	P	232	≈3,5	84 ^(b)	≈ 16 (50h)	/	HfO ₂ , SiO ₂ , HfSiO ₄	[Zhu, 2014]
		1300	144			P	396	≈6,1	72 ^(b)	≈ 25 (100h)	/		
		> 1000	/	O ₂ humide		Absence de données							
Si-HfB ₂		Absence de données											

⁽¹⁾ dopage en B très faible et non significatif ($C_B = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ; ⁽²⁾ PC (procédé de Czochralski), APS (projection plasma sous air à pression atmosphérique) ; ⁽³⁾ FL (four de laboratoire), ATG (analyse thermogravimétrique) ; ⁽⁴⁾ P (paralinéaire) ; ⁽⁵⁾ Ratio k_p / k_{std} avec k_p constante parabolique du système et k_{std} valeur standard mesurée expérimentalement par les auteurs sur un système silicium non dopé pour (a) et valeur du modèle de Deal and Grove extrapolé à 1300°C pour (b).

SYSTEMES SiC AVEC OU SANS AJOUT												
Matériau	Elaboration ⁽¹⁾	Conditions d'essais				Paramètres cinétiques					Propriétés de l'oxyde ⁽⁵⁾	Référence
		T (°C)	Temps (h)	Atmosphère	Moyen ⁽²⁾	Modèle ⁽³⁾	kp mg ² .cm ⁻⁴ .h ⁻¹	kp' μm ² .h ⁻¹	Δm/S mg.cm ⁻²	x μm		
SiC polycristallin	CVD	1200 - 1400	100	O ₂ sec	FL+M (TQ) FL+M (TA)	P	≈2 x 10 ⁻⁴	≈3 x 10 ⁻²	≈0,15 (112h)	≈1,8 (112h)	SA à 1200°C, ↗ SC à 1300 et 1400°C	[Opila, 1994]
		1200 - 1400	100	H ₂ O-O ₂ 50-50 %	FL+M (TQ)	PL	3 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻¹	≈0,21 (112h)	≈2,7 (112h)	SA à 1200°C, C à 1300 et 1400°C	
		1200 - 1400	100	H ₂ O-O ₂ 90-10 %	FL+M (TQ)	DG	≈2-6 x 10 ⁻⁴	≈3-10 x 10 ⁻¹	≈0,20 (100h)	≈2,6 (100h)	C	[Opila, 1994]
		1400			FL+M (TA)	DG	≈1,4 x 10 ⁻³ à 1,6 x 10 ⁻²	≈2 x 10 ⁻¹ à 2,6	≈0,38 (100h)	≈4,9 (100h)	C et T	
SiC + HfB ₂	HIP	1200 - 1300	100	Air sec	FL+M (MA)	⁽⁴⁾	/	/	≈5 à 8 (100h)	≈28 C1 ≈34 C2 (100h)	C1: SiO ₂ + B ₂ O ₃ (A) C2: HfO ₂ + SiC Présence de HfSiO ₄	[Mallik et al., 2011]
28-72 % mol	/	1327	10	Air	FL	P	4,8 x 10 ⁻¹	/	/	/	/	[Nguyen et al., 2003]
		1200	10 (10 cycles de 1 h)	H ₂ O-O ₂ 90-10 %	FL+M, (TA)	P	1-2,9 x 10 ⁻¹	/	≈1,5 (10h)	/	HfO ₂ maj, HfSiO ₄ min + SiO ₂ avec traces de B	
		1300					2,9-3,5 x 10 ⁻¹	/	≈2 (10h)	/	HfO ₂ maj, HfSiO ₄ min + SiO ₂ avec traces de B	
		1400					6,5-6,9 x 10 ⁻¹	/	≈3 (10h)	/	HfSiO ₄ maj, HfO ₂ min + SiO ₂ sans traces de B	
SiC + HfO ₂	Absence de données											

⁽¹⁾ CVD (Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur), HIP (Hot Isostatic Pressing, pressage isostatique à chaud) ; ⁽²⁾ FL (Four de laboratoire), M (équipé d'une microbalance), TQ (tube en quartz), TL (tube en alumine), au sein duquel les cinétiques d'oxydation sous air humide peuvent être supérieures du fait de la contamination en aluminium et en sodium, MA (mur interne en Al₂O₃ (80 %) - SiO₂) ; ⁽³⁾ P (parabolique), PL (paralinéaire, constante de volatilisation $k_L \approx 0,2 \mu\text{m/h}$ soit $4 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$), DG (Deal and Grove, linéaire-parabolique) ; ⁽⁴⁾ Stabilisation au-delà de 24 h à 5,3 mg.cm⁻² à 1200°C, 7,8 mg.cm⁻² à 1300°C ; ⁽⁵⁾ SA (silice amorphe), SC (silice cristallisée), C (cristobalite), T (tridymite), M (mullite), C1 (couche en surface), C2 (couche intermédiaire).

SYSTEME SIALON													
Matériau	Composition ⁽¹⁾	Elaboration ⁽²⁾	Conditions d'essais				Paramètres cinétiques					Propriétés de l'oxyde ⁽⁵⁾	Référence
			T (°C)	Temps (h)	Atmosphère	Moyen ⁽³⁾	Modèle ⁽⁴⁾	kp mg ² .cm ⁻⁴ .h ⁻¹	kp' µm ² .h ⁻¹	Δm/S mg.cm ⁻²	x µm		
α-sialon	m=1,44; n=0,72; M=Y; z=3	HP	1350	≈120	air sec	FL	AS/PA f=0,4	2,3 x 10 ⁻¹	/	≈1,5 (20h) ≈1,7 (120h)	/	/	[Nordberg et al., 1998]
	m=1,5 ; n= 1,2 M=Y, z=3	HIP	1300	24	O ₂ sec	FL (TQ)	/	/	/	/	≈60 (24h)	DSY, C, M	[Yu et al., 2004]
	m=1,2 ; n=0,6; M=Yb ; z=3	HP	1350	≈120	air sec	FL	A+L	9,4 x 10 ⁻³	/	≈0,1 (20h) ≈0,3(120h)	/	DSYb, C, M	[Nordberg et al., 1998]
	m=1,5 ; n= 1,2 M=Yb ; z=3	HIP	1300	24	O ₂ sec	FL (TQ)	/	/	/	/	≈40 (24h)	DSYb, M, C	[Yu et al., 2004]
β-sialon	z=0,95 + 6 %massique Y ₂ O ₃	P puis C	1350	20	O ₂ sec	ATG	A f=0,35	5,0 x 10 ⁻¹	219,6	≈1,5 (20h)	/	DSY, M, C	[Persson et al., 1993]
	z=3 sans additif	HP	1200	100	Ar/O ₂ /H ₂ O 8/2/90 %vol	/	/	/	/	≈1,1 (100h)	/	M, SA	[Kiyono et al., 2010]
	z=3 sans additif	HP	1300	100	Ar/O ₂ 90/10 kPa	ATG (TQ)	P	1,7 x 10 ⁻⁶	/	≈0,01 (100h)	/	M, C	[Kiyono et al., 2004]
	z=3 sans additif	HP	1300	100	Ar/H ₂ O 90/10 kPa	ATG (TQ)	P	2,5 x 10 ⁵	/	≈0,04 (100h)	/	M, C	
	z=3 sans additif	HP	1300	100	Ar/O ₂ /H ₂ O 80/10/10 kPa	ATG (TQ)	P	2,2 x 10 ⁵	/	≈0,02-0,06 (100h)	/	M, C	

⁽¹⁾ α-sialon (M_{m/z}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}), β-sialon (Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}) ;

⁽²⁾ HP (Hot pressing, pressage à chaud), HIP (Hot Isostatic Pressing, pressage isostatique à chaud), P puis C (pressage puis chauffe) ;

⁽³⁾ FL (four de laboratoire), TQ (tube en quartz), ATG (analyse thermogravimétrique) ;

⁽⁴⁾ A/P (arctan simplifiée puis parabolique apparente), A+L (arctan linéaire avec K_L ≈ 7,7 x 10⁻³ mg².cm⁻⁴.h⁻¹), A (arctan), P (parabolique) voir Annexe 2 pour plus de précisions

⁽⁵⁾ DSY (Y₂Si₂O₇), DSYb (Yb₂Si₂O₇), SA (silice amorphe), C (cristobalite), M (mullite).

Annexe 2 : Modélisation du comportement en oxydation des SiAlON

Les cinétiques d'oxydation des céramiques à base de SiC et Si₃N₄ sont décrites par une loi parabolique :

$$\left(\frac{\Delta m}{S_0}\right)^2 = k_p t + Q \quad \text{Équation A3.1}$$

où $\Delta m/S_0$ est la variation de masse par unité de surface en $\text{mg}^2.\text{cm}^4$, Q une constante en $\text{mg}^2.\text{cm}^4$ idéalement égale à 0 et k_p est la constante parabolique en $\text{mg}^2.\text{cm}^4.\text{h}^{-1}$.

Ce modèle est valide lorsque la cinétique d'oxydation est limitée par la diffusion, c'est-à-dire par la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche d'oxyde. Dans le cas des céramiques Si₂N₂O, des cinétiques d'oxydation sous air déviant totalement, ou seulement initialement du modèle parabolique sont observées. Cette déviation est attribuée à la diminution de la surface à travers laquelle diffuse l'oxygène au cours de l'oxydation. Cette diminution est due à plusieurs facteurs : la fissuration et la formation de bulles contenant de l'azote au sein de la couche d'oxyde ou à l'interface matériau/couche d'oxyde (dans la mesure où les pores ou les fissures ne sont pas ouvertes) ou encore la cristallisation de la couche d'oxyde. Ce phénomène peut être pris en compte dans la loi parabolique [Persson et al., 1993] en considérant S non plus comme une constante mais comme une variable dont l'évolution est décrite par l'équation :

$$S(t) = S_0[1 + (f\beta - t_0^{-1})t]/[1 + (\beta - t_0^{-1})t] \quad \text{Équation A3.2}$$

Avec β la constante traduisant la vitesse de diminution de la surface, t_0 le temps à partir duquel un comportement parabolique est observé et f le facteur rendant compte de la fraction de la surface initiale S_0 restant à t_0 avec $0 < f_0 \leq 1$.

La loi parabolique (Équation A3.1) peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{2} S_0 \left(\frac{k_p}{t}\right)^{1/2} \quad \text{Équation A3.3}$$

Après intégration de l'Equation A3.3, une loi arctan est obtenue :

$$\frac{\Delta m}{S_0} = a \arctan \sqrt{bt} + c\sqrt{t} \quad \text{Équation A3.4 dite loi arctan}$$

Avec a , b et c constantes qui sont reliées à k_p par la relation $k_p = (a\sqrt{b} + c)^2$.

Si un comportement parabolique est observé au cours de l'oxydation à un temps t_0 , avec $t_0 > 0$, l'équation reliant la courbe de prise de masse au temps est :

$$\left(\frac{\Delta m}{S_0}\right)^2 = k_p^0 t + Q^0 \quad \text{Équation A3.5 dite parabolique apparente}$$

Avec k_p^0 la constante parabolique apparente en $\text{mg}^2.\text{cm}^4.\text{h}^{-1}$ et Q^0 une constante en $\text{mg}^2.\text{cm}^4$.

Le facteur f peut être calculé suivant la relation :

$$f = [a\sqrt{b}(bt_0 + 1)^{-1} + c]/(a\sqrt{b} + c) \quad \text{Équation A3.6}$$

f représente l'écart par rapport à la loi parabolique, et peut être relié aux constantes paraboliques par la relation :

$$f^2 k_p \approx k_p^0 \quad \text{Équation A3.7}$$

Ne parvenant pas à modéliser le comportement expérimental des sialons par cette loi, Nordberg et al [Nordberg et al., 1998] ont proposé une forme étendue de la loi arctan (Equation A3.4) appelée loi arctan-linéaire :

$$\frac{\Delta m}{S_0} = a \arctan \sqrt{b(t+q)} + c\sqrt{t+q} + K_L t \quad \begin{array}{l} \text{Équation A3.8} \\ \text{dite loi arctan-linéaire} \end{array}$$

Avec a , b , c , q et K_L constantes. K_L est une constante linéaire en $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ impliquant une cinétique limitée par la réaction. Q avec $q \geq 0$ est une constante permettant d'assurer que la dérivée de l'équation est finie même à $t = 0$. Les constantes sont reliées à k_p par la relation $k_p = (a\sqrt{b})/(1 + bq) + c)^2$.

Lorsque $b = 0$, l'équation arctan-linéaire peut être simplifiée et devient :

$$\frac{\Delta m}{S_0} = a_1(t+q)^{1/2} + b_1(t+q)^{3/2} + K_L t \quad \begin{array}{l} \text{Équation A3.9} \\ \text{dite loi arctan-linéaire} \\ \text{simplifiée} \end{array}$$

Avec a_1 , b_1 , constantes ($a_1 > 0$ et $b_1 < 0$) reliées à k_p par la relation $k_p = (a_1 + 3b_1q)^2$.

Annexe 3 : Compléments sur l'influence de la teneur et de la nature de l'ajout (HfO₂ ou HfB₂) sur la formation du silicate d'hafnium

Que ce soit par ajout direct au sein de la sous-couche d'oxyde d'hafnium ou par ajout de diborure d'hafnium s'oxydant en oxyde d'hafnium, il est possible de former du silicate d'hafnium par réactivité de l'oxyde d'hafnium avec la silice. La cinétique de formation du silicate d'hafnium a été suivie au cours de l'oxydation au sein des systèmes Si-HfO₂, Si-HfB₂ et SiC-HfO₂-(HfB₂)

1. Formation du silicate d'hafnium au sein des couches d'oxyde des systèmes Si-HfO₂ et Si-HfB₂

1.1. En l'absence d'un revêtement

1.1.1. Analyse à partir des données de diffraction des rayons X

La cinétique de formation du silicate d'hafnium au sein de la couche d'oxyde des échantillons non revêtus a été suivie par le calcul de la fraction de silicate d'hafnium formé αHfSiO_4 (voir Figure A3.1 a et c). Le paramètre αHfSiO_4 correspond au ratio de la fraction molaire de HfSiO₄ par la somme de la fraction molaire de HfO₂ et de celle de HfSiO₄. La formation de HfSiO₄ devant entraîner une consommation de silice, l'évolution de la fraction de silice a également été suivie (Figure A3.1 b et d). Le paramètre αSiO_2 est calculé comme le ratio de la fraction molaire de SiO₂ par la somme de la fraction molaire de SiO₂ et de celle de HfSiO₄. Les fractions molaires des différents constituants ont été obtenues par analyse semi-quantitative des diffractogrammes (Figure III.14, Figure III.15, Figure III.42). Le degré de quantification de ces rapports est lié à la cristallisation totale de la silice. Pour rappel de la partie 3.2. du chapitre II, cette méthode utilise la hauteur des pics du diffractogramme, ajustée manuellement, et les intensités des phases de la base de données. L'ajustement de la hauteur des pics est effectué aux positions 2θ : 47,3° pour Si, 24,2° pour HfO₂ (monoclinique), 42,1° pour HfB₂, 20,6° pour SiO₂ (tridymite), 22,0° pour SiO₂ (cristobalite) et 27,1° pour HfSiO₄.

Ces analyses révèlent une évolution parabolique du paramètre αHfSiO_4 au cours du temps d'oxydation pour l'ensemble des systèmes. Cette évolution parabolique témoigne d'une limitation de la formation de HfSiO₄ du fait de la diffusion à attribuer certainement à l'état solide des ions Si⁴⁺ et O²⁻ à travers le silicate d'hafnium formé en périphérie des particules d'oxyde d'hafnium. Pour les systèmes SHO25-NR et SHO50-NR, un temps de latence de 10 heures est observé avant qu'une réactivité significative soit détectée, décrite par un comportement parabolique. Ce temps correspond apparemment à la durée nécessaire au système pour former une couche continue de HfSiO₄ autour des particules HfO₂. La réaction de formation de HfSiO₄ est alors faiblement avancée pour les deux systèmes SHO25-NR et SHO50-NR ($\alpha\text{HfSiO}_4 = 0,03 - 0,04$) et limitée par la réaction à l'interface SiO₂/HfO₂. Aucun temps de latence significatif n'est observé pour les systèmes SHB1-R et SHB5-R. Les granulométries des ajouts étant semblables, cette différence peut s'expliquer soit par la présence d'une quantité plus faible d'ajout au sein du silicium, qui entraîne une augmentation des interfaces Si/HfO₂ donc après oxydation des interfaces SiO₂/HfO₂, soit par un effet bénéfique du bore sur la cinétique de formation du composé HfSiO₄. Les constantes paraboliques (en fraction²/h) des différents systèmes étant du même ordre de grandeur (10⁻³) pour les différents systèmes avec ou sans bore, l'augmentation des interfaces Si/HfO₂ semble être l'hypothèse à privilégier. La quantité de silice étant réduite au cours de l'oxydation par la volatilisation et par la formation de HfSiO₄, le paramètre αSiO_2 diminue quant à lui au cours du temps d'oxydation. La diminution est particulièrement marquée dans le cas des systèmes Si-HfO₂ par rapport

aux systèmes Si-HfB₂ en raison de la teneur initiale plus faible en silice et d'une volatilisation de la silice en profondeur du matériau favorisée suite à la formation d'une couche d'oxyde poreuse.

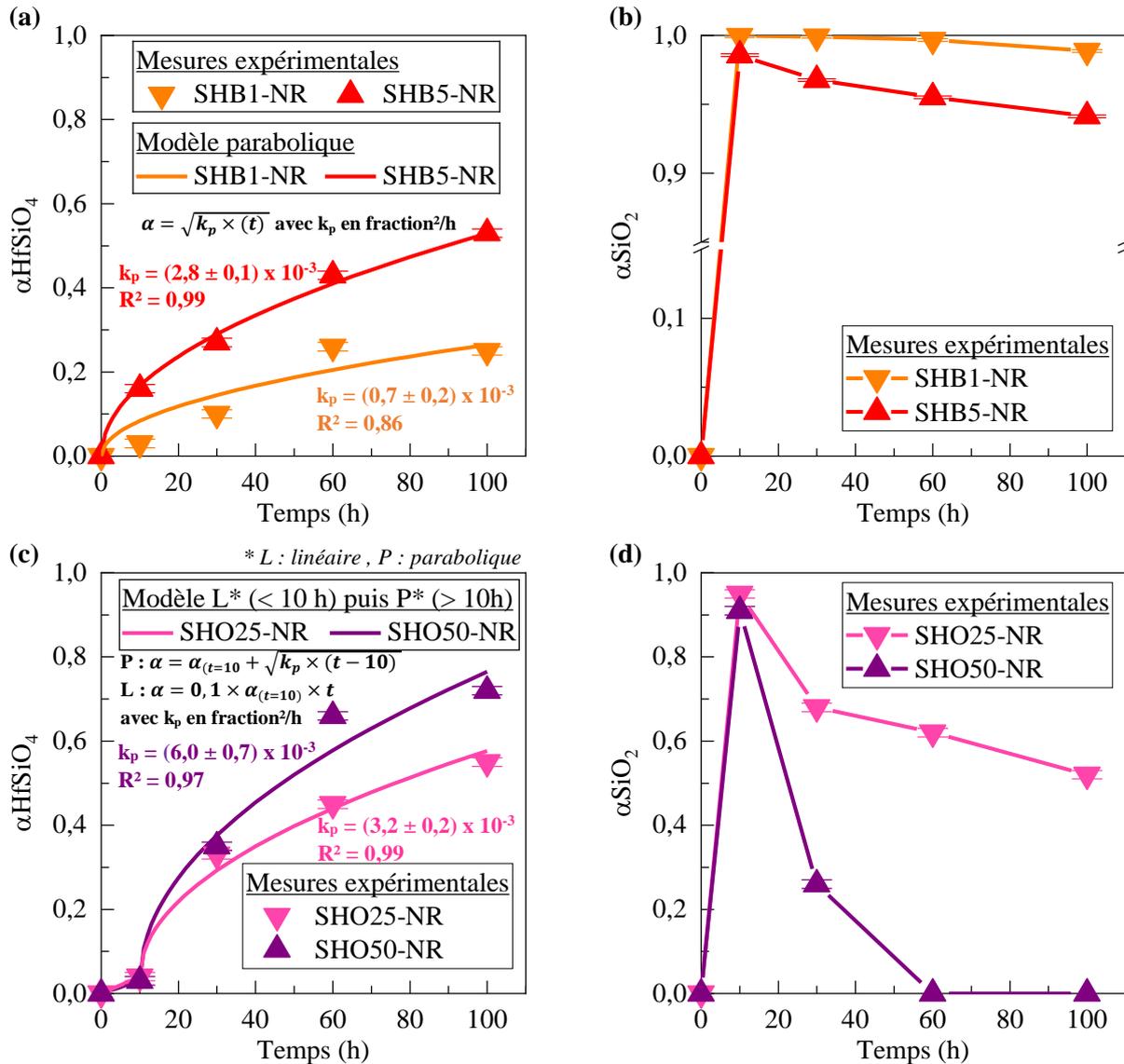


Figure A3.1 : Evolution, à partir de l'analyse des diffractogrammes DRX, des fractions α_{HfSiO_4} et α_{SiO_2} au sein des couches d'oxyde des systèmes non revêtus Si-HfB₂ et Si-HfO₂ en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30$ cm/s en zone chaude) (a) α_{HfSiO_4} des systèmes SHB1-NR et SHB5-NR ; (b) α_{SiO_2} des systèmes SHB1-NR et SHB5-NR ; (c) α_{HfSiO_4} des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR ; (d) α_{SiO_2} des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR.

Pour les systèmes SHB1-NR et SHB5-NR, le silicium et le diborure d'hafnium sont détectés sur les diffractogrammes (Figure III.14, Figure III.15). Les éléments constitutifs de la TGO de ces systèmes sont différents de ceux de la sous-couche. L'analyse semi-quantitative est représentative de la composition de la couche d'oxyde sur toute son épaisseur. La quantité de silice, détectée sous forme de cristobalite et de tridymite est potentiellement sous-estimée du fait de l'éventuelle présence de silice amorphe au niveau des zones riches en diborure d'hafnium. Pour les systèmes SHO25-NR et SHO50-NR, l'oxyde d'hafnium est présent au sein de la TGO et au sein de la sous-couche. Le silicium étant détecté sur les diffractogrammes du système SHO25-NR après oxydation (voir Figure III.42), l'analyse est représentative de l'évolution de la composition de la couche d'oxyde et de la partie supérieure de la sous-couche. Les particules HfO₂ de la sous-couche étant comptabilisées mais ne pouvant pas se transformer en HfSiO₄, le paramètre α_{HfSiO_4} pourrait être sous-estimé. La couche

d'oxyde étant plus épaisse et le silicium n'étant pas détecté sur les diffractogrammes du système SHO50-NR (voir Figure III.42), seule la partie supérieure de la couche d'oxyde est analysée sur une épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns. La formation de silicate d'hafnium étant principalement observée en surface de la TGO, le paramètre αHfSiO_4 pourrait être surestimé. En ce qui concerne la silice, détectée uniquement sous forme de cristobalite, les différences de propriétés d'absorption des constituants (coefficient d'atténuation massique de la silice de 34,45 cm²/g contre 136,58 cm²/g pour le dioxyde d'hafnium et 113,90 cm²/g pour le silicate d'hafnium) peuvent entraîner une surestimation de la quantité de silice par rapport aux autres phases [Deijkers et al., 2020b]. En effet, la profondeur de pénétration de la radiation Cu K α est supérieure dans la silice et comparable au sein de l'oxyde d'hafnium et du silicate d'hafnium.

1.1.2. Analyse à partir des images par microscopie électronique à balayage

Afin de ne considérer que les teneurs des éléments constitutifs de la TGO, et ce sur toute son épaisseur, des analyses ont été menées sur des images par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés des échantillons SHO25-NR et SHO50-NR. Les images sont réalisées en coupe sur une longueur de 50 μm et une profondeur de 40 μm . Pour chaque temps d'oxydation, les fractions surfaciques occupées par chaque phase ont été mesurées en fonction de la profondeur par seuillage à l'aide du logiciel Image J (voir Figure A3.2 et Figure A3.3). Seule une partie des images est visible sur ces figures. Les matériaux étant supposés équiaxes, la fraction molaire de chaque constituant a été déduite de ces mesures. L'évolution des paramètres αHfSiO_4 et αSiO_2 a été tracée en fonction de la profondeur (voir Figure A3.4 et Figure A3.5), et pourra être comparée aux résultats des analyses par DRX. Par cette méthode, ces rapports ne dépendent pas du degré de cristallisation des composés. Cette analyse permet de compléter la Figure III.45 en évaluant à une profondeur donnée l'avancée de la réaction de formation du silicate d'hafnium au sein de la couche C1.

L'évolution du paramètre αHfSiO_4 en fonction de la profondeur des échantillons révèle que la cinétique de formation du silicate d'hafnium est lente vis-à-vis de la cinétique de formation de la couche d'oxyde pour les deux compositions. Cette lenteur s'explique par la limitation de la cinétique par la diffusion à l'état solide des ions Si⁴⁺ et O²⁻ à travers le silicate d'hafnium. Après 10 heures, aucune formation de HfSiO₄ n'a pu être distinguée au sein des images MEB en coupe des deux compositions. Cette observation est en accord avec les faibles valeurs de αHfSiO_4 obtenues à partir des analyses semi-quantitatives des analyses DRX. La formation de silicate d'hafnium est observée à partir de 30 heures en surface des couches d'oxyde. HfO₂ est partiellement converti en HfSiO₄ au sein de la couche supérieure C1 de la TGO. La surface occupée par HfSiO₄ (respectivement le rapport αHfSiO_4) décroît en fonction de la profondeur. HfO₂ n'a pas réagi avec la silice au sein de la couche inférieure C2 de la TGO et au sein de la couche partiellement oxydée C3 du matériau de sous-couche. La réaction de formation du silicate d'hafnium est plus avancée à la surface de la couche d'oxyde, qui correspond à la première partie formée. A l'issue des 100 heures d'oxydation, pour les deux systèmes, les particules HfO₂ de la couche d'oxyde n'ont pas été totalement transformées en HfSiO₄. Le paramètre αHfSiO_4 n'est pas égal à 1 sur toute l'épaisseur de la TGO. Des zones blanches (HfO₂) sont toujours visibles sur les images en électrons rétrodiffusés. Une différence d'état d'avancement de la réaction est observée entre les deux teneurs en ajout. En surface de la zone C1, sur les 1,5 premiers microns, toutes les particules HfO₂ sont converties en HfSiO₄ ($\alpha\text{HfSiO}_4 = 1$) dans le système SHO25-NR, mais pas dans le système SHO50-NR, où $\alpha\text{HfSiO}_4 < 1$ puisque de l'oxyde d'hafnium résiduel est toujours présent. La quantité plus importante de silice dans le système SHO25-NR permet un approvisionnement suffisant en silice de la réaction au cours de l'oxydation, malgré une volatilisation similaire de la silice par rapport à l'échantillon SHO50-NR. Dans le système SHO50-NR, sans silice encore disponible, la réaction de formation du silicate d'hafnium est stoppée.

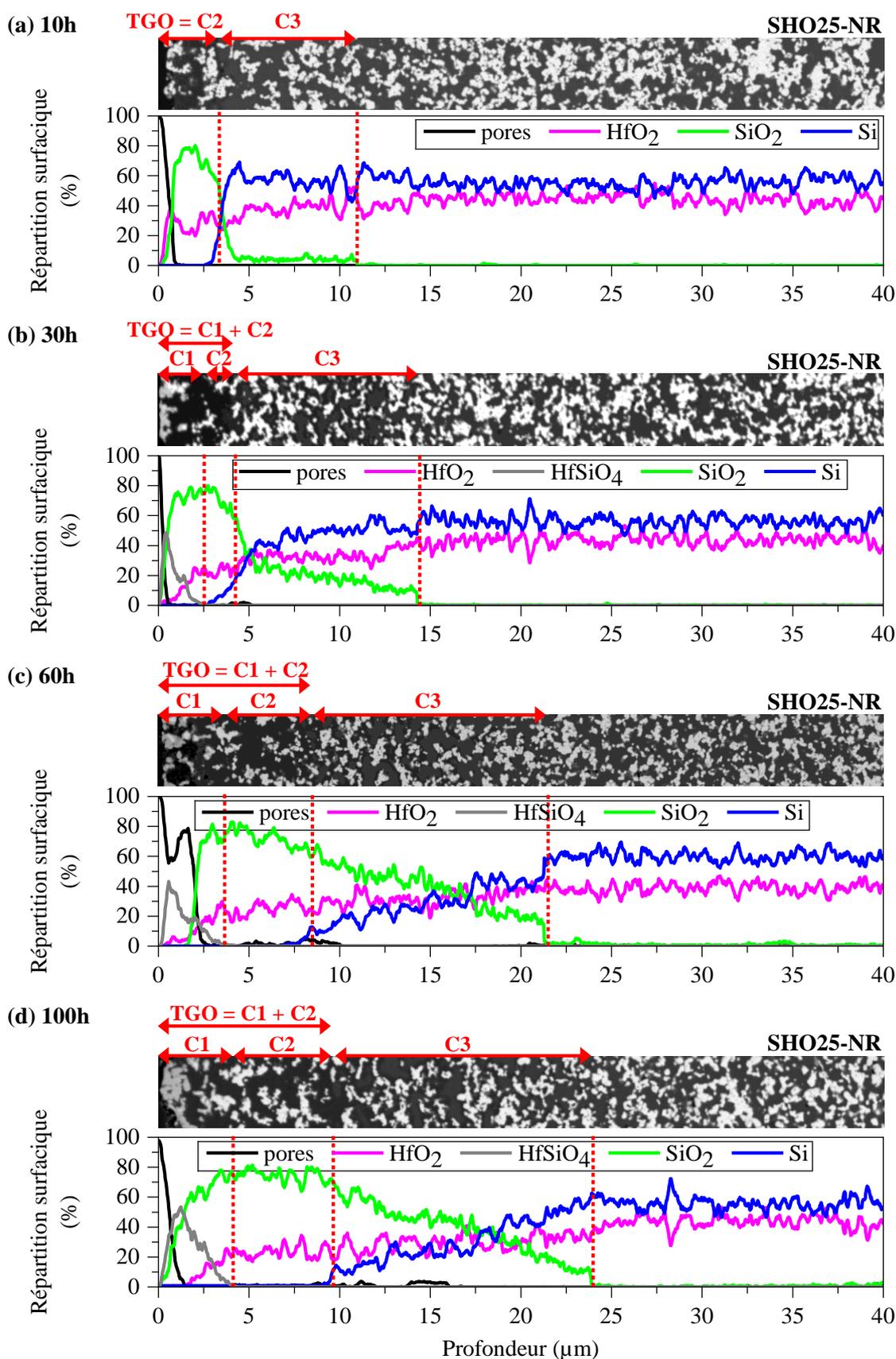


Figure A3.2 : Répartition surfacique en fonction de la profondeur des différences phases du système SHO25-NR au cours du temps oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) 10 h ; (b) 30 h ; (c) 60 h ; (d) 100 h.

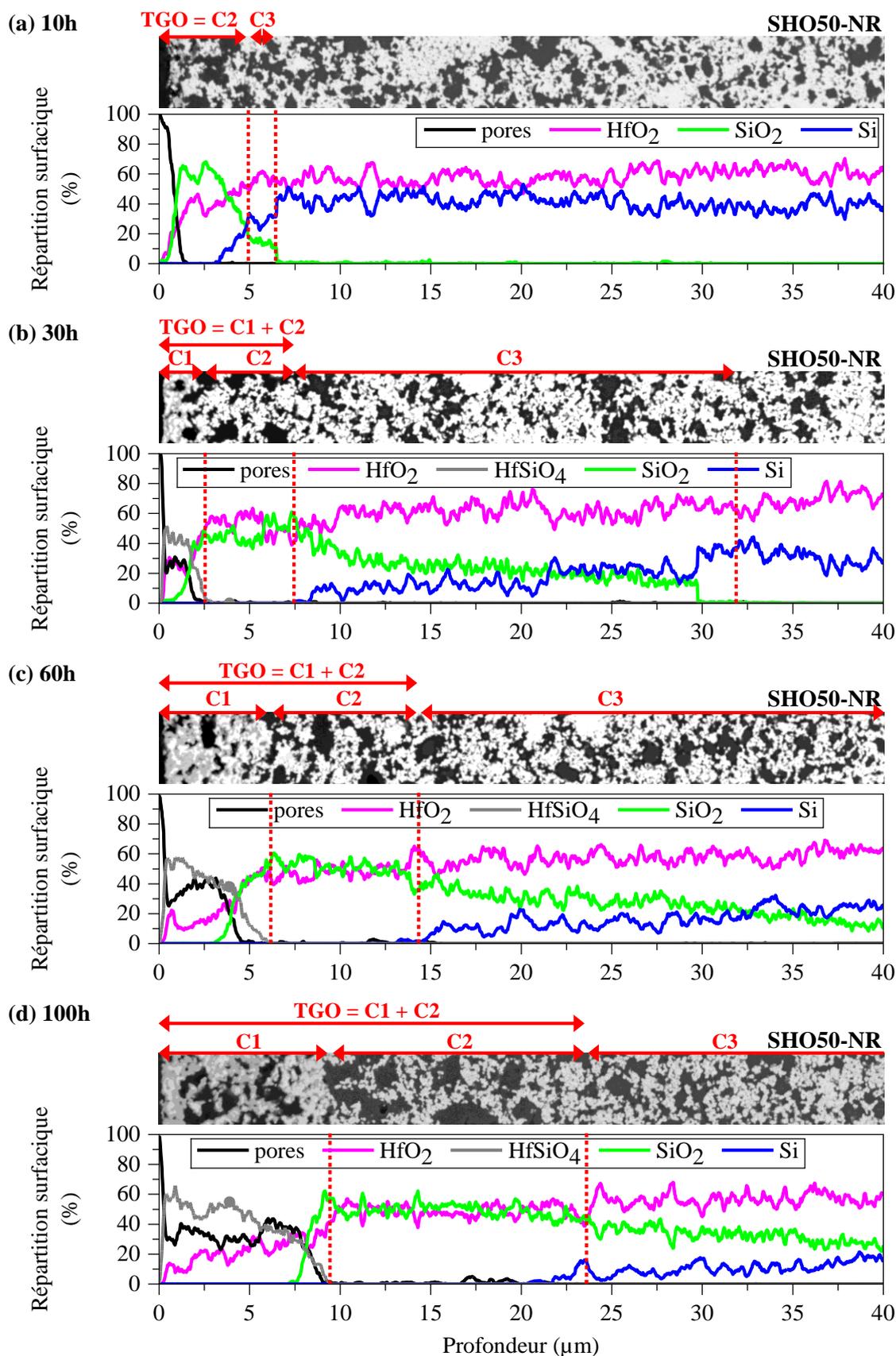


Figure A3.3 : Répartition surfacique en fonction de la profondeur des différences phases du système SHO50-NR au cours du temps oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) 10 h ; (b) 30 h ; (c) 60 h ; (d) 100 h.

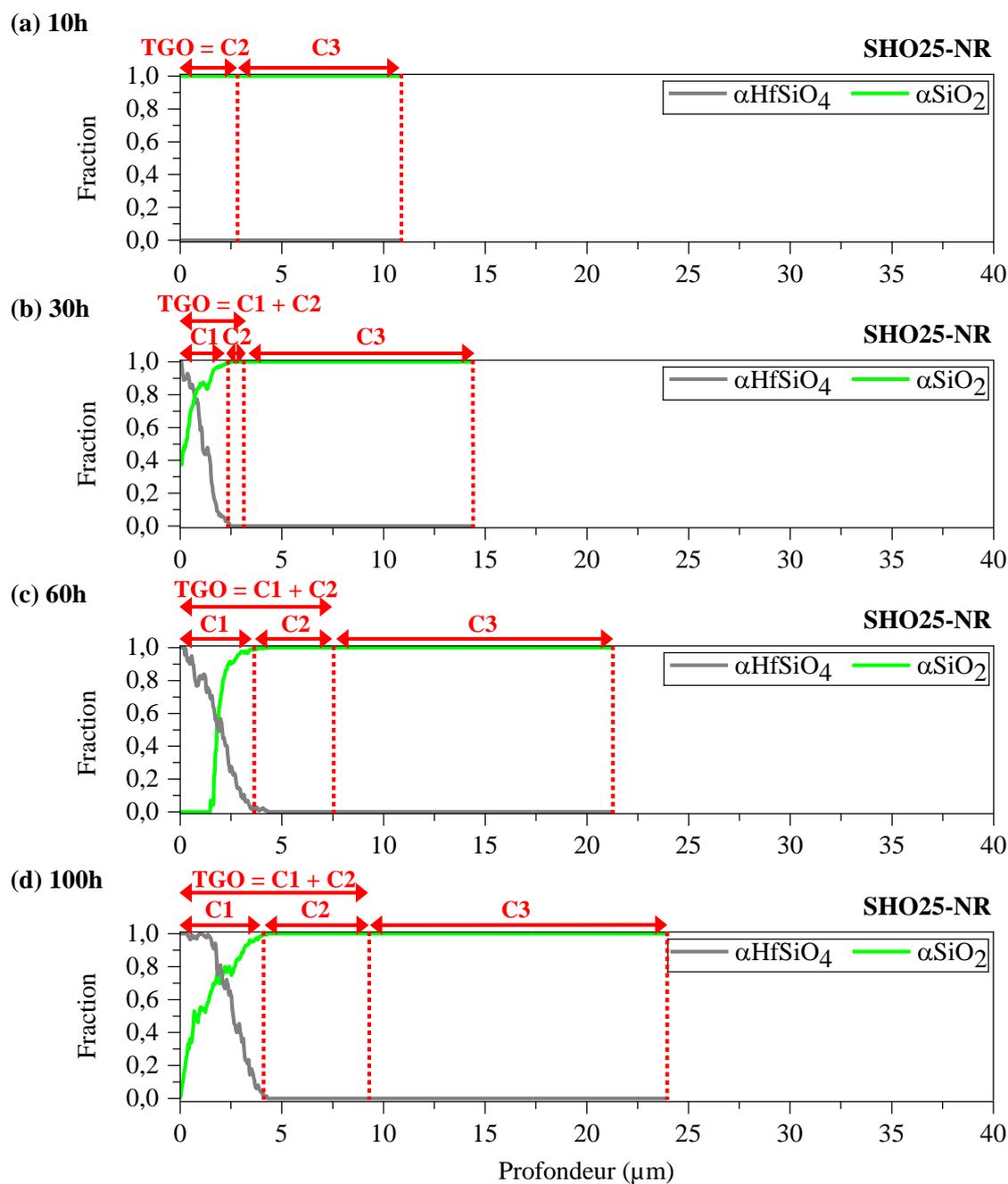


Figure A3.4 : Evolution en fonction de la profondeur des fractions αHfSiO_4 et αSiO_2 au sein des zones oxydées du système SHO25-NR au cours du temps oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) 10 h ; (b) 30 h ; (c) 60 h ; (d) 100 h.

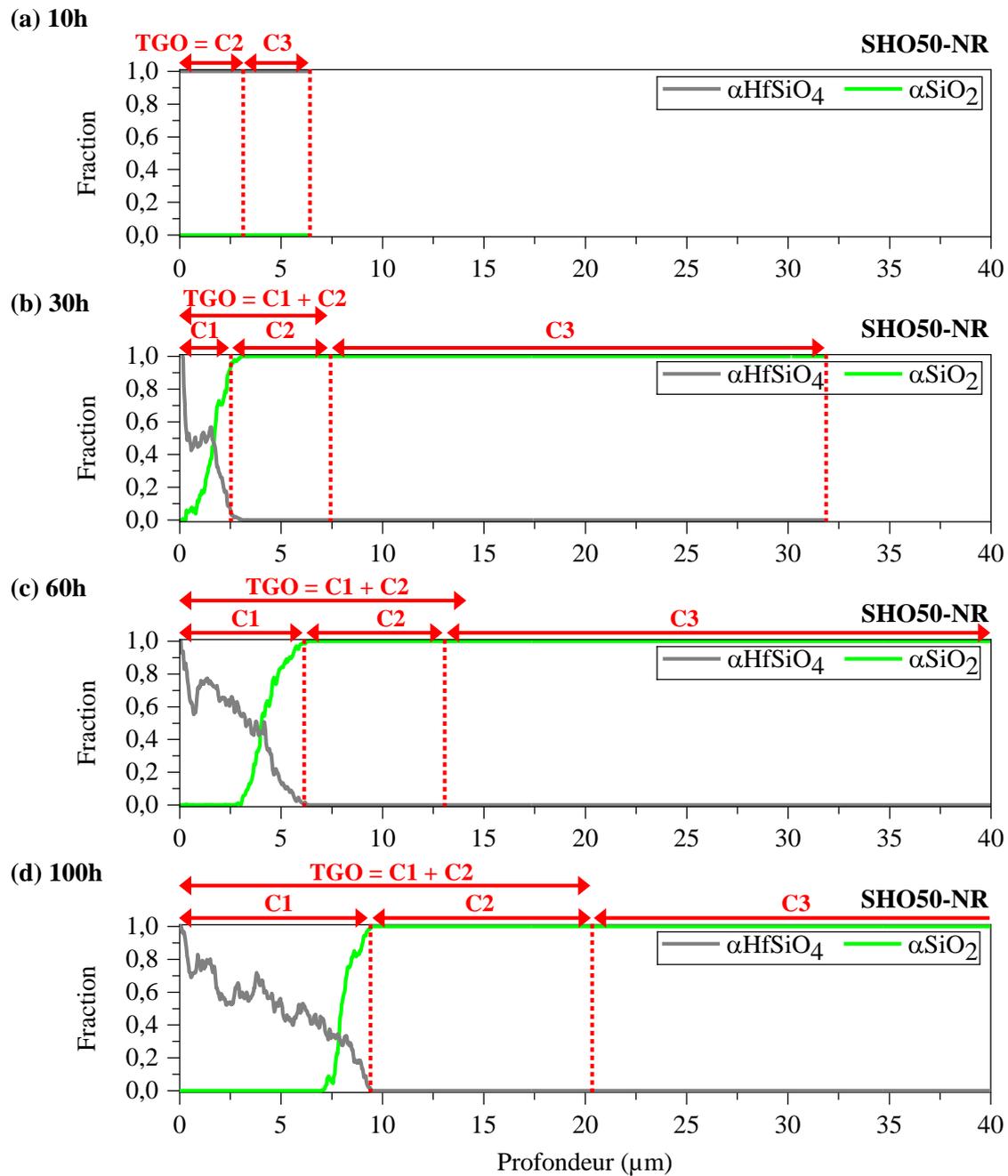


Figure A3.5 : Evolution en fonction de la profondeur des fractions αHfSiO_4 et αSiO_2 au sein des zones oxydées du système SHO50-NR au cours du temps oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) 10 h ; (b) 30 h ; (c) 60 h ; (d) 100 h.

La détermination de la répartition surfacique des phases présentes au sein de l'ensemble de la TGO des systèmes SHO25-R et SHO50-R à chaque temps d'oxydation (voir Tableau A3.1) a permis de calculer l'évolution globale des paramètres α_{HfSiO_4} et α_{SiO_2} , détaillée en Figure A3.6. Le caractère parabolique observé à partir de 10 heures par analyse des données de diffraction des rayons X est confirmé par ces analyses. L'évolution du paramètre α_{HfSiO_4} peut s'exprimer sous la forme :

$$\alpha_{\text{HfSiO}_4} = \sqrt{k_p \times (t - t_0)} \quad \text{Équation A3.1}$$

avec k_p constante parabolique et t_0 temps de latence, nécessaire à l'établissement d'un contact entre la silice et l'oxyde d'hafnium.

Temps (h)	Répartition (% surfacique)							
	SHO25-NR				SHO50-NR			
	SiO ₂ (± 10)	HfO ₂ (± 5)	HfSiO ₄ (± 5)	Pores (± 1)	SiO ₂ (± 10)	HfO ₂ (± 5)	HfSiO ₄ (± 5)	Pores (± 5)
10	57	27	0	16	46	30	0	24
30	62	12	16	10	36	44	11	9
60	53	17	8	22	35	36	16	13
100	65	17	11	7	30	36	19	15

Tableau A3.1 : Répartition surfacique des phases présentes au sein de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation

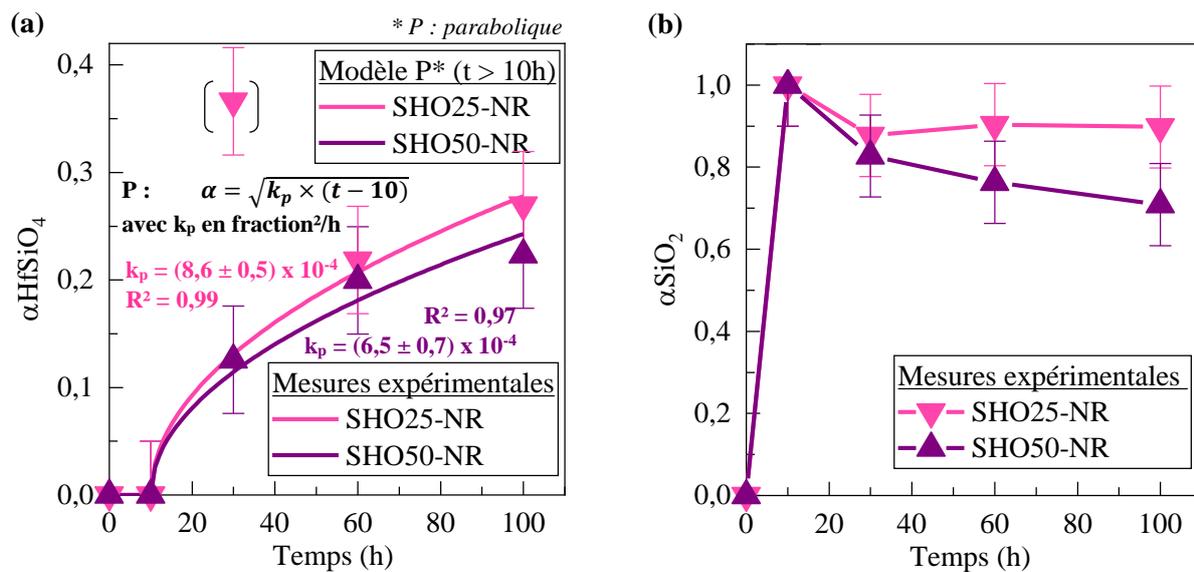


Figure A3.6 : Evolution, à partir d'observations en section des couches d'oxyde formées, des fractions α_{HfSiO_4} et α_{SiO_2} au sein de l'ensemble de la TGO des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR au cours du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30$ cm/s en zone chaude) (a) α_{HfSiO_4} ; (b) α_{SiO_2} .

Du fait d'une épaisseur de couche d'oxyde fine au début de l'oxydation pour le système SHO25-NR, l'épaisseur de la zone C1 représente plus de 50 % de celle de la TGO, ce qui explique la fraction α_{HfSiO_4} particulièrement élevée ($\alpha_{\text{HfSiO}_4} = 0,37$) après 30 heures sur la Figure A3.6 a. Cette valeur élevée n'a pas été prise en compte pour déterminer le modèle global parabolique. Les courbes d'évolution du paramètre HfSiO₄ sont proches pour les deux compositions. Il faut certainement considérer qu'à un temps et à une température fixés, la quantité d'oxyde d'hafnium transformé en silicate d'hafnium est identique s'il n'y a pas, avant volatilisation de la silice, l'un des constituants en défaut. La quantité excédentaire en silice dans le système SHO25-NR pourrait expliquer la constante

parabolique légèrement plus élevée par rapport au système SHO50-NR (facteur 1,3). L'analyse à partir des images MEB diffère des précédentes analyses par DRX. Les valeurs du paramètre αHfSiO_4 sont inférieures à celles précédemment déterminées, confirmant l'hypothèse de surestimation. Il existe une différence d'un ordre de grandeur entre les constantes paraboliques calculées par analyse DRX (Figure A3.1) et celles obtenues par analyse d'image (Figure A3.6). Les valeurs du paramètre αSiO_2 sont en conséquence supérieures aux valeurs obtenues par analyse des données DRX ($\alpha\text{SiO}_2 > 0,7$).

1.1.3. Conclusions et comparaison avec la littérature

La comparaison de l'évolution du paramètre αHfSiO_4 des systèmes Si-HfO₂ non revêtus par analyse d'image et des systèmes Si-HfB₂ non revêtus par analyse semi-quantitative des analyses DRX révèle que pour l'ensemble des systèmes, l'évolution du paramètre αHfSiO_4 est globalement similaire. Le bore n'a pas d'influence sur la vitesse de formation de ce composé. Le paramètre αHfSiO_4 est compris entre 0 et 0,5 pour l'ensemble des systèmes. Il évolue selon un comportement parabolique en fonction du temps d'oxydation avec une constante parabolique de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} fraction²/h. La formation de ce composé étant lente par rapport à la vitesse de formation de la couche d'oxyde en l'absence de revêtement, elle ne permet pas la réaction de l'ensemble des particules HfO₂ avec SiO₂ sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dans le système Si-HfO₂, une teneur en HfO₂ de 25 % molaire est à privilégier par rapport à une teneur de 50 % molaire. Pour transformer complètement une mole de HfO₂ en HfSiO₄, une mole de silice est nécessaire. Sélectionner une composition inférieure à 50 % molaire de HfO₂ permet d'avoir même après volatilisation, une teneur excédentaire en silice suffisante pour transformer totalement l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium. Dans le système Si-HfB₂, les teneurs en ajout étant faibles (< 5 % molaire), la quantité de silice pouvant participer à la réaction est excédentaire par rapport à la quantité de silice requise pour transformer 100 % de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium. Il semble qu'une teneur en ajout de 5 % molaire de HfB₂ soit préférable par rapport à une teneur 1 % molaire de HfB₂ pour favoriser la transformation de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium (Figure A3.1 a).

Ces résultats permettent de compléter la compréhension de la formation du composé HfSiO₄ à partir de la cristobalite et du dioxyde d'hafnium. Aucun résultat n'a été identifié pour la formation de silicate d'hafnium à partir du système Si-HfB₂. Plusieurs travaux basés sur l'analyse de systèmes Si-HfO₂ ou SiO₂-HfO₂ non revêtus ont en revanche été publiés en 2020. Ces travaux sont exclusivement menés sous air sec alors que sous air humide un transport de silice sous forme d'hydroxydes gazeux entre les grains peut accroître la diffusion des espèces. De plus, les oxydes formés sous H₂O comme la silice peuvent être plus perméables. Ces travaux sont présentés ci-dessous par ordre chronologique de publication.

Anton et al. ont analysé le comportement sous oxydation sèche à 1250°C sous cyclage thermique de matériaux Si-HfO₂ élaborés par dépôt physique en phase vapeur [Anton et al., 2020]. En présence d'une faible teneur en HfO₂ (36 % molaire), les auteurs détectent par diffraction des rayons X la formation de silicate d'hafnium après 1000 heures. La formation de silicate d'hafnium n'est observée que dans la partie supérieure de la TGO. En présence d'une forte teneur en HfO₂ (60 % molaire), les auteurs détectent la formation de HfSiO₄ à partir de 300 heures. La formation de HfSiO₄ est observée dans l'ensemble de la TGO, toute la sous-couche étant oxydée après 1000 heures. Ces auteurs ont suivi l'évolution de la microstructure de la couche d'oxyde par analyse de l'évolution du diamètre de Feret maximal des particules et n'ont toutefois pas quantifié la fraction de HfSiO₄ formée au cours de l'oxydation. Les 50°C de différence avec les travaux de cette thèse peuvent expliquer les écarts de temps de formation de HfSiO₄, en quantité suffisante pour être détecté dans le cadre des essais d'oxydation présentés dans le chapitre III de ce manuscrit.

Deijkers et Wadley ont analysé le comportement sous air sec à 1300°C de pastilles élaborées par frittage flash (Spark Plasma Sintering) et composées d'un mélange équimolaire cristobalite/dioxyde d'hafnium [Deijkers et al., 2020b]. Ces auteurs ont identifié une cinétique d'évolution du paramètre

α HfSiO₄ d'abord linéaire pendant 6 heures (augmentation de la surface de contact SiO₂/HfO₂) puis parabolique (limitée par la diffusion des ions Si⁴⁺ et O²⁻ à travers le produit de réaction HfSiO₄). Le paramètre α HfSiO₄ obtenu par affinement Rietveld des analyses par diffraction des rayons X est de l'ordre de 0,2 après 20 heures. Ces résultats sont comparables aux observations menées sur les échantillons SHO50-NR après oxydation sous air humide, pour lequel un régime parabolique a été observé à partir de 10 heures d'oxydation et pour lequel le paramètre α HfSiO₄ est de l'ordre de 0,1 après 30 heures. Par analogie avec les travaux de l'équipe de Veytizou [Veytizou et al., 2001] sur la formation du silicate de zirconium ZrSiO₄, Deijkers et al. ont identifié la diffusion de Si⁴⁺ (et non celle de O²⁻) comme mécanisme limitant la formation du composé HfSiO₄. En effet, Si⁴⁺ diffuse plus lentement que O²⁻. A 1000°C, l'ordre de grandeur de la différence au sein d'un monocristal de silicate de zirconium de grande qualité (absence de défauts) est de cinq dans des conditions sèches, et de huit en présence d'humidité [Cherniak, 2008]. A 1300°C, cette différence diminue du fait d'une énergie d'activation plus faible de la diffusion de Si⁴⁺.

Deijkers et Wadley ont également étudié le comportement sous air sec à 1250, 1280 et 1316°C pendant 20 heures de pastilles élaborées par frittage flash (Spark Plasma Sintering) à partir d'un mélange de poudre de 30 % molaire de silicium et de 70 % molaire d'oxyde d'hafnium [Deijkers et al., 2020a]. Les mélanges ont été réalisés avec des particules de silicium de diamètre 15 à 53 μ m et des particules d'oxyde d'hafnium submicroniques (\approx 0,7 μ m). Les épaisseurs de silice et de silicate d'hafnium moyennes formées au niveau des particules de silicium de diamètre Feret d'environ 25 μ m ont été déterminées. Ces épaisseurs évoluent selon un comportement parabolique. A 1316°C, la constante parabolique de formation du silicate d'hafnium est de 1,623 x 10⁻¹ μ m²/h et celle de la silice de 1,428 x 10⁻² μ m²/h. Similairement aux résultats de la thèse, un temps de latence (appelé temps d'incubation par les auteurs) a été identifié avant la formation du silicate d'hafnium. Ce temps est de 1,8 heure à 1316 °C. Ce faible temps de latence par rapport aux résultats de la thèse peut s'expliquer par une analyse à l'échelle de la particule de silicium et non globale à l'échelle de la couche d'oxyde. L'observation à fort grossissement de l'interface SiO₂/HfO₂ permet une détection plus tôt de la formation du silicate d'hafnium. Ces auteurs ont établi la formule présentée en Équation A3.2, permettant de calculer l'épaisseur de silice convertie en HfSiO₄. Ils ont déterminé qu'à 1316°C, les deux tiers de la silice formée ont été transformés en HfSiO₄.

$$t_{SiO_2}^{conv} = \left[\frac{1,893 \times V_H}{4\pi} + (\bar{r}_{Si} + 0,565 \times t_{SiO_2}^{net})^3 \right]^{\frac{1}{3}} - \bar{r}_{Si} - 0,565 \times t_{SiO_2}^{net} \quad \text{Équation A3.2}$$

avec V_H le volume de la coquille sphérique en HfSiO₄, \bar{r}_{Si} le rayon initial moyen de la particule de silicium et $t_{SiO_2}^{net}$ l'épaisseur de silice formée mesurée expérimentalement.

A partir des observations de Veytizou et al. [Veytizou et al., 2001] sur la formation du silicate de zirconium, ces auteurs ont proposé le mécanisme de transport présenté en Figure A3.7 pour la formation du silicate d'hafnium. La silice est formée par oxydation du silicium suite à la diffusion des espèces oxydantes. La silice réagit avec l'oxyde d'hafnium pour former une première couche de silicate d'hafnium. La silice se sépare : Si⁴⁺ diffuse (diffusion interstitielle) à travers la couche de silicate d'hafnium vers l'interface HfSiO₄/HfO₂ et 2 O²⁻ diffusent à travers la couche de silice vers la surface du silicium. Les espèces oxydantes de l'environnement réagissent à l'interface HfSiO₄/HfO₂ avec Si⁴⁺ et HfO₂ pour former HfSiO₄. 2 O²⁻ réagissent avec le silicium pour former SiO₂. Pour conserver l'équilibre des charges, quatre électrons diffusent à travers la silice et le silicate d'hafnium jusqu'à l'interface HfSiO₄/HfO₂ et réduisent O₂ en 2 O²⁻. Ce mécanisme semble pouvoir s'appliquer pour expliquer les mécanismes de transport des systèmes élaborés au cours de cette thèse, puisque les particules HfO₂ constituant un court-circuit de diffusion, une diffusion des espèces oxydantes des particules d'oxyde d'hafnium vers le silicium est observée. Toutefois, du fait de la densité des matériaux de la thèse par rapport à ceux de ces travaux (fraction de 35 à 40 % de micropores), la diffusion des espèces oxydantes

à travers HfO₂ s'effectue principalement sous forme ionique. Au vu de ce mécanisme de formation du silicate d'hafnium, ces auteurs préconisent l'utilisation de bicouches HfO₂/Si plutôt que des approches mélangeant les particules, afin de favoriser la formation d'une couche de silicate d'hafnium limitant la cinétique d'oxydation. L'utilisation d'un tel système ne permet que de retarder les problématiques rencontrées avec la sous-couche silicium de référence. Au cours de l'oxydation sous air humide, la silice formée à l'interface Si/HfO₂ n'étant pas totalement transformée en silicate d'hafnium, le système évoluera en un système composé de quatre couches Si/SiO₂/HfSiO₄/HfO₂. Sur des temps longs d'oxydation, lorsque l'épaisseur de la silice dépassera une taille critique, cette dernière fissurera et deviendra, comme dans le cas de la sous-couche silicium de référence, le point de faiblesse du système. Cette configuration ne permet en outre pas d'augmenter la réfractarité de la sous-couche.

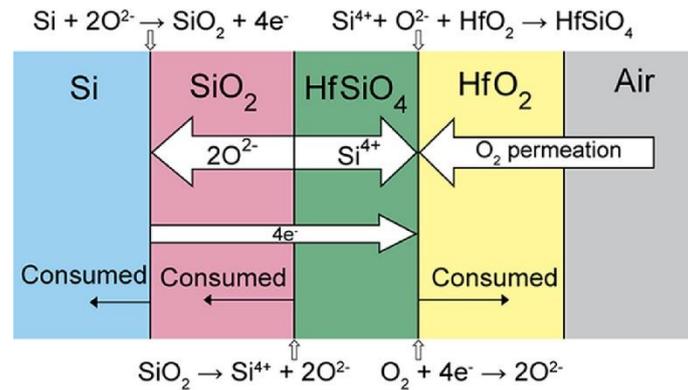


Figure A3.7 : Schématisation des mécanismes de transport au cours de la formation du silicate d'hafnium au sein du système Si + HfO₂, d'après [Deijkers et al., 2020a].

1.2. En présence d'un revêtement

L'évolution des fractions surfaciques et des paramètres α_{HfSiO_4} et α_{SiO_2} des échantillons Si-HfO₂ revêtus à l'interface sous-couche/DSY a été suivie après 100 heures et 500 heures sur une image MEB en électrons rétrodiffusés de longueur 100 μm et de profondeur 80 μm (Figure A3.8 à Figure A3.11). Seule une partie de l'image est présentée en Figure A3.8 et Figure A3.10. Sur les premiers microns, la silice et le silicate d'hafnium étant présents sur la largeur de l'image à une profondeur donnée du fait de l'irrégularité de l'interface entre la couche C1* et C2*, les paramètres α_{HfSiO_4} et α_{SiO_2} sont simultanément égaux à 1.

Après 100 heures, la silice formée en profondeur du matériau par oxydation aux interfaces Si/HfO₂ est totalement convertie en HfSiO₄ ($\alpha_{\text{SiO}_2} = 0$). Pour rappel, sur les échantillons non revêtus, la silice formée dans les zones partiellement oxydées n'était pas convertie en HfSiO₄. La silice issue de l'oxydation de la surface de l'échantillon n'est pas totalement convertie, puisqu'une couche de silice (appelée C1*) est observée à l'interface sous-couche/DSY. Le système à faible teneur en ajout contenant plus d'interfaces Si/HfO₂, à isoprofondeur dans la couche partiellement oxydée C2* (située sous la couche C1*), le paramètre α_{HfSiO_4} est supérieur par rapport au système à forte teneur en ajout. Le silicium n'étant que partiellement oxydé au sein de la zone C2*, les particules HfO₂ ne sont pas totalement converties en HfSiO₄ ($\alpha_{\text{HfSiO}_4} < 1$).

Après 500 heures, la partie supérieure de la zone C2* est totalement oxydée : un liseré HfO₂ + HfSiO₄ se forme. Le paramètre α_{HfSiO_4} au sein du liseré est de 0,8 pour le système SHO50-R contre 0,9 pour le système SHO25-R. Une faible teneur en ajout, et donc une forte teneur en silice favorise la transformation complète des particules HfO₂ en HfSiO₄ en surface de la sous-couche. Alors qu'après 100 heures, la profondeur de formation de HfSiO₄ dans C2* était supérieure pour la faible teneur par rapport à la forte teneur, une tendance inverse est observée après 500 heures. L'oxydation partielle devient plus importante au sein du système SHO50-R du fait de la teneur plus élevée en

particules HfO₂ qui favorisent la diffusion des espèces oxydantes. Cette teneur plus élevée est due à une plus grande teneur initiale en particules HfO₂ et qui restent à l'état HfO₂ car le taux de conversion des particules HfO₂ en HfSiO₄ est faible.

Aucun autre travail n'a été identifié sur la formation du composé HfSiO₄ au sein d'un système de sous-couche Si-HfB₂ ou Si-HfO₂ revêtu par une barrière environnementale. Les seuls travaux disponibles [Harder, 2020], portant sur l'oxydation du système Si-HfO₂ en présence d'un revêtement MSYb+DSYb n'ont pas analysé la cinétique de formation du composé HfSiO₄. En effet, l'oxydation sous air humide (90 % H₂O/10 % O₂) à 1426°C de la sous-couche considérée, de composition Si – 25 % molaire HfO₂ et d'épaisseur 50 µm est très rapide (quelques heures).

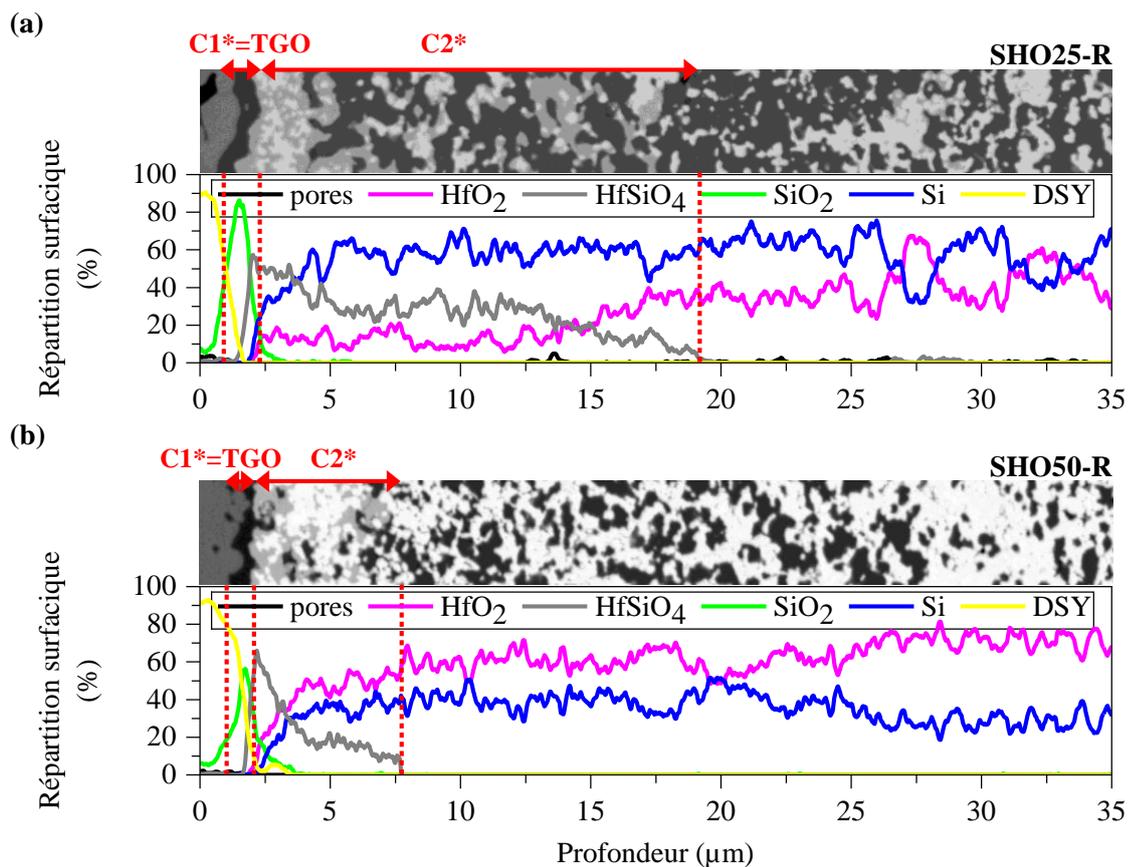


Figure A3.8 : Répartition surfacique en fonction de la profondeur des différences phases des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SHO25-NR ; (b) SHO50-NR.

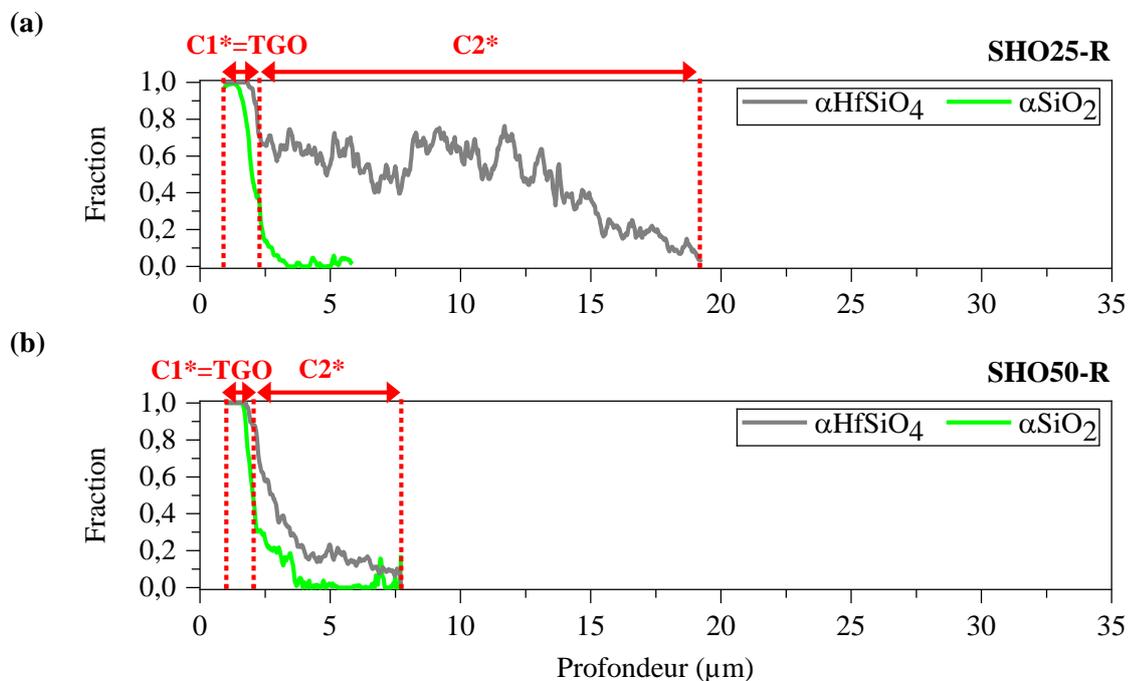


Figure A3.9 : Evolution en fonction de la profondeur des fractions αHfSiO_4 et αSiO_2 au sein des zones oxydées des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR après 100 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SHO25-NR ; (b) SHO50-NR.

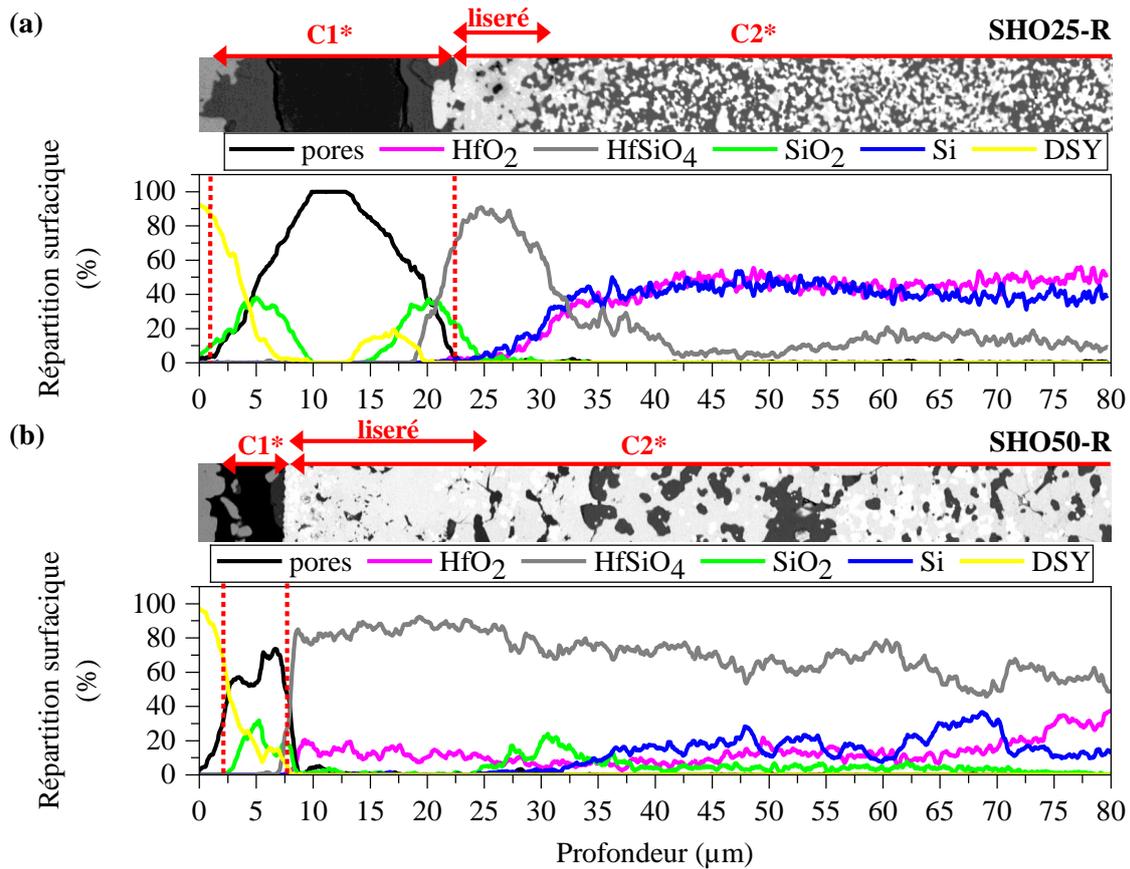


Figure A3.10 : Répartition surfacique en fonction de la profondeur des différences phases des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR après 500 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SHO25-NR ; (b) SHO50-NR.

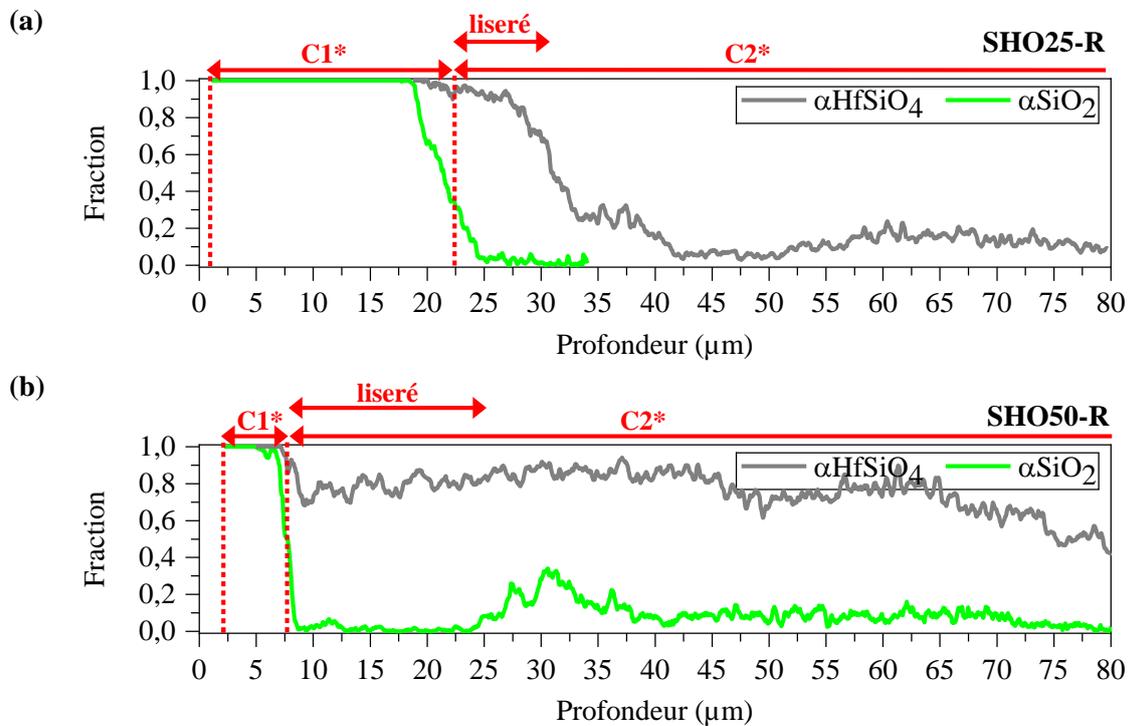


Figure A3.11 : Evolution en fonction de la profondeur des fractions αHfSiO_4 et αSiO_2 au sein des zones oxydées des systèmes SHO25-NR et SHO50-NR après 500 h d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1300°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 30 \text{ cm/s}$ en zone chaude) (a) SHO25-NR ; (b) SHO50-NR.

2. Formation du silicate d'hafnium au sein des couches d'oxyde des systèmes SiC-HfO₂-(HfB₂)

La cinétique de formation du silicate d'hafnium à la surface de la couche d'oxyde des échantillons non revêtus à base de carbure de silicium avec ajouts a été déterminée au cours du temps d'oxydation. Une méthode identique à celle développée sur les systèmes Si-HfO₂ a été employée. Les fractions d'oxyde d'hafnium transformé en silicate d'hafnium αHfSiO_4 et de silice non transformée en silicate d'hafnium αSiO_2 ont été déterminées au cours du temps d'oxydation (Figure A3.12). Le paramètre αHfSiO_4 est le ratio de la fraction molaire de HfSiO₄ par la somme de la fraction molaire de HfO₂ et de celle de HfSiO₄. Le paramètre αSiO_2 est le ratio de la fraction molaire de SiO₂ par la somme de la fraction molaire de SiO₂ et de celle de HfSiO₄. Les fractions molaires des différents constituants sont déterminées par analyse semi-quantitative des diffractogrammes présentés en Figure IV.11 et Figure IV.12 selon la méthode décrite en partie 3.2 du Chapitre II. En raison des différences de composition et de taux de porosité des couches d'oxyde, la profondeur de la zone analysée peut varier entre les trois systèmes. L'ordre de grandeur de cette profondeur d'analyse est de la dizaine de microns.

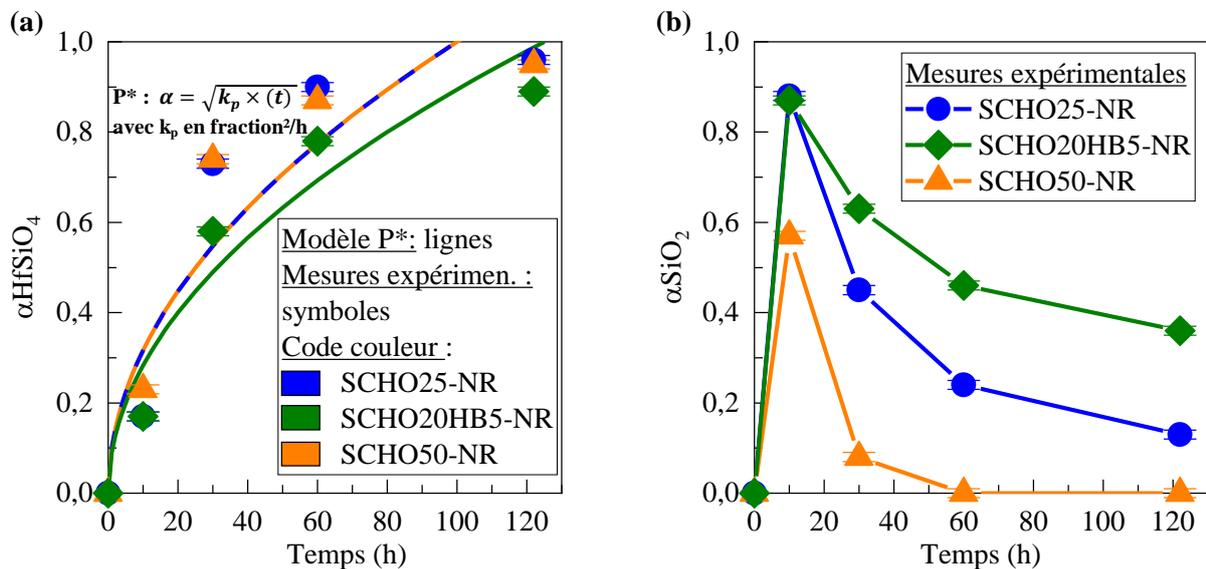


Figure A3.12 : Evolution, à partir de l'analyse des diffractogrammes DRX, des fractions αHfSiO_4 et αSiO_2 des couches d'oxyde des systèmes non revêtus SiC-HfO₂-(HfB₂) en fonction du temps d'oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{gaz} = 35$ cm/s en zone chaude) (a) αHfSiO_4 ; (b) αSiO_2 .

L'évolution de la fraction αHfSiO_4 au cours du temps d'oxydation est comparable pour les systèmes à faible teneur en ajouts (SCHO25-NR et SCHO20HB5-NR) et légèrement inférieure pour le système à plus forte teneur en ajouts (SCHO50-NR). Contrairement aux systèmes Si-HfO₂, aucun temps de latence n'est observé initialement. Ceci résulte de l'augmentation de la température d'essai (+ 100°C) et de l'accélération de la cinétique de formation de la couche d'oxyde, qui permettent la formation d'une quantité significative de silicate d'hafnium dès le premier temps d'oxydation ($\alpha\text{HfSiO}_4 \approx 0,2$ après 10 heures pour les trois systèmes). Une évolution parabolique de la fraction αHfSiO_4 étant attendue du fait de la limitation de la formation de HfSiO₄ par la diffusion à l'état solide des ions Si⁴⁺ [Deijkers et al., 2020a]. Les constantes paraboliques de formation du silicate d'hafnium (en fraction²/h) des différents systèmes ont été déterminées en Tableau A3.2. Elles sont du même ordre de grandeur ($\approx 10^{-2}$) pour les différents systèmes. Du fait d'une augmentation de la cinétique de formation de la couche d'oxyde et de l'augmentation de la température d'essai par rapport aux systèmes Si-HfO₂ analysés au chapitre précédent, il existe un facteur 3,1 entre la constante parabolique de formation du silicate d'hafnium du système SHO25-NR du chapitre précédent et celle du système SCHO20HB5-NR et un facteur 1,3 entre celle du système SHO50-NR et celle du système SCHO50-NR.

Ces analyses sont cohérentes avec les observations en coupe des couches d'oxyde : la transformation de l'oxyde d'hafnium en silicate d'hafnium est avancée après 122 heures dans les 10 premiers microns de la couche d'oxyde. La majeure partie des particules HfO₂ sont transformées en HfSiO₄ ($\alpha\text{HfSiO}_4 \geq 0,89$).

Système	Identifiant	Constantes paraboliques (fraction ² /h)	R ²
SiC – 25 % mol HfO ₂	SCHO25-NR	$k_p = 1,0 \pm 0,2 \times 10^{-2}$	0,88
SiC – 20 % mol HfO ₂ – 5 % mol HfB ₂	SCHO20HB5-NR		0,89
SiC – 50 % mol HfO ₂	SCHO50-NR	$k_p = 8 \pm 1 \times 10^{-3}$	0,94

Tableau A3.2 : Constantes paraboliques de l'évolution de la fraction αHfSiO_4 (déterminée à partir des données DRX) des couches d'oxyde des systèmes non revêtus SiC-HfO₂-(HfB₂) au cours d'une oxydation en présence de vapeur d'eau (1400°C, 50 kPa d'air/50 kPa d'eau, $v_{\text{gaz}} = 35 \text{ cm/s}$ en zone chaude).

L'évolution du paramètre αSiO_2 est décroissante au cours du temps d'oxydation. La silice est en effet consommée par la formation de silicate d'hafnium ou éliminée par volatilisation en présence de vapeur d'eau. Cette diminution est plus marquée pour le système SCHO50-NR du fait d'une teneur initiale en silice plus faible et d'une volatilisation en profondeur du matériau facilitée par la présence de pores. Les fractions αSiO_2 supérieures du système SCHO20HB5-NR par rapport aux deux autres systèmes sont en accord avec les observations en coupe des couches d'oxyde. L'étendue de la zone appauvrie en silice est plus faible dans le cas des systèmes SCHO20HB5-NR. La quantité de silice peut être potentiellement sous-estimée dans ce système en raison de la présence de silice cristallisée uniquement dans les premiers microns de la couche d'oxyde.

Cette analyse évalue la cinétique de formation du silicate d'hafnium en surface de la couche d'oxyde. Elle ne permet pas de prédire cette cinétique sur l'ensemble de la couche d'oxyde. La formation de silicate d'hafnium est ici principalement observée en surface de la TGO. Les valeurs des fractions αHfSiO_4 (respectivement αSiO_2) seraient inférieures (respectivement supérieures) si elles étaient calculées sur l'ensemble de la couche d'oxyde. Une analyse, comme précédemment, de l'évolution des fractions αHfSiO_4 et αSiO_2 sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde n'a néanmoins pas pu être menée en raison de l'épaisseur importante des couches d'oxyde. Un grandissement important et une bonne résolution sont nécessaires pour différencier l'oxyde d'hafnium et le silicate d'hafnium, ce qui entraîne des temps d'acquisition importants.

Références bibliographiques

[Ainger, 1966] AINGER, F. W., 1966. The formation and devitrification of oxides on silicon. In : *Journal of Materials Science*. 1 février 1966. Vol. 1, n° 1, p. 1-13. DOI 10.1007/BF00549716.

[Al Nasiri et al., 2016] AL NASIRI, N., PATRA, N., HORLAIT, D., JAYASEELAN, D. D. et LEE, W. E., 2016. Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2016. Vol. 99, n° 2, p. 589-596. DOI 10.1111/jace.13982.

[Al Nasiri et al., 2017] AL NASIRI, N., PATRA, N., JAYASEELAN, D. D. et LEE, W. E., 2017. Water vapour corrosion of rare earth monosilicates for environmental barrier coating application. In : *Ceramics International*. 1 juillet 2017. Vol. 43, n° 10, p. 7393-7400. DOI 10.1016/j.ceramint.2017.02.123.

[Anton et al., 2020] ANTON, R., LEISNER, V., WATERMEYER, P., ENGSTLER, M. et SCHULZ, U., 2020. Hafnia-doped silicon bond coats manufactured by PVD for SiC/SiC CMCs. In : *Acta Materialia*. 15 janvier 2020. Vol. 183, p. 471-483. DOI 10.1016/j.actamat.2019.10.050.

[Arnal, 2017] ARNAL, S., 2017. *Influence de la microstructure sur la tenue à la corrosion des barrières environnementales (EBC) et évaluation de nouvelles EBCs*. These de doctorat. S.I. : Bordeaux.

[Barger et al., 1993] BARGERON, C. B., BENSON, R. C., NEWMAN, R. W., JETTE, A. N. et PHILLIPS, T. E., 1993. Oxidation mechanisms of hafnium carbide and hafnium diboride in the temperature range 1400 to 2100°C. In : *Johns Hopkins APL Technical Digest; (United States)*. 1 mars 1993. Vol. 14:1.

[Barth, 1962] BARTH, T. F. W., 1962. *Theoretical petrology: a textbook on the origin and the evolution of rocks*. 2ème édition. New York : John Wiley & Sons.

[Bernache-Assollant et al., 2005] BERNACHE-ASSOLLANT, D. et BONNET, J-P., 2005. *Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide*. Techniques de l'Ingénieur. Paris : s.n. Réf. : AF6621.

[Besmann et al., 2006] BESMANN, T. M., KULKARNI, N. S. et SPEAR, K. E., 2006. Thermochemical Analysis and Modeling of the Al₂O₃-Cr₂O₃, Cr₂O₃-SiO₂, and Al₂O₃-Cr₂O₃-SiO₂ Systems Relevant to Refractories. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89, n° 2, p. 638-644. DOI 10.1111/j.1551-2916.2005.00719.x.

[Bhatt et al., 2008] BHATT, R. T., CHOI, S. R., COSGRIFF, L. M., FOX, D. S. et LEE, K. N., 2008. Impact resistance of environmental barrier coated SiC/SiC composites. In : *Materials Science and Engineering: A*. 15 mars 2008. Vol. 476, n° 1, p. 8-19. DOI 10.1016/j.msea.2007.04.067.

[Bocanegra-Bernal et al., 2002] BOCANEGRA-BERNAL, M. H. et DE LA TORRE, S. D., 2002. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. In : *Journal of Materials Science*. 1 décembre 2002. Vol. 37, n° 23, p. 4947-4971. DOI 10.1023/A:1021099308957.

[Buerger, 1954] BUERGER, M. J., 1954. The stuffed derivatives of the silica structures. In : *American Mineralogist*. 1 août 1954. Vol. 39, n° 7-8, p. 600-614.

[Carpenter et al., 1998] CARPENTER, M. A., SALJE, E. K. H. et GRAEME-BARBER, A., 1998. Spontaneous strain as a determinant of thermodynamic properties for phase transitions in minerals. In : *European Journal of Mineralogy*. 1 août 1998. Vol. 10, n° 4, p. 621-691.

[Cerqueira et al., 1973] CERQUEIRA, F., FJELDLY, T. A. et CARDONA, M., 1973. Effect of Free Carriers on Zone-Center Vibrational Modes in Heavily Doped p-type Si. II. Optical Modes. In : *Physical Review B*. 15 novembre 1973. Vol. 8, n° 10, p. 4734-4745. DOI 10.1103/PhysRevB.8.4734.

- [**Cerdeira et al., 1974**] CERDEIRA, F., FJELDLY, T. A. et CARDONA, M., 1974. Raman study of the interaction between localized vibrations and electronic excitations in boron-doped silicon. In : *Physical Review B*. 15 mai 1974. Vol. 9, n° 10, p. 4344-4350. DOI 10.1103/PhysRevB.9.4344.
- [**Chen et al., 2014**] CHEN, H. M., CHEN, J. M., WANG, S., LI, W. T., MENG, F. G., CHEN, Wen Jie, LI, Liang et YAO, Shi Jie, 2014. Thermodynamic Assessment of SiO₂-ZrO₂ Binary System. In : *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 628, p. 73-78. DOI 10.4028/www.scientific.net/AMM.628.73.
- [**Cherniak, 2008**] CHERNIAK, D. J., 2008. Si diffusion in zircon. In : *Physics and Chemistry of Minerals*. 1 mai 2008. Vol. 35, n° 4, p. 179-187. DOI 10.1007/s00269-007-0210-6.
- [**Cinibulk et al., 1992**] CINIBULK, M. K., THOMAS, G. et JOHNSON, S. M., 1992. Oxidation Behavior of Rare-Earth Disilicate–Silicon Nitride Ceramics. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1992. Vol. 75, n° 8, p. 2044-2049. DOI 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04463.x.
- [**Courcot, 2009**] COURCOT, E., 2009. *Protection des composites à matrice céramique (CMC) contre la corrosion à haute température dans les moteurs aéronautiques*. These de doctorat. S.l. : Bordeaux 1.
- [**Deal, Grove, 1965**] DEAL, B. E. et GROVE, A. S., 1965. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. In : *Journal of Applied Physics*. 1 décembre 1965. Vol. 36, n° 12, p. 3770-3778. DOI 10.1063/1.1713945.
- [**Deal, Sklar, 1965**] DEAL, B. E. et SKLAR, M., 1965. Thermal Oxidation of Heavily Doped Silicon. In : *Journal of The Electrochemical Society*. 1 avril 1965. Vol. 112, n° 4, p. 430. DOI 10.1149/1.2423562.
- [**Deijkers et al., 2020a**] DEIJKERS, J. A. et WADLEY, H. N. G., 2020a. Hafnium silicate formation during oxidation of a permeable silicon + HfO₂ powder composite system. In : *Acta Materialia*. 1 décembre 2020. Vol. 201, p. 448-461. DOI 10.1016/j.actamat.2020.10.019.
- [**Deijkers et al., 2020b**] DEIJKERS, J. A. et WADLEY, H. N. G., 2020b. Hafnium silicate formation during the reaction of β-cristobalite SiO₂ and monoclinic HfO₂ particles. In : *Journal of the American Ceramic Society*. mai 2020. Vol. 103, n° 9, p. 5400-5410. DOI 10.1111/jace.17274.
- [**Dolan et al., 2008**] DOLAN, M. D., HARLAN, B., WHITE, J. S., HALL, M., MISTURE, S. T., BANCHERI, S. C. et BEWLAY, B., 2008. Structures and anisotropic thermal expansion of the α, β, γ, and δ polymorphs of Y₂Si₂O₇. In : *Powder Diffraction*. mars 2008. Vol. 23, n° 1, p. 20-25. DOI 10.1154/1.2825308.
- [**Doremus, 1976**] DOREMUS, R. H., 1976. Oxidation of silicon by water and oxygen and diffusion in fused silica. In : *The Journal of Physical Chemistry*. 1 juillet 1976. Vol. 80, n° 16, p. 1773-1775. DOI 10.1021/j100557a006.
- [**Doremus, 2002**] DOREMUS, Robert H., 2002. Viscosity of silica. In : *Journal of Applied Physics*. 27 novembre 2002. Vol. 92, n° 12, p. 7619-7629. DOI 10.1063/1.1515132.
- [**Ehrt et al., 2009**] EHRT, D. et KEDING, R., 2009. Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts. In : *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2009. Vol. 50, n° 3, p. 165-171.
- [**Ekström et al., 1992**] EKSTRÖM, T. et NYGREN, M., 1992. SiAlON Ceramics. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1992. Vol. 75, n° 2, p. 259-276. DOI 10.1111/j.1151-2916.1992.tb08175.x.
- [**Engström et al., 1988**] ENGSTRÖM, I. et LÖNNBERG, B., 1988. Thermal expansion studies of the group IV-VII transition-metal disilicides. In : *Journal of Applied Physics*. 1 mai 1988. Vol. 63, n° 9, p. 4476-4484. DOI 10.1063/1.340168.

- [Fahrenholtz et al., 2012] FAHRENHOLTZ, W. G. et HILMAS, G. E., 2012. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics. In : *International Materials Reviews*. 1 janvier 2012. Vol. 57, n° 1, p. 61-72. DOI 10.1179/1743280411Y.0000000012.
- [Fano, 1961] FANO, U., 1961. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. In : *Physical Review*. 15 décembre 1961. Vol. 124, n° 6, p. 1866-1878. DOI 10.1103/PhysRev.124.1866.
- [Fauchais, 2013] FAUCHAIS, P., 2013. *Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma*. Paris : Techniques de l'Ingénieur. Matériaux | Verres et céramiques.
- [Federer, 1990] FEDERER, J. I., 1990. Alumina base coatings for protection of SiC ceramics. In : *Journal of Materials Engineering*. 1 juin 1990. Vol. 12, n° 2, p. 141-149. DOI 10.1007/BF02834067.
- [Felsche, 1970] FELSCHE, J., 1970. Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type RE₂Si₂O₇. In : *Journal of the Less Common Metals*. 1 mai 1970. Vol. 21, n° 1, p. 1-14. DOI 10.1016/0022-5088(70)90159-1.
- [Felsche, 1973] FELSCHE, J., 1973. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. In : *Rare Earths*. Berlin, Heidelberg : Springer. 1973. p. 99-197. ISBN 978-3-540-38289-8.
- [Fernandez, 2019] FERNANDEZ, M., 2019. *Mécanismes d'endommagement pilotant la durée de vie d'une barrière environnementale (EBC)*. These de doctorat. S.I. : Bordeaux.
- [Fernández-Carrión et al., 2013] FERNÁNDEZ-CARRIÓN, A. J., ALLIX, M. et BECERRO, A. I., 2013. Thermal Expansion of Rare-Earth Pyrosilicates. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96, n° 7, p. 2298-2305. DOI 10.1111/jace.12388.
- [Flaherty et al., 2020] FLAHERTY, G. T. et HOLMES, A., 2020. Will flight shaming influence the future of air travel? In : *Journal of Travel Medicine*. 13 mars 2020. Vol. 27, n° 2. DOI 10.1093/jtm/taz088.
- [Fries et al., 1998] FRIES, S. et LUKAS, H.L., 1998. System B-Si. In : ANSARA, I., DINSDALE, A.T. et RAND, M. H., *COST 507. Thermochemical Database for Light Metal Alloys; Ansara, I., Dinsdale, A.T., Rand, M.H.*, Bruxelles, Belgique : Office for Official Publications of the European Communities. p. 126-128.
- [Garitte, 2007] GARITTE, E., 2007. *Etude de l'oxydation/corrosion des composites céramiques* These de doctorat. S.I. : Bordeaux 1.
- [Gokhale et al., 1987] GOKHALE, A. B. et ABBASCHIAN, G. J., 1987. The Cr-Si (Chromium-Silicon) system. In : *Journal of Phase Equilibria*. 1 octobre 1987. Vol. 8, n° 5, p. 474. DOI 10.1007/BF02893156.
- [Gokhale et al., 1989] GOKHALE, A. B. et ABBASCHIAN, G. J., 1989. The Hf-Si (hafnium-silicon) system. In : *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1 août 1989. Vol. 10, n° 4, p. 390-393. DOI 10.1007/BF02877595.
- [Golden et al., 2018] GOLDEN, R. A. et OPILA, E. J., 2018. High-temperature oxidation of yttrium silicides. In : *Journal of Materials Science*. 1 mars 2018. Vol. 53, n° 6, p. 3981-4000. DOI 10.1007/s10853-017-1823-x.
- [Graham et al., 2014] GRAHAM, W. R., HALL, C. A. et VERA MORALES, M., 2014. The potential of future aircraft technology for noise and pollutant emissions reduction. In : *Transport Policy*. 1 juillet 2014. Vol. 34, p. 36-51. DOI 10.1016/j.tranpol.2014.02.017.

- [Grant et al., 2010] GRANT, K. M., KRÄMER, S., SEWARD, G. G. E. et LEVI, C. G., 2010. Calcium–Magnesium Alumino-Silicate Interaction with Yttrium Monosilicate Environmental Barrier Coatings. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93, n° 10, p. 3504-3511. DOI 10.1111/j.1551-2916.2010.03916.x.
- [Grove et al., 1964] GROVE, A. S., LEISTIKO, O. et SAH, C. T., 1964. Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon. In : *Journal of Applied Physics*. 1 septembre 1964. Vol. 35, n° 9, p. 2695-2701. DOI 10.1063/1.1713825.
- [Guérineau et al., 2018] GUÉRINEAU, V. et JULIAN-JANKOWIAK, A., 2018. Oxidation mechanisms under water vapour conditions of ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC based materials up to 2400°C. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 février 2018. Vol. 38, n° 2, p. 421-432. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.015.
- [Guo et al., 2009] GUO, Z., YUAN, W., SUN, Y., CAI, Z. et QIAO, Z., 2009. Thermodynamic Assessment of the Si-Ta and Si-W Systems. In : *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 18 septembre 2009. Vol. 30, n° 5, p. 564. DOI 10.1007/s11669-009-9579-x.
- [Han et al., 2018] HAN, Jing, WANG, Yanfei, LIU, Rongjun et JIANG, Di, 2018. Study on water vapor corrosion resistance of rare earth monosilicates RE₂SiO₅ (RE = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Y, and Sc) from first-principles calculations. In : *Heliyon*. 17 octobre 2018. Vol. 4, n° 10. [Consulté le 24 mars 2020]. DOI 10.1016/j.heliyon.2018.e00857.
- [Hanaor et al., 2011] HANAOR, D. A. H. et SORRELL, C. C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. In : *Journal of Materials Science*. 1 février 2011. Vol. 46, n° 4, p. 855-874. DOI 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [Harder, 2020] HARDER, B. J., 2020. Oxidation performance of Si-HfO₂ environmental barrier coating bond coats deposited via plasma spray-physical vapor deposition. In : *Surface and Coatings Technology*. 25 février 2020. Vol. 384, p. 125311. DOI 10.1016/j.surfcoat.2019.125311.
- [Hinze et al., 1975] HINZE, J. W., TRIPP, W. C. et GRAHAM, H. C., 1975. The High-Temperature Oxidation Behavior of a HfB₂ + 20 v / o SiC Composite. In : *Journal of the Electrochemical Society*. 1 septembre 1975. Vol. 122, n° 9, p. 1249. DOI 10.1149/1.2134436.
- [Ho, 1982] HO, S.-M., 1982. On the structural chemistry of zirconium oxide. In : *Materials Science and Engineering*. 1 juin 1982. Vol. 54, n° 1, p. 23-29. DOI 10.1016/0025-5416(82)90026-X.
- [Hopkins et al., 1973] HOPKINS, R. H., DE KLERK, J., PIOTROWSKI, P., WALKER, M. S. et MATHUR, M. P., 1973. Thermal and elastic properties of silicate oxyapatite crystals. In : *Journal of Applied Physics*. 1 juin 1973. Vol. 44, n° 6, p. 2456-2458. DOI 10.1063/1.1662596.
- [Ibrahim et al., 1962] IBRAHIM, M. et BRIGHT, N. F. H., 1962. The Binary System Nb₂O₅— SiO₂. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1962. Vol. 45, n° 5, p. 221-222. DOI 10.1111/j.1551-2916.1962.tb11130.x.
- [Irene et al., 1977] IRENE, E. A. et GHEZ, R., 1977. Silicon Oxidation Studies: The Role of H₂O. In : *Journal of the Electrochemical Society*. 1 novembre 1977. Vol. 124, n° 11, p. 1757. DOI 10.1149/1.2133151.
- [Jack, 1986] JACK, K. H., 1986. Sialons: A Study in Materials Development. In : HAMPSHIRE, Stuart (éd.), *Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*. Dordrecht : Springer Netherlands. p. 1-30. ISBN 978-94-009-3423-8. DOI 10.1007/978-94-009-3423-8_1.

- [**Jacobson, 1993**] JACOBSON, N. S., 1993. Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76, n° 1, p. 3-28. DOI 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03684.x.
- [**Jorgensen et al., 1961**] JORGENSEN, P. J., WADSWORTH, M. E. et CUTLER, I. B., 1961. Effects of Water Vapor on Oxidation of Silicon Carbide. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1961. Vol. 44, n° 6, p. 258-261. DOI 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15374.x.
- [**Käll et al., 1990**] KÄLL, P.-O. et EKSTRÖM, T., 1990. Sialon ceramics made with mixtures of Y_2O_3 - Nd_2O_3 as sintering aids. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 janvier 1990. Vol. 6, n° 2, p. 119-127. DOI 10.1016/0955-2219(90)90045-H.
- [**Keneshea et al., 1971**] KENESHEA, F. J. et DOUGLASS, D. L., 1971. The diffusion of oxygen in Zirconia as a function of oxygen pressure. In : *Oxidation of Metals*. 1 janvier 1971. Vol. 3, n° 1, p. 1-14. DOI 10.1007/BF00604736.
- [**Kirby et al., 2020a**] KIRBY, G. H., NAGY, J. M., NGUYEN, J. T., BROSS, J. A., PILSNER, B. H. et FECKE, R. M., 2020a. Silicon Bond Coat with Amorphous Structure and Methods of Its Formation. US20200039886A1. 6 février 2020.
- [**Kirby et al., 2020b**] KIRBY, G. H., NAGY, J. M., NGUYEN, J. T., BROSS, J. A., PILSNER, B. H. et FECKE, R. M., 2020b. Silicon Bond Coat With Columnar Grains and Methods of its Formation. US20200039892A1. 6 février 2020.
- [**Kirillova et al., 2011**] KIRILLOVA, S. A., ALMJASHEV, V. I. et GUSAROV, V. V., 2011. Phase relationships in the SiO_2 - TiO_2 system. In : *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 18 septembre 2011. Vol. 56, n° 9, p. 1464. DOI 10.1134/S0036023611090117.
- [**Kitaoka, Matsudaira, Kawashima, et al., 2019**] KITAOKA, S., MATSUDAIRA, T., KAWASHIMA, N., YOKOE, D., KATO, T. et TAKATA, M., 2019. Structural Stabilization of Mullite Films Exposed to Oxygen Potential Gradients at High Temperatures. In : *Coatings*. octobre 2019. Vol. 9, n° 10, p. 630. DOI 10.3390/coatings9100630.
- [**Kitaoka, Matsudaira, Wada, et al., 2019**] KITAOKA, S., MATSUDAIRA, T., WADA, M., YOKOI, T., YAMAGUCHI, N., KAWASHIMA, N., OGAWA, T., YOKOE, D. et KATO, T., 2019. Mass transfer in multilayered EBCs consisting of Yb-silicates under oxygen potential gradients at high temperatures. In : *10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 10)*. S.l. 22–26 septembre 2019.
- [**Kiyono et al., 2003**] KIYONO, H., AKETO, T., WATANUKI, H. et SHIMADA, S., 2003. Dry and Wet Oxidation of Y- α -SiAlON Powder at 1000° - 1300°C. In : *Key Engineering Materials*. 2003. Vol. 237, p. 227-232. DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.237.227.
- [**Kiyono et al., 2010**] KIYONO, H., NORITAKE, Y. et SHIMADA, S., 2010. Improvement of high-temperature oxidation resistance to water vapor by alumina coating on beta-sialon ceramic. In : *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. 2010. Vol. 35, n° 3, p. 681-684. DOI 10.14723/tmrj.35.681.
- [**Kiyono et al., 2004**] KIYONO, H. et SHIMADA, S., 2004. Thermal Oxidation of Sintered Beta-Sialon ($z=3$) Ceramics in Atmospheres with Water Vapor. In : *Key Engineering Materials*. 2004. Vol. 264-268, p. 893-896. DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.893.
- [**Klemm et al., 2004**] KLEMM, H., FRITSCH, M. et SCHENK, B., 2004. Corrosion of ceramic materials in hot gas environment. In : *The 28th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites*. Cocoa Beach (Floride, Etats-Unis). 25–30 janvier 2004.

- [Klemm et al., 2020] KLEMM, H., SCHÖNFELD, K. et KUNZ, W., 2020. Delayed Formation of Thermally Grown Oxide in Environmental Barrier Coatings for Non-Oxide Ceramic Matrix Composites. In : *Coatings*. janvier 2020. Vol. 10, n° 1, p. 6. DOI 10.3390/coatings10010006.
- [Kurokawa et al., 2007] KUROKAWA, K. et YAMAUCHI, A., 2007. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides. In : *Solid State Phenomena*. 15 septembre 2007. Vol. 127, p. 227-232.
- [Lain, 1970] LAIN, E. M., 1970. *Phase Diagrams*. New York : Academic Press.
- [Lee, 2000a] LEE, K. N., 2000a. Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics. In : *Surface and Coatings Technology*. 1 novembre 2000. Vol. 133-134, p. 1-7. DOI 10.1016/S0257-8972(00)00889-6.
- [Lee, 2000b] LEE, K. N., 2000b. Key Durability Issues With Mullite-Based Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics. In : *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 15 mai 2000. Vol. 122, n° 4, p. 632-636. DOI 10.1115/1.1287584.
- [Lee, 2006] LEE, K. N., 2006. Protective coatings for gas turbines. In : *The Gas Turbine Handbook*. Morgantown, WV : National Energy Technology Laboratory, DOE. p. 419-437.
- [Lee, 2014] LEE, K. N., 2014. Environmental Barrier Coatings for SiCf/SiC. In : *Ceramic Matrix Composites*. S.l. : John Wiley & Sons, Ltd. p. 430-451. ISBN 978-1-118-83299-8.
- [Lee, 2019] LEE, K. N., 2019. Yb₂Si₂O₇ Environmental barrier coatings with reduced bond coat oxidation rates via chemical modifications for long life. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102, n° 3, p. 1507-1521. DOI 10.1111/jace.15978.
- [Lee, Eldridge, et al., 2005] LEE, K. N., ELDRIDGE, J. I. et ROBINSON, R. C., 2005. Residual Stresses and Their Effects on the Durability of Environmental Barrier Coatings for SiC Ceramics. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88, n° 12, p. 3483-3488. DOI 10.1111/j.1551-2916.2005.00640.x.
- [Lee, Fox, et al., 2005] LEE, K. N., FOX, D. S. et BANSAL, N. P., 2005. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 janvier 2005. Vol. 25, n° 10, p. 1705-1715. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.013.
- [Lee et al., 2003] LEE, K. N., FOX, D. S., ELDRIDGE, J. I., ZHU, D., ROBINSON, R. C., BANSAL, N. P. et MILLER, R. A., 2003. Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86, n° 8, p. 1299-1306. DOI 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03466.x.
- [Lee et al., 1996a] LEE, K. N. et MILLER, R. A., 1996a. Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si₃N₄ ceramics. In : *Surface and Coatings Technology*. 1 décembre 1996. Vol. 86-87, p. 142-148. DOI 10.1016/S0257-8972(96)03074-5.
- [Lee et al., 1996b] LEE, K. N. et MILLER, R. A., 1996b. Oxidation Behavior of Mullite-Coated SiC and SiC/SiC Composites under Thermal Cycling between Room Temperature and 1200°-1400°C. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79, n° 3, p. 620-626. DOI 10.1111/j.1151-2916.1996.tb07920.x.
- [Lee, Miller, Jacobson, 1995] LEE, K. N., MILLER, R. A. et JACOBSON, N. S., 1995. New Generation of Plasma-Sprayed Mullite Coatings on Silicon Carbide. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78, n° 3, p. 705-710. DOI 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08236.x.

- [Lee, Miller, Jacobson, et al., 1995] LEE, K. N., MILLER, R. A., JACOBSON, N. S. et OPILA, E. J., 1995. Environmental Durability of Mullite Coating/SiC and Mullite-YSZ Coating/SiC Systems. In : *Proceedings of the 19th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. S.l. : John Wiley & Sons, Ltd. p. 1037-1044. ISBN 978-0-470-31478-4.
- [Lespade et al., 2007] LESPADE, P., RICHEL, N. et GOURSAT, P., 2007. Oxidation resistance of HfB₂-SiC composites for protection of carbon-based materials. In : *Acta Astronautica*. 1 mai 2007. Vol. 60, n° 10, p. 858-864. DOI 10.1016/j.actaastro.2006.11.007.
- [Levin et al., 1998] LEVIN, I. et BRANDON, D., 1998. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. Vol. 81, n° 8, p. 1995-2012. DOI 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.
- [Lewis et al., 1980] LEWIS, M. H. et BARNARD, P., 1980. Oxidation mechanisms in Si-Al-O-N ceramics. In : *Journal of Materials Science*. 1 février 1980. Vol. 15, n° 2, p. 443-448. DOI 10.1007/PL00020079.
- [Li et al., 1994] LI, P., CHEN, I.-W. et PENNER-HAHN, J. E., 1994. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1994. Vol. 77, n° 1, p. 118-128. DOI 10.1111/j.1151-2916.1994.tb06964.x.
- [Li et al., 2004] LI, X. Z., CHEN, X. L., JIAN, J. K., WU, L., XU, Y. P. et CAO, Y. G., 2004. Phase relations in the Y₂O₃-BaO-B₂O₃ system. In : *Journal of Alloys and Compounds*. 25 février 2004. Vol. 365, n° 1, p. 277-280. DOI 10.1016/S0925-8388(03)00654-6.
- [Li et al., 1986] LI, Z. et BRADT, R. C., 1986. Thermal Expansion of the Hexagonal (6H) Polytype of Silicon Carbide. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1986. Vol. 69, n° 12, p. 863-866. DOI 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07385.x.
- [Ligenza et al., 1960] LIGENZA, J. R. et SPITZER, W. G., 1960. The mechanisms for silicon oxidation in steam and oxygen. In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1 juillet 1960. Vol. 14, p. 131-136. DOI 10.1016/0022-3697(60)90219-5.
- [Liu et al., 2013] LIU, B., WANG, J., LI, F., SUN, L., WANG, J. et ZHOU, Y., 2013. Investigation of Native Point Defects and Nonstoichiometry Mechanisms of Two Yttrium Silicates by First-Principles Calculations. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96, n° 10, p. 3304-3311. DOI 10.1111/jace.12474.
- [Liu et al., 2012] LIU, B., WANG, J., LI, F., WANG, J. et ZHOU, Y., 2012. Mechanisms of Mono-Vacancy and Oxygen Permeability in Y₂SiO₅ Orthosilicate Studied by First-Principles Calculations. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95, n° 3, p. 1093-1099. DOI 10.1111/j.1551-2916.2011.05046.x.
- [Lu, Cao, et al., 2018] LU, Y., CAO, Y. et ZHAO, X., 2018. Optimal rare-earth disilicates as top coat in multilayer environmental barrier coatings. In : *Journal of Alloys and Compounds*. 15 novembre 2018. Vol. 769, p. 1026-1033. DOI 10.1016/j.jallcom.2018.08.084.
- [Lu, Wang, 2018] LU, Y. et WANG, Y., 2018. Formation and growth of silica layer beneath environmental barrier coatings under water-vapor environment. In : *Journal of Alloys and Compounds*. 30 mars 2018. Vol. 739, p. 817-826. DOI 10.1016/j.jallcom.2017.12.297.
- [Madeyski et al., 1968] MADEYSKI, A. et SMELTZER, W. W., 1968. Oxygen diffusion in monoclinic zirconia. In : *Materials Research Bulletin*. 1 avril 1968. Vol. 3, n° 4, p. 369-375. DOI 10.1016/0025-5408(68)90008-1.

- [**Maeda et al., 1988**] MAEDA, M., NAKAMURA, K. et OHKUBO, T., 1988. Oxidation of silicon carbide in a wet atmosphere. In : *Journal of Materials Science*. 1 novembre 1988. Vol. 23, n° 11, p. 3933-3938. DOI 10.1007/BF01106816.
- [**Maier et al., 2005**] MAIER, N., NICKEL, K. G. et RIXECKER, G., 2005. Water vapor corrosion of rare earth disilicate ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) in flowing hot atmosphere containing $\text{Al}(\text{OH})_3$. In : *EUROMAT*. Prague (République Tchèque). 5–8 septembre 2005.
- [**Maier et al., 2007**] MAIER, N., NICKEL, K. G. et RIXECKER, G., 2007. High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates $(\text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in the presence of $\text{Al}(\text{OH})_3$ impurities. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 janvier 2007. Vol. 27, n° 7, p. 2705-2713. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.013.
- [**Mallik et al., 2011**] MALLIK, Manab, RAY, K. K. et MITRA, R., 2011. Oxidation behavior of hot pressed ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC composites. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 janvier 2011. Vol. 31, n° 1, p. 199-215. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.018.
- [**Mao et al., 2008**] MAO, H., SELLEBY, M. et FABRICHNAYA, O., 2008. Thermodynamic reassessment of the Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 system and its subsystems. In : *Calphad*. 1 juin 2008. Vol. 32, n° 2, p. 399-412. DOI 10.1016/j.calphad.2008.03.003.
- [**Massalski et al., 1990**] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H., SUBRAMANIAN, P. R. et KACPRZAK, L., 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2ème édition. Materials Park campus (Russell Township, Comté de Geauga, Ohio, Etats-Unis) : ASM International.
- [**Moldovan et al., 2004**] MOLDOVAN, M., WEYANT, C. M., JOHNSON, D. L. et FABER, K. T., 2004. Tantalum oxide coatings as candidate environmental barriers. In : *Journal of Thermal Spray Technology*. 1 mars 2004. Vol. 13, n° 1, p. 51-56. DOI 10.1007/s11666-004-0049-z.
- [**Monteverde et al., 2005**] MONTEVERDE, F. et BELLOSI, A., 2005. The resistance to oxidation of an HfB_2 -SiC composite. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 mai 2005. Vol. 25, n° 7, p. 1025-1031. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.009.
- [**More et al., 2002**] MORE, K. L., TORTORELLI, P. L., WALKER, L. R., KIMMEL, J. B., MIRIYALA, Narendernath, PRICE, J. R., EATON, H. E., SUN, E. Y. et LINSEY, G. D., 2002. Evaluating Environmental Barrier Coatings on Ceramic Matrix Composites After Engine and Laboratory Exposures. In : *ASME Turbo Expo 2002: Power for Land, Sea, and Air*. S.l. : American Society of Mechanical Engineers Digital Collection. 2002. p. 155-162.
- [**Murakami et al., 1993**] MURAKAMI, Y. et YAMAMOTO, H., 1993. Phase Equilibria and Properties of Glasses in the Al_2O_3 - Yb_2O_3 - SiO_2 System. In : *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1993. Vol. 101, n° 1178, p. 1101-1106. DOI 10.2109/jcersj.101.1101.
- [**Murray et al., 1984**] MURRAY, J. L. et MCALISTER, A. J., 1984. The Al-Si (Aluminum-Silicon) system. In : *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1 février 1984. Vol. 5, n° 1, p. 74. DOI 10.1007/BF02868729.
- [**Nakamura et al., 2018**] NAKAMURA, T., TAMURA, T., KITAOKA, S. et KAWASHIMA, N., 2018. Environmental barrier coating. US10011724B2. 3 juillet 2018.
- [**Naslain, 1999**] NASLAIN, R., 1999. Matériaux pour les avions : de plus en plus de composites structuraux et thermostructuraux. In : *L'actualité chimique*. novembre 1999. n° 229, p. 72-75.
- [**Naslain, 1998**] NASLAIN, R. R., 1998. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. In : *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1 janvier 1998. Vol. 29, n° 9, p. 1145-1155. DOI 10.1016/S1359-835X(97)00128-0.

- [Neuville et al., 2013] NEUVILLE, D. R., CORMIER, L., CAURANT, D. et MONTAGNE, L., 2013. *Du verre au cristal - Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. Paris : EDP Sciences.
- [Nguyen et al., 2003] NGUYEN, Q. N., OPILA, E. J. et ROBINSON, R. C., 2003. Oxidation of Ultra-High Temperature Ceramics in Water Vapor. In : *Electrochemical Society Meeting*. Paris, France. 27 avril–2 mai 2003.
- [Nguyen et al., 2004] NGUYEN, Q. N., OPILA, E. J. et ROBINSON, R. C., 2004. Oxidation of Ultrahigh Temperature Ceramics in Water Vapor. In : *Journal of the Electrochemical Society*. 27 septembre 2004. Vol. 151, n° 10, p. B558. DOI 10.1149/1.1786929.
- [Nordberg et al., 1998] NORDBERG, L.-O., NYGREN, M., KÄLL, P.-O. et SHEN, Z., 1998. Stability and Oxidation Properties of RE- α -Sialon Ceramics (RE = Y, Nd, Sm, Yb). In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. Vol. 81, n° 6, p. 1461-1470. DOI 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02504.x.
- [Nylander, 2018] NYLANDER, A., 2018. *Fabrication and characterisation of carbon nanotube array thermal interface materials*. Thèse pour le diplôme de licencié (licenciata). Göteborg (Suède) : Chalmers.
- [Oerlikon Metco, 2016] OERLIKON METCO, 2016. BRO-0005.6 : *An introduction to Thermal Spray*. Brochure. Pfäffikon (Suisse).
- [Okada et al., 1984] OKADA, Y. et TOKUMARU, Y., 1984. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. In : *Journal of Applied Physics*. 15 juillet 1984. Vol. 56, n° 2, p. 314-320. DOI 10.1063/1.333965.
- [Okamoto, 1990] OKAMOTO, H., 1990. The Si-Zr (Silicon-Zirconium) system. In : *Journal of Phase Equilibria*. 1 octobre 1990. Vol. 11, n° 5, p. 513-519. DOI 10.1007/BF02898272.
- [Okamoto, 2011a] OKAMOTO, H., 2011a. Mo-Si (Molybdenum-Silicon). In : *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 1 avril 2011. Vol. 32, n° 2, p. 176-176. DOI 10.1007/s11669-010-9843-0.
- [Okamoto, 2011b] OKAMOTO, H., 2011b. Si-Y (Silicon-Yttrium). In : *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 12 juillet 2011. Vol. 32, n° 5, p. 475. DOI 10.1007/s11669-011-9936-4.
- [Okita et al., 2018] OKITA, Yoji, MIZOKAMI, Yousuke et HASEGAWA, Jun, 2018. Experimental and Numerical Investigation of Environmental Barrier Coated Ceramic Matrix Composite Turbine Airfoil Erosion. In : *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 4 octobre 2018. Vol. 141, n° 031013. DOI 10.1115/1.4041385.
- [Olesinski et al., 1984] OLESINSKI, R. W. et ABBASCHIAN, G. J., 1984. The B-Si (Boron-Silicon) system. In : *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1 octobre 1984. Vol. 5, n° 5, p. 478-484. DOI 10.1007/BF02872900.
- [Opila, 1994] OPILA, E. J., 1994. Oxidation Kinetics of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1994. Vol. 77, n° 3, p. 730-736. DOI 10.1111/j.1151-2916.1994.tb05357.x.
- [Opila, 1995] OPILA, E. J., 1995. Influence of Alumina Reaction Tube Impurities on the Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Carbide. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78, n° 4, p. 1107-1110. DOI 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08449.x.
- [Opila, 1999] OPILA, E. J., 1999. Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. Vol. 82, n° 3, p. 625-636. DOI 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01810.x.

- [Opila, 2003] OPILA, E. J., 2003. Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86, n° 8, p. 1238-1248. DOI 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03459.x.
- [Opila et al., 1997] OPILA, E. J. et HANN, R. E., 1997. Paralineer Oxidation of CVD SiC in Water Vapor. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1997. Vol. 80, n° 1, p. 197-205. DOI 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02810.x.
- [Opila et al., 1998] OPILA, E. J., JACOBSON, N. S., HUMPHREY, D., TETSUO, Y. et ADA, K., 1998. The Oxidation of AlN in Dry and Wet Oxygen. In : *Electrochemical Society Proceedings Volumes*. 1998. Vol. 98, n° 9, p. 430-437.
- [Opila et al., 1999] OPILA, E. J., SMIALEK, J. L., ROBINSON, R. C., FOX, D. S. et JACOBSON, N. S., 1999. SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. Vol. 82, n° 7, p. 1826-1834. DOI 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02005.x.
- [Pabst et al., 2013] PABST, W. et GREGOROVÁ, E., 2013. Elastic properties of silica polymorphs - A review. In : *Journal Ceramics – Silikáty*. 2013. Vol. 57, n° 3, p. 167-184.
- [Patil et al., 1969] PATIL, R. N. et SUBBARAO, E. C., 1969. Axial thermal expansion of ZrO₂ and HfO₂ in the range room temperature to 1400°C. In : *Journal of Applied Crystallography*. 1969. Vol. 2, n° 6, p. 281-288. DOI 10.1107/S0021889869007217.
- [Peacor, 1973] PEACOR, D. B., 1973. High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion. In : *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1 décembre 1973. Vol. 138, n° JG, p. 274-298. DOI 10.1524/zkri.1973.138.jg.274.
- [Perrotta et al., 1989] PERROTTA, A. J., GRUBBS, D. K., MARTIN, E. S., DANDO, N. R., MCKINSTRY, H. A. et HUARG, C.-Y., 1989. Chemical Stabilization of β -Cristobalite. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. Vol. 72, n° 3, p. 441-447. DOI 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06150.x.
- [Persson et al., 1993] PERSSON, J., EKSTRÖM, T., KÄLL, P.-O. et NYGREN, M., 1993. Oxidation behaviour and mechanical properties of β - and mixed α - β -sialons sintered with additions of Y₂O₃ and Nd₂O₃. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 janvier 1993. Vol. 11, n° 4, p. 363-373. DOI 10.1016/0955-2219(93)90038-S.
- [Pilling et al., 1923] PILLING, N. B. et BEDWORTH, R. E., 1923. The oxidation of metals at high temperatures. In : *Journal of the Institute of Metals*. 1923. Vol. 29, p. 529-591.
- [Piriou, 2018] PIRIOU, C., 2018. *Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié*. These de doctorat. S.I. : Limoges.
- [Pliskin et al., 1964] PLISKIN, W. A. et GNALL, R. P., 1964. Evidence for Oxidation Growth at the Oxide-Silicon Interface from Controlled Etch Studies. In : *Journal of the Electrochemical Society*. 1 juillet 1964. Vol. 111, n° 7, p. 872. DOI 10.1149/1.2426271.
- [Poerschke et al., 2018] POERSCHKE, D. L., SHAW, J. H., VERMA, N., ZOK, F. W. et LEVI, C. G., 2018. Interaction of yttrium disilicate environmental barrier coatings with calcium-magnesium-iron alumino-silicate melts. In : *Acta Materialia*. 15 février 2018. Vol. 145, p. 451-461. DOI 10.1016/j.actamat.2017.12.004.

- [Price et al., 1992] PRICE, J. R., VAN ROODE, M. et STALA, C., 1992. Ceramic Oxide-Coated Silicon Carbide for High Temperature Corrosive Environments. In : *Key Engineering Materials*. 1992. Vol. 72-74, p. 71-84. DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.72-74.71.
- [Proner, 1999] PRONER, A., 1999. *Revêtements par projection thermique*. Techniques de l'Ingénieur. Paris : s.n. traité Matériaux métalliques, Réf. : M1645 V2.
- [Rakotovo et al., 2019] RAKOTOVAO, F., COUÉGNAT, G. et CHOLLON, G., 2019. Contraintes résiduelles dans les céramiques SiC-Si-(B). In : *Séminaire sur les Mesures autour des couplages oxydation haute température-mécanique*. Université de Technologie de Compiègne, Compiègne. 5 juin 2019.
- [Richards, Begley, et al., 2015] RICHARDS, B. T., BEGLEY, M. R. et WADLEY, H. N. G., 2015. Mechanisms of Ytterbium Monosilicate/Mullite/Silicon Coating Failure During Thermal Cycling in Water Vapor. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98, n° 12, p. 4066-4075. DOI 10.1111/jace.13792.
- [Richards, Zhu, et al., 2015] RICHARDS, B. T., ZHU, D., GHOSN, L. J. et WADLEY, H. N. G., 2015. Mechanical Properties of Air Plasma Sprayed Environmental Barrier Coating (EBC) Systems: Preliminary Assessments. In : *Developments in Strategic Ceramic Materials*. S.l. : John Wiley & Sons, Ltd. p. 219-237. ISBN 978-1-119-21174-7.
- [Richards et al., 2016] RICHARDS, B.T., YOUNG, K. A., DE FRANCQUEVILLE, F., SEHR, S., BEGLEY, M. R. et WADLEY, H. N. G., 2016. Response of ytterbium disilicate–silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor. In : *Acta Materialia*. 1 mars 2016. Vol. 106, p. 1-14. DOI 10.1016/j.actamat.2015.12.053.
- [Ricks et al., 2018] RICKS, T., ARNOLD, S. et HARDER, B., 2018. Coupled Thermo-mechanical Micromechanics Modeling of the Influence of Thermally Grown Oxide Layer in an Environmental Barrier Coating System. In : *33rd American Society for Composites Technical Conference*. Washington, Etats-Unis. 24–26 septembre 2018.
- [Robinson et al., 1999] ROBINSON, R. C. et SMIALEK, J. L., 1999. SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: I, Experimental Results and Empirical Model. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. Vol. 82, n° 7, p. 1817-1825. DOI 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02004.x.
- [Rodrigo et al., 1985] RODRIGO, P. D. D. et BOCH, P., 1985. High purity mullite ceramics by reaction sintering. In : *International Journal of High Technology Ceramics*. 1 janvier 1985. Vol. 1, n° 1, p. 3-30. DOI 10.1016/0267-3762(85)90022-0.
- [Rodríguez-Viejo et al., 1993] RODRÍGUEZ-VIEJO, J., SIBIEUDE, F., CLAVAGUERA-MORA, M. T. et MONTY, C., 1993. ¹⁸O diffusion through amorphous SiO₂ and cristobalite. In : *Applied Physics Letters*. 4 octobre 1993. Vol. 63, n° 14, p. 1906-1908. DOI 10.1063/1.110644.
- [Ruh et al., 1968] RUH, R., GARRETT, H. J., DOMAGALA, R. F. et TALLAN, N. M., 1968. The System Zirconia-Hafnia. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1968. Vol. 51, n° 1, p. 23-28. DOI 10.1111/j.1151-2916.1968.tb11822.x.
- [Saltzberg et al., 1992] SALTZBERG, M. A., BORS, S. L., BERGNA, H. et WINCHESTER, S. C., 1992. Synthesis of Chemically Stabilized Cristobalite. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1992. Vol. 75, n° 1, p. 89-95. DOI 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05447.x.

- [**Samsonov et al., 1977**] SAMSONOV, G. V. et KOVENSKAYA, B. A., 1977. II. The Nature of the Chemical Bond in Borides. In : MATKOVICH, V. I. (éd.), *Boron and Refractory Borides*. Berlin, Heidelberg : Springer. p. 19-30. ISBN 978-3-642-66620-9. DOI 10.1007/978-3-642-66620-9_3.
- [**Samsonov et al., 1974**] SAMSONOV, G. V., LAVRENKO, V. A. et GLEBOV, L. A., 1974. Oxidation of chromium disilicide in oxygen. In : *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1 janvier 1974. Vol. 13, n° 1, p. 36-38. DOI 10.1007/BF00790684.
- [**Schlesinger, 1994**] SCHLESINGER, M. E., 1994. The Si-Ta (silicon-tantalum) system. In : *Journal of Phase Equilibria*. 1 février 1994. Vol. 15, n° 1, p. 90-95. DOI 10.1007/BF02667688.
- [**Schlesinger et al., 1993**] SCHLESINGER, M. E., OKAMOTO, H., GOKHALE, A. B. et ABBASCHIAN, R., 1993. The Nb-Si (Niobium-Silicon) system. In : *Journal of Phase Equilibria*. 1 août 1993. Vol. 14, n° 4, p. 502-509. DOI 10.1007/BF02671971.
- [**Shafer et al., 1958**] SHAFER, M. W. et ROY, R., 1958. The Polymorphism of Nb₂O₅. In : *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1 décembre 1958. Vol. 110, n° 1-6, p. 241-248. DOI 10.1524/zkri.1958.110.16.241.
- [**Shan et al., 2015**] SHAN, Y., WANG, G., SUN, X., YI, J., GUAN, C., ZHANG, Z. et XU, J., 2015. Improvement of high-temperature oxidation resistance of Y- α -SiAlON with high nitrogen content by lowering Y/Si ratio. In : *Journal of Alloys and Compounds*. 5 juillet 2015. Vol. 636, p. 138-144. DOI 10.1016/j.jallcom.2015.02.169.
- [**Shen et al., 1997**] SHEN, Z. J., KÄLL, P. O. et NYGREN, M., 1997. Oxidation Behaviour of Yttrium and Rare-Earth Doped α -Sialon Ceramics at 1350°C. In : *Key Engineering Materials*. 1997. Vol. 132-136, p. 1576-1579. DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.132-136.1576.
- [**Shin et al., 2006**] SHIN, D., ARRÓYAVE, R. et LIU, Zi-Kui, 2006. Thermodynamic modeling of the Hf-Si-O system. In : *Calphad*. 1 décembre 2006. Vol. 30, n° 4, p. 375-386. DOI 10.1016/j.calphad.2006.08.006.
- [**Smith et al., 2011**] SMITH, M. F., HALL, A. C., FLEETWOOD, J. D. et MEYER, P., 2011. Very Low Pressure Plasma Spray—A Review of an Emerging Technology in the Thermal Spray Community. In : *Coatings*. décembre 2011. Vol. 1, n° 2, p. 117-132. DOI 10.3390/coatings1020117.
- [**Subbarao et al., 1990**] SUBBARAO, E. C., AGRAWAL, D. K., MCKINSTY, H. A., SALLESE, C. W. et ROY, R., 1990. Thermal Expansion of Compounds of Zircon Structure. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. Vol. 73, n° 5, p. 1246-1252. DOI 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05187.x.
- [**Sullivan, 2019**] SULLIVAN, R. M., 2019. Reformulation of oxide growth equations for oxidation of silicon bond coat in environmental barrier coating systems. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 décembre 2019. Vol. 39, n° 16, p. 5403-5409. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.057.
- [**Summers et al., 2018**] SUMMERS, W. D., POERSCHKE, D. L., PARK, D., SHAW, J. H., ZOK, F. W. et LEVI, C. G., 2018. Roles of composition and temperature in silicate deposit-induced recession of yttrium disilicate. In : *Acta Materialia*. 1 novembre 2018. Vol. 160, p. 34-46. DOI 10.1016/j.actamat.2018.08.043.
- [**Sun et al., 2008**] SUN, Z., ZHOU, Y., WANG, J. et LI, M., 2008. Thermal Properties and Thermal Shock Resistance of γ -Y₂Si₂O₇. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, n° 8, p. 2623-2629. DOI 10.1111/j.1551-2916.2008.02470.x.

[**Tedmon, 1966**] TEDMON, C. S., 1966. The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys. In : *Journal of the Electrochemical Society*. 1 août 1966. Vol. 113, n° 8, p. 766. DOI 10.1149/1.2424115.

[**Thomas et al., 1994**] THOMAS, E. S., THOMPSON, J. G., WITHERS, R. L., STERNS, M., XIAO, Y. et KIRKPATRICK, R. J., 1994. Further Investigation of the Stabilization of β -Cristobalite. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 1994. Vol. 77, n° 1, p. 49-56. DOI 10.1111/j.1151-2916.1994.tb06956.x.

[**Tsunoura et al., 2018**] TSUNOURA, T., OKUBO, Y., YOSHIDA, K., YANO, T., AOKI, T. et OGASAWARA, T., 2018. Oxidation behavior of monolithic HfSi₂ and SiC fiber-reinforced composites fabricated by melt infiltration using Si–8.5 at%Hf alloy at 800–1200°C in dry air. In : . 2018. Vol. 126, n° 1, p. 27-33.

[**Turcer et al., 2018**] TURCER, L. R., KRAUSE, A. R., GARCES, H. F., ZHANG, L. et PADTURE, N. P., 2018. Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcium-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part II, β -Yb₂Si₂O₇ and β -Sc₂Si₂O₇. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 septembre 2018. Vol. 38, n° 11, p. 3914-3924. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.010.

[**Ueno et al., 2004**] UENO, S., JAYASEELAN, D. D. et OHJI, T., 2004. Development of Oxide-Based EBC for Silicon Nitride. In : *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2004. Vol. 1, n° 4, p. 362-373. DOI 10.1111/j.1744-7402.2004.tb00187.x.

[**Ueno et al., 2008**] UENO, S., OHJI, T. et LIN, H.-T., 2008. Recession behavior of Yb₂Si₂O₇ phase under high speed steam jet at high temperatures. In : *Corrosion Science*. 1 janvier 2008. Vol. 50, n° 1, p. 178-182. DOI 10.1016/j.corsci.2007.06.014.

[**Vassen et al., 2019**] VASSEN, R., BAKAN, E., GATZEN, C., KIM, S., MACK, D. E. et GUILLON, O., 2019. Environmental Barrier Coatings Made by Different Thermal Spray Technologies. In : *Coatings*. décembre 2019. Vol. 9, n° 12, p. 784. DOI 10.3390/coatings9120784.

[**Vassen et al., 2001**] VASSEN, R., KERKHOFF, G. et STÖVER, D., 2001. Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings. In : *Materials Science and Engineering: A*. 15 mai 2001. Vol. 303, n° 1, p. 100-109. DOI 10.1016/S0921-5093(00)01853-0.

[**Veytizou et al., 2001**] VEYTIZOU, C., QUINSON, J. F., VALFORT, O. et THOMAS, G., 2001. Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: kinetic study and modelling. In : *Solid State Ionics*. 28 février 2001. Vol. 139, n° 3, p. 315-323. DOI 10.1016/S0167-2738(01)00676-2.

[**Vick et al., 1969**] VICK, G. L. et WHITTLE, K. M., 1969. Solid Solubility and Diffusion Coefficients of Boron in Silicon. In : *Journal of The Electrochemical Society*. 1 août 1969. Vol. 116, n° 8, p. 1142. DOI 10.1149/1.2412239.

[**Von Niessen et al., 2011**] VON NIESSEN, K. et GINDRAT, M., 2011. Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase. In : *Journal of Thermal Spray Technology*. 1 juin 2011. Vol. 20, n° 4, p. 736-743. DOI 10.1007/s11666-011-9654-9.

[**Wan et al., 2018**] WAN, Julin et LIPKIN, Don Mark, 2018. Articles with enhanced temperature capability. US9969655B2. 15 mai 2018.

[**Wang et al., 2017**] WANG, H., CHEN, Y., BAI, Z., ZHAO, B., LIU, L. et WU, L., 2017. Phase relations in the Ta₂O₅-WO₃-SiO₂ system. In : *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1 avril 2017. Vol. 64, p. 47-51. DOI 10.1016/j.ijrmhm.2017.01.004.

- [Wang et al., 1992] WANG, J., LI, H. P. et STEVENS, R., 1992. Hafnia and hafnia-toughened ceramics. In : *Journal of Materials Science*. 1 octobre 1992. Vol. 27, n° 20, p. 5397-5430. DOI 10.1007/BF00541601.
- [Wang et al., 2018] WANG, P., LI, H., SUN, J., YUAN, R., ZHANG, L., ZHANG, Y. et LI, T., 2018. The effect of HfB₂ content on the oxidation and thermal shock resistance of SiC coating. In : *Surface and Coatings Technology*. 15 avril 2018. Vol. 339, p. 124-131. DOI 10.1016/j.surfcoat.2018.02.029.
- [Wang et al., 2009] WANG, Y. et LIU, J., 2009. First-principles investigation on the corrosion resistance of rare earth disilicates in water vapor. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 août 2009. Vol. 29, n° 11, p. 2163-2167. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.02.005.
- [Warlimont, 2005] WARLIMONT, H., 2005. Ceramics. In : MARTIENSSEN, W. et WARLIMONT, H. (éd.), *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Berlin, Heidelberg : Springer. Springer Handbooks. p. 431-476. ISBN 978-3-540-30437-1. DOI 10.1007/3-540-30437-1_6.
- [Weyant et al., 2005] WEYANT, C. M., FABER, K. T., ALMER, J. D. et GUIHEEN, J. V., 2005. Residual Stress and Microstructural Evolution in Tantalum Oxide Coatings on Silicon Nitride. In : *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88, n° 8, p. 2169-2176. DOI 10.1111/j.1551-2916.2005.00396.x.
- [Wiesner et al., 2015] WIESNER, V. L. et BANSAL, N. P., 2015. Mechanical and thermal properties of calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) glass. In : *Journal of the European Ceramic Society*. 1 septembre 2015. Vol. 35, n° 10, p. 2907-2914. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.032.
- [Wiesner et al., 2020] WIESNER, V., STOKES, J., BANSAL, N., KOWALSKI, B., PRESBY, M., GOOD, B., KULIS, M. et HARDER, B., 2020. Advancing Development of Environmental Barrier Coatings Resistant to Attack by Molten Calcium-Magnesium- Aluminosilicate (CMAS). In : *ICACC 2020*. Daytona Beach (Floride, Etats-Unis). 26–31 janvier 2020.
- [Wilson, 1972] WILSON, P. R., 1972. The diffusion of boron in the Si-SiO₂ system. In : *Solid-State Electronics*. 1 septembre 1972. Vol. 15, n° 9, p. 961-970. DOI 10.1016/0038-1101(72)90137-2.
- [Xu et al., 2017] XU, Yue, HU, Xunxun, XU, Fangfang et LI, Kunwei, 2017. Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective. In : *Ceramics International*. 1 juin 2017. Vol. 43, n° 8, p. 5847-5855. DOI 10.1016/j.ceramint.2017.01.153.
- [Yu et al., 2004] YU, J., DU, H., SHUBA, R. et CHEN, I.-W., 2004. Dopant-dependent oxidation behavior of α -SiAlON ceramics. In : *Journal of Materials Science*. 1 août 2004. Vol. 39, n° 15, p. 4855-4860. DOI 10.1023/B:JMSC.0000035325.94289.b8.
- [Zachariasen, 1932] ZACHARIASEN, W. H., 1932. The atomic arrangement in glass. In : *Journal of the American Chemical Society*. 1 octobre 1932. Vol. 54, n° 10, p. 3841-3851. DOI 10.1021/ja01349a006.
- [Zaitsev et al., 2001] ZAITSEV, A. I. et KODENTSOV, A. A., 2001. Thermodynamic properties and phase equilibria in the Si-B system. In : *Journal of Phase Equilibria*. 1 avril 2001. Vol. 22, n° 2, p. 126. DOI 10.1361/105497101770338987.
- [Zhang et al., 2011] ZHANG, D., 2011. 1 - Thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). In : XU, H. et GUO, H. (éd.), *Thermal Barrier Coatings*. S.l. : Woodhead Publishing. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. p. 3-24. ISBN 978-1-84569-658-0.

[Zhu, 2014] ZHU, D., 2014. Development and Performance Evaluations of HfO₂-Si and Rare Earth-Si Based Environmental Barrier Bond Coat Systems for SiC/SiC Ceramic Matrix Composites. In : *41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*. San Diego (Californie, Etats-Unis). 28 avril–2 mai 2014.

[Zhu, 2016a] ZHU, D., 2016a. Advanced Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Ceramic Matrix Composite Turbine Components. In : *Engineered Ceramics*. S.l. : John Wiley & Sons, Ltd. p. 187-202. ISBN 978-1-119-10043-0.

[Zhu, 2016b] ZHU, D., 2016b. Development and Property Evaluation of Selected HfO₂-Silicon and Rare Earth-Silicon Based Bond Coats and Environmental Barrier Coating Systems for SiC/SiC Ceramic Matrix Composites. In : *9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-9)*. Toronto (Canada). 26 juin–1 juillet 2016.

[Zhu, 2018] ZHU, D., 2018. Réf. NASA/TM-2018-219884 : *Aerospace Ceramic Materials: Thermal, Environmental Barrier Coatings and SiC/SiC Ceramic Matrix Composites for Turbine Engine Applications*. Rapport Technique. Cleveland (Ohio, Etats-Unis). NASA Glenn Research Center.

[Zhu, Farmer, et al., 2017] ZHU, D., FARMER, S., MCCUE, T. R., HARDER, B. J. et HURST, J. B., 2017. Environmental Stability and Oxidation Behavior of HfO₂-Si and YbGd(O) Based Environmental Barrier Coating Systems for SiC/SiC Ceramic Matrix Composites. In : *41st International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2017)*. Daytona Beach (Floride, Etats-Unis). 22–27 janvier 2017.

[Zhu, Harder, et al., 2017] ZHU, D., HARDER, B. J., HURST, J. B., GOOD, B., COSTA, G., BHATT, R. T. et FOX, D. S., 2017. Development of Advanced Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Ceramic Matrix Composites: Path toward 2700°F Temperature Capability and Beyond. In : *41st Annual Conference on Composites, Materials, and Structures*. Cocoa Beach (Floride, Etats-Unis). 23–27 janvier 2017.

[Zhu et al. 2018] ZHU, D., HARDER, B. J., LEE, K. N., PULEO, B. J., HURST, J. B., COSTA, G. et WIESNER, V. L., 2018. Performance and Durability of Advanced Environmental Barrier Coating Systems. In : *42nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2018)*. Daytona Beach (Floride, Etats-Unis). 21–27 janvier 2018.

Résumé :

Des revêtements appelés barrières environnementales sont en cours de développement afin de protéger les Composites à Matrice Céramique (SiC/SiC) utilisés pour les pièces situées dans les parties chaudes des futures générations de turboréacteurs. Le mécanisme de ruine le plus observé pour ce type de revêtement est une délamination suite à leur oxydation en présence de vapeur d'eau. En service, la vapeur d'eau diffuse à travers le revêtement en silicate de terre rare et forme par réaction avec la sous-couche en silicium une couche de silice, appelée TGO (Thermally Grown Oxide). Au cours du refroidissement, la silice, cristallisée sous forme de cristobalite, subit une transformation de phase de la structure β à α qui s'accompagne d'une contraction volumique de 4 – 5 %. Cette variation volumique provoque l'apparition de microfissures au sein de la couche d'oxyde et mène à une délamination du revêtement après cyclage thermique.

L'objectif de cette thèse est d'identifier de nouvelles compositions de sous-couche permettant d'améliorer la durée de vie des barrières environnementales. Plusieurs compositions ont été sélectionnées afin d'étudier leur capacité à empêcher la cristallisation de la silice ou à la stabiliser au sein d'un silicate. Des échantillons non revêtus (sous-couche seule) ou revêtus (système tricouche : disilicate yttrium/sous-couche/disilicate d'yttrium) ont été élaborés par frittage flash (Spark Plasma Sintering). Ces échantillons ont été soumis à des tests d'oxydation de quelques centaines d'heures à la température ciblée (1300°C ou 1400°C) sous une atmosphère présentant une teneur en vapeur d'eau contrôlée (50 kPa H₂O/50 kPa air) et sous de faibles vitesses de gaz (\approx 30 – 35 cm/s en zone chaude). Les cinétiques d'oxydation, la structure de la couche d'oxyde, la compatibilité thermochimique et la formation de fissures au sein de la TGO et à l'interface (TGO/disilicate d'yttrium et sous-couche/TGO) ont été comparées au système silicium de référence.

Mots clés : barrière environnementale, oxydation, sous-couche.

Abstract :

Advanced environmental barrier coatings (EBC) are being developed to protect SiC/SiC ceramic matrix composites (CMC) used in hot-section components of next-generation gas turbine engines. One of the most reported failure modes of such protections is spallation due to oxidation by water vapor. During operation, water vapor diffuses through the rare earth silicate top coat and reacts with the silicon bond coat to form a silica layer known as TGO (Thermally Grown Oxide). During cooling, the phase transformation of silica from β -cristobalite to α -cristobalite leads to a 4 – 5 % volume contraction. As a result, microfractures appear in the TGO and delamination of the coating occurs upon cycling.

This work aims to identify new bond coat compositions to enhance EBC lifetime. Several compositions were selected to prevent crystallization of silica or to stabilize it by the formation of a silicate. Uncoated (bond coat only) and coated samples (tri-layer system: yttrium disilicate/bond coat/yttrium disilicate) were elaborated by Spark Plasma Sintering. These samples were exposed to a wet atmosphere (50 kPa air and 50 kPa H₂O, 1300 or 1400°C, low gas velocity in the hot zone 30 – 35 cm/s) for hundreds of hours. Oxidation rates, structure of the TGO, thermochemical compatibility and crack formation in the TGO and at the interface (TGO/yttrium disilicate and bond coat/TGO) are compared with the silicon bond coat reference system.

Keywords : environmental barrier coating, oxidation, bond coat.

Unité de recherche :

Laboratoire des Composites Thermostructuraux, UMR 5801, 3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac