



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

U.F.R. : S. T.M.P.

Ecole Doctorale : EMMA

Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux.

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri POINCARÉ, Nancy I
En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux
par
Ferhath ZAMOUM

NOUVEAUX MATERIAUX A BASE DE NIOBIUM ET DE MOLYBDENE POUR TURBINES AERONAUTIQUES : - relations de phases et oxydation - élaboration de nouveaux revêtements

Soutenue à huit clos le jeudi 24 avril 2008 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Rapporteurs :

Sébastien CHEVALIER Professeur, Université de Dijon
Gilles BONNET Professeur, Université de La Rochelle

Examineurs :

Panos TSAKIROPOULOS Professeur, Université de Sheffield
Jean-Marc FIORANI Maître de conférence, Université Henri Poincaré - Nancy 1
Stefan DRAWIN Ingénieur, ONERA
Michel VILASI Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy 1

Invités :

Clotilde BOULANGER Professeur, Université de Metz
Renaud PODOR Ingénieur de recherche CNRS, UHP Nancy 1

SOMMAIRE GENERAL

PARTIE I :	
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE II :	
INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	8
PARTIE III :	
MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	25
PARTIE IV :	
CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES Nb-Cr-Si ET Nb-Ru-Al	41
PARTIE V :	
OXYDATION DES ALLIAGES DE METAUX REFRACTAIRES DE MOLYBDENE OU DE NIOBIUM	85
PARTIE VI :	
OPTIMISATION DES MATERIAUX SUBSTRATS-RETEMENTS	153
PARTIE VII :	
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	203
ANNEXE 1 :	
A REVIEW OF OXIDATION BEHAVIOUR OF NIOBIUM AND MOLYBDENUM AND THEIR ALLOYS	213
ANNEXE 2 :	
OXYDATION DE L'ALLIAGE Mo(Nb)SiB REVEU PAR SIBOR [®]	255
ANNEXE 3 :	
DEPOT DE RETEMENTS ALUMINIUM-RUTHENIUM SUR NIOBIUM ET ALLIAGES COMPOSITES A BASE DE NIOBIUM	261

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans les pages suivantes a été réalisé à l'Université Henri Poincaré Nancy 1, au sein du groupe « Thermodynamique et Corrosion » du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral dirigé par Monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Michel VILASI pour la direction de cette thèse. Son écoute, ses conseils et son soutien décisif en fin de thèse ont rendu possible la présentation de ce travail. Mes remerciements vont également à Messieurs Renaud PODOR, Ingénieur de Recherche CNRS, et Jean Marc FIORANI, Maître de conférences, pour leur participation active à cette étude, qui s'est avérée nécessaire à l'élaboration de ce travail.

Ma gratitude s'adresse aussi à Monsieur Panos TSAKIROPOULOS, Professeur à l'Université de Sheffield, qui a accepté d'être le président de ce jury. Je tiens à le remercier pour sa sympathie et pour les discussions enrichissantes qui ont eu lieu lors des réunions du projet européen ULTMAT, dans lequel s'inscrit cette thèse.

Je suis reconnaissant envers Monsieur Sébastien CHEVALIER, Professeur à l'Université de Bourgogne, et envers Monsieur Gilles BONNET, Professeur à l'Université de La Rochelle, de l'attention portée à ce travail en participant à ce jury en tant que rapporteur.

Je suis également très honoré de compter parmi les membres du jury Monsieur Stefan DRAWIN, Ingénieur de Recherche à l'ONERA et coordinateur du projet ULTMAT. Je tiens à le remercier pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de thèse et pour sa sympathie et ses encouragements lors de nos différentes rencontres. Je remercie aussi Madame Clotilde BOULANGER, Professeur à l'Université de Metz, pour avoir accepté notre invitation à prendre part au jury de thèse.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui ont participé à ce travail. Je remercie donc en particulier Johann RAVAUX, Sandrine MATHIEU, Lionel ARANDA, Jean-Paul EMERAUX, Alain KOHLER, Ghouti MEDJAHDI, Hilaire IHOU-MOUKO, Thibaut MARTIN, Adel MESBAH, Nicolas DAVID et Tewfik BENLAHARCHE.

Enfin, j'exprime mes sincères et amicaux remerciements à mes formidables collègues thésards du laboratoire, pour les excellentes relations humaines que nous avons entretenues : Tewfik BENLAHARCHE, Hichem KHEDIM, Ibra DIOP et Xavier BOURGOIN.

PARTIE I :

INTRODUCTION GENERALE

De nombreuses applications civiles et militaires faisant intervenir des dispositifs de génération d'énergie tels que les turbines à gaz terrestre et aéronautique requièrent le développement de matériaux haute température innovants. Ceux-ci doivent bénéficier à la fois de bonnes propriétés mécaniques et d'une résistance à l'oxydation suffisante.

Les alliages actuellement utilisés, tels que les superalliages base nickel, ont une température de fonctionnement limitée à 1100°C, voire 1200°C environ. Or, des matériaux ayant une température de fusion supérieure à 2000°C permettraient d'atteindre des températures en service bien supérieures aux limites actuelles de 150 à 200°C, concrétisant ainsi l'espoir d'augmenter les rendements de fonctionnement.

Dans ce contexte, les alliages base niobium et molybdène ont été identifiés comme pouvant satisfaire à ce critère, mais alors que les propriétés mécaniques sont prometteuses, la résistance à l'oxydation reste un problème pour les deux types d'alliages. En effet, Nb_2O_5 , le principal produit d'oxydation du niobium, n'est pas protecteur tandis que MoO_3 est volatil au-delà de 700°C.

Concernant les alliages base niobium, les nombreuses tentatives de développement de matériaux à base d'aluminures de niobium n'ont jamais permis d'obtenir des matériaux répondant aux principales exigences [1,2,3]. Aussi, les efforts se sont-ils récemment tournés vers les alliages composites à base de siliciures de niobium [4,5]. Ceux-ci consistent typiquement en une solution solide métallique de niobium (à laquelle s'ajoutent des éléments d'alliage comme le titane notamment), une phase intermétallique Nb_5Si_3 et/ou Nb_3Si , et éventuellement une phase de Laves $NbCr_2$ qui contribue à améliorer d'autant plus les performances en oxydation. Ces nouveaux types d'alliages présentent une bien meilleure résistance à l'oxydation haute température que les alliages base niobium commerciaux antérieurs à 1998 [6]. L'optimisation de la composition de ces alliages fait toujours l'objet de nombreuses études, dans le but d'atteindre un bon compromis entre la stabilité en atmosphère oxydante et la résistance au fluage. En effet, beaucoup de ces alliages restent très sensibles au phénomène de « peste » aux températures intermédiaires (600°C-900°C), qui conduit à la ruine rapide du matériau.

Dans le cas des alliages et composés à base de molybdène, le disiliciure $MoSi_2$ est celui qui a reçu le plus d'attention en raison de son excellente résistance à l'oxydation jusqu'à 1700°C, liée à la formation d'une couche compacte et protectrice de silice SiO_2 . Néanmoins, la relative fragilité de $MoSi_2$, sa faible résistance au fluage au-dessus de 1200°C, et surtout son oxydation catastrophique ou « peste » entre 500°C et 900°C, ont conduit à envisager d'autres alliages à base de siliciures de molybdène. Afin d'obtenir le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques du molybdène (ténacité) et les bonnes propriétés chimiques du silicium et du bore, les compositions appartenant au système Mo-Si-

B et plus particulièrement au domaine triphasé $\{Mo - Mo_5SiB_2 (T2) - Mo_3Si\}$ sont actuellement privilégiées [7,8,9]. Cependant, comme dans le cas des alliages composites de niobium, la résistance intrinsèque de ce type d'alliage à l'oxydation haute température n'est pas suffisante pour pouvoir se passer de l'utilisation de revêtements protecteurs dans une éventuelle application industrielle.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre du projet européen ULTMAT (ULtra high Temperature MAterials for Turbines) qui vise à développer de nouveaux systèmes alliages composites (base Nb et Mo) / revêtements anticorrosion. Dans le consortium présenté au Tableau I-1 le laboratoire de Nancy assume la responsabilité du "workpackage 6" (WP6) dont l'objectif est de caractériser la résistance à l'oxydation haute température des nouveaux alliages aux propriétés mécaniques améliorées et de développer les revêtements antioxydation adaptés (Figure I-1).

Partenaires	Activité	Pays
Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, Coordinator	Centre de recherche aéronautique	F
Avio s.p.a	Fabricant de turbines	I
IRC in Materials, the University of Birmingham	Université	GB
Otto-von-Guericke Universität Magdeburg	Université	D
Plansee GmbH - Division High Performance Materials	Fabricant de matériaux réfractaires	A
Rolls-Royce plc	Fabricant de turbines	GB
Snecma Moteurs	Fabricant de turbines	F
Turboméca	Fabricant de turbines	F
Université Henri Poincaré Nancy I	Université	F
University of Sheffield	Université	GB
Walter Engines a.s.	Fabricant de turbines	CZ

Tableau I-1 : Partenaires du consortium ULTMAT (document interne ULTMAT)

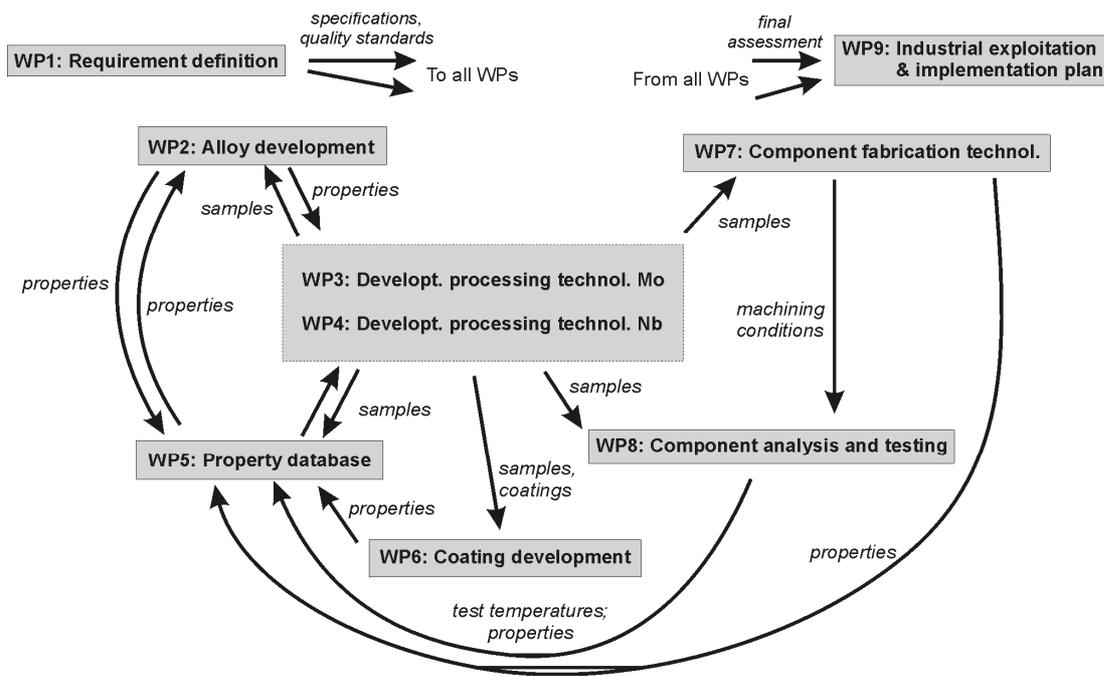


Figure I-1 : Schéma illustrant l'activité du consortium ULMAT et les interactions synergiques des partenaires

C'est dans ce contexte, et sous l'égide de la commission européenne, que cette étude s'inscrit. Elle s'articule autour de plusieurs axes principaux :

- caractérisation du comportement à l'oxydation de nouveaux alliages base niobium et molybdène développés dans le projet ULMAT, en tenant compte de l'effet des variations de composition et de microstructure, notamment pour les alliages composites base niobium ;
- étudier les relations de phases dans les principaux systèmes intervenant dans le développement de revêtements siliciures ou aluminures adaptés sur alliages de niobium, afin d'optimiser la compatibilité dans les matériaux «alliage composite-revêtement» ;
- élaborer de nouveaux revêtements résistants à l'oxydation haute température pour les deux familles d'alliages réfractaires.

Ainsi, l'exposé des travaux effectués se divise en cinq chapitres :

- Une revue bibliographique, qui resitue l'état d'avancement dans le développement des alliages composites à base de niobium et molybdène au regard de l'oxydation haute température.
- Une contribution à l'étude thermodynamique des systèmes Nb-Cr-Si et Nb-Ru-Al, intervenant respectivement dans le développement de revêtements de siliciures et d'aluminures pour le niobium et ses alliages.

- L'étude du comportement à l'oxydation des alliages de métaux réfractaires à base de niobium ou molybdène, notamment les différents alliages composites du projet ULTMAT ainsi que des phases constitutives de deux revêtements siliciures développés dans cette étude.
- L'optimisation des systèmes « alliage substrat – revêtement », où une discussion sur le procédé de co-dépôt sur niobium permet l'optimisation des revêtements siliciures pour les alliages composites.
- Des conclusions générales et quelques perspectives.

Références bibliographiques pour la partie I :

- ¹ Perkins, G.H. Meier, "The Oxidation Behavior and Protection of Niobium", *J. Met.* 42 (8), 17–21 (1990).
- ² Doychak, M.G. Hesbur, "Protective Al₂O₃ scale formation on NbAl₃-base alloys", *Oxid.Met.* 36, 113-141 (1991).
- ³ Steinmetz, Vilasi, Roques, "Oxydation et protection des alliages base niobium", *J.Physique III* (3), 487-498 (1993).
- ⁴ Bewlay, Jackson, Lipsitt, "The balance of mechanical and environmental properties of a multielement Nb–Nb silicide-based in situ composite", *Metall. Mater. Trans. A* 27A, 3801–3808 (1996).
- ⁵ Subramanian, Mendiratta, Dimiduk, Stucke, "Advanced intermetallic alloys—beyond gamma titanium aluminides", *Mater. Sci. Eng.A* 239–240, 1–13 (1997).
- ⁶ Bewlay, Jackson, Gigliotti, dans: "Intermetallic Compounds – Principles and Practice", vol.3, Eds R.L. Fleischer and J.H. Westbrook, J. Wiley (2001).
- ⁷ Akinc, Meyer, Kramer, Thom, Huebsch, Cook, "Boron-doped molybdenum silicides for structural applications," *Intermetallics* A261, 16-23 (1999).
- ⁸ Brady, Pint, Tortorelli, Wright, Hanrahan Jr., Chapter 6 in *Corrosion and Environmental Degradation of Materials*, M. Schütze (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999).
- ⁹ Ito A., Murakami B., Adachi A., Yamaguchi A., "Oxidation behavior of Mo–9Si–18B alloy pack-cemented in a Si-base pack mixture", *Intermetallics* 11, 763-772 (2003).

PARTIE II:

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

(Un exposé étendu est présenté en annexe 1)

SOMMAIRE

1	Introduction.....	10
2	Alliages base niobium.....	10
2.1	Oxydation du niobium et des alliages de première génération	11
2.2	Alliages siliciures nouvelle génération.....	17
3	Alliages base molybdène	19

1 Introduction

Les matériaux pour application haute température doivent posséder, entre autres propriétés, une excellente résistance à l'oxydation et une grande résistance au fluage [1].

Les alliages actuellement utilisés, tels que les superalliages base nickel, sont limités à des applications fonctionnant à des températures d'environ 1100°C. Ces matériaux tirent leur résistance mécanique intrinsèque du renforcement par les précipités de la phase γ' , qui ont tendance à se dissoudre à des températures supérieures à 1100°C. Cependant, de nombreuses applications requièrent des températures maximales de fonctionnement supérieures à cette dernière limite d'au moins 200°C. Aussi, les matériaux requis doivent avoir une température de fusion T_f supérieure à 2000°C pour qu'au pire la limite de $0,75.T_f$ soit à peine atteinte durant le service et qu'ils conservent une bonne résistance mécanique à cette haute température [2].

Les recherches d'alliages de structures pour des applications à 1300°C ou au-delà ont abouti à l'identification de deux classes d'alliages à base d'intermétalliques réfractaires : les alliages base niobium [3] et base molybdène [4]. Ces deux types d'alliages contiennent des phases intermétalliques conférant au matériau la résistance aux sollicitations mécaniques à haute température et une phase ductile permettant d'atteindre la ténacité à la rupture nécessaire. Toutefois, si les propriétés mécaniques sont prometteuses, la résistance à l'oxydation demeure un problème majeur pour les deux familles d'alliages. Dans ce chapitre, une brève présentation des avancées essentielles dans le développement de ces deux familles de matériaux est proposée. Elle est focalisée sur le comportement à l'oxydation alors qu'une revue étendue abordant les différents aspects de l'application haute température et des propriétés des matériaux est donnée en annexe 1.

2 Alliages base niobium

Parmi les alliages réfractaires, ceux de niobium restent considérés comme les plus prometteurs pour des applications dynamiques (disques, aubes de turbines), comme pour d'autres, statiques (boucliers thermiques, systèmes d'injection, boulonnerie). Ils présentent en effet plusieurs avantages par rapport à ceux de molybdène : une densité inférieure de 15 à 20 %, une température de transition ductile-fragile nettement plus basse et une plus grande facilité de transformation. Comparés à quelques alliages classiques, base nickel ou cobalt, ils leur opposent des valeurs de limites d'élasticité et de résistances à la rupture

supérieures à températures élevées [5]. De plus, l'apport de la métallurgie des poudres, grâce entre autres aux procédés de solidification rapide, de mécanosynthèse (mechanical alloying) et de densification (filage à chaud, pressage isostatique à chaud), permet d'améliorer les performances mécaniques de ces mêmes alliages, de pallier les difficultés de mise en forme d'autres, d'envisager aussi l'élaboration de nouveaux matériaux qui associeraient des métaux à points de fusion très différents. Par contre, ces alliages ont tous l'inconvénient d'une grande réactivité chimique. De la même façon que le métal pur, ils s'oxydent rapidement dès 500°C à 600°C. Malgré l'évidence qu'une amélioration de leurs propriétés chimiques paraît difficilement conciliable avec le maintien de leurs performances mécaniques, une recherche intensive a repris en 1986 pour la mise au point d'alliages de niobium résistants à l'oxydation [6], puis au milieu des années 90 pour mettre au point la nouvelle génération d'alliages siliciures composites [7,8]. Conscients de la difficulté de la tâche, les chercheurs ont également exploré le domaine des revêtements protecteurs pour niobium et alliages de niobium, en tentant d'améliorer les solutions mises au point il y a 30 ans ou en orientant leurs travaux dans des voies plus originales. Ce chapitre s'efforcera donc de présenter les principaux travaux menés sur ces sujets qui ont conduit à l'élaboration d'alliages ou de revêtements incontournables et qui ont déjà fait l'objet de larges analyses [9].

2.1 Oxydation du niobium et des alliages de première génération

Toutes les études consacrées aux réactions du niobium avec l'oxygène ont montré que la cinétique de ces réactions était particulièrement complexe, en raison notamment de la formation de plusieurs types d'oxydes suivant la température et de la dissolution simultanée de l'oxygène dans le métal [10]. Par ailleurs, la vitesse d'oxydation du niobium est trop importante quelle que soit la température. L'amélioration du caractère « protecteur » de l'oxyde Nb_2O_5 , dont la croissance n'est pas indépendante de la pression d'oxygène [11], réside donc dans l'utilisation de l'une ou plusieurs des solutions suivantes :

- addition dans la couche d'oxyde de cations plus petits dans le but de réduire le rapport de Pilling et Bedwoth (2,67 pour $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ à comparer à 1,28 pour le couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) ;
- addition de cations de plus basse valence afin d'augmenter la concentration de défauts et de ce fait la plasticité de l'oxyde ;
- stabilisation de NbO et NbO_2 pour abaisser les contraintes ;
- addition de cations de valence supérieure (W^{VI} , Mo^{VI} , Re^{VI}) qui réduiront l'épaisseur de la couche compacte de Nb_2O_5 dont la croissance obéirait à la loi de Wagner Hauffe.

Ainsi, la température et la pression d'oxydation sont deux paramètres déterminants vis-à-vis de la morphologie des couches d'oxyde. Un ensemble des données bibliographiques relatives au sujet est donné dans le Tableau II-1 tiré de [12].

références	Température (°C)	Pression (hPa)	morphologies
Rousselet [13]	400-750	100-900 O ₂	stratification <i>in situ</i> de la couche de plus en plus nette avec l'augmentation de la température. Strates de plus en plus épaisses avec l'augmentation de la température. Grains colonnaires.
	800 - 900		oxydation préférentielle aux arêtes entraînant la formation d'un diabol : 2 pyramides creuses accolées par leur sommet.
Kloppl [14]	600-1200	100-1000 O ₂	présence d'une couche noire à l'interface métal / oxyde composée de NbO et Nb ₂ O ₅ .
Chen [15]	900-1000	133-1000 O ₂	effet de bord prononcé. couche poreuse avec fissuration parallèle à l'interface dans la partie supérieure de Nb ₂ O ₅
	1100		Pas de fracturation
Kofstad [16]	500-1200	0,13-1000 O ₂	à forte pression, la couche est poreuse, épaisse et peu adhérente de couleur jaunâtre avec arrondissement des coins du métal initial. A faible pression, la couche est compacte, adhérente et bleue noire. desquamation de la couche au refroidissement laissant le métal avec une fine couche adhérente d'oxyde.
	500-650	1000	formation de plaquettes d'oxyde s'étendant dans le métal à partir de l'interface métal/ oxyde.
	700	0,13	grains colonnaires sur la surface du métal.
	800-1000	0,13-1000	courbure des arêtes aux fortes pressions. présence de fils d'oxyde à la surface de l'oxyde
	> 1000	1000	oxydation compacte
Cattela [10]	<610	100-1000 air/O ₂	aiguilles de NbO ₂ parallèles aux plans (100) de Nb, plus nombreuses aux arêtes.
	660		- à l'interface métal/oxyde présence d'une fine couche de NbO plus ou moins régulière sous forme de nodules isolés surmontés de nodules de NbO ₂ - une zone interne de Nb ₂ O ₅ compacte. - une zone externe de Nb ₂ O ₅ poreuse
	> 750		succession de couches identiques à celles de la température précédente. présence de cavités à l'interface métal/oxyde dans la couche de Nb ₂ O ₅
	> 850		succession de couches identiques à celles de la température précédente avec une interface métal/oxyde beaucoup plus irrégulière

références	Température (°C)	Pression (hPa)	morphologies
Inouye [17]	850-1200	$7,3 \cdot 10^{-5}$ $3,8 \cdot 10^{-3}$ O ₂	surface d'aspect métallique rugueux composée de nombreux petits nodules de NbO, au-dessus et au-dessous de la surface du métal, dont le nombre s'accroît avec l'augmentation de la pression et du temps d'exposition. Ces nodules sont recouverts d'un fin liseré noir de NbO ₂ et d'une couche épaisse de Nb ₂ O ₅ .
Kolski [18]	400	1000 O ₂	Zone externe de la couche caractérisée par un écaillage parsemé de zones contenant de l'oxyde en poudre. le métal sous-jacent présente une surface piquée. Désquamation violente de la couche au refroidissement.
	550		zone externe peu adhérente, pas de poudre
	650		couche cohérente sans porosités surface du métal sous-jacent régulière aux forts taux de conversion, l'échantillon adopte une forme en croix.
	650-850		couche relativement écaillée, ruptures aux arêtes, arrondissement des bords du métal.
	850-1075		arrondissement des bords du métal
	1075-1175		desquamation de la couche violente au refroidissement
Mc Kee [19]	400-600	1000 O ₂	couche jaune extrêmement poreuse et stratifiée présence de plaquettes de NbO dans le métal suite à une transformation de type martensitique Nb(O) → NbO. Desquamation de la couche au refroidissement.
Valot [20]	900	100 O ₂	oxydation en forme de diablo (identique [72]). arrondissement des bords du métal. stratification de la couche d'oxyde quand utilisation d'échantillons épais au départ. desquamation au refroidissement sauf quand diablo formé.
Inouye [21]	400	1000 air humide	Couche d'oxyde entièrement blanche
		1000 air sec	couche d'oxyde noire et adhérente surmontée d'une partie blanche.
	600		couche d'oxyde entièrement blanche et stratifiée. desquamation de la couche au refroidissement.
	800		couche d'oxyde noire avec arêtes blanches
	1200		couche d'oxyde blanche. Surface d'oxyde identique à la surface initiale du métal. Desquamation violente de la couche au refroidissement.

références	Température (°C)	Pression (hPa)	morphologies
Sheasbv [11]	720-825	1000 O ₂	oxydation importante aux arêtes. orientation colonnaire des grains. couche d'oxyde contenant des lignes de pores parallèles à l'interface métal/oxyde. transition d'un oxyde noir à l'interface métal/oxyde vers un oxyde blanc à l'interface oxyde/gaz.
Sheasby [22]	450-600	13-1000 O ₂	plaquettes de NbO ₂ à la surface du métal.
	600-750		couches de NbO et NbO ₂ sur la surface du métal excepté aux arêtes.
	450-750		croissance privilégiée de Nb ₂ O ₅ aux arêtes. Couches de Nb ₂ O ₅ stratifiées, strates formées à partir de NbO /NbO ₂ plus épaisses que celles formées à partir de NbO ₂ . orientation colonnaire des grains.
Roberson [23]	900	1 ^{-6,8} O ₂	couche externe d'oxyde contenant des lignes de pores parallèles à l'interface métal / oxyde.
Hurlen [24]	>800	13-1000 O ₂	fil d'oxyde au sommet de la couche d'oxyde pouvant aller jusqu'à 30 µm.
Cox [25]	450-550	13-1000 O ₂	desquamation violente de la couche externe au refroidissement
Stringer [26]	560	526 O ₂	plaquettes de NbO ₂ à la surface du métal et se prolongeant dans celui-ci. stratification de la couche d'oxyde sur les faces orientées du niobium (100) et non sur celles orientées (110). Fissuration radiale de l'oxyde croissant sur les faces orientées (110)
	600-750		stratification de la couche d'oxyde sur les faces orientées du niobium (100) et non sur celles orientées (110).
	800-925		alternance des couches compactes d'oxyde avec des couches poreuses.

Tableau II-1 : morphologies de la couche d'oxyde de niobium selon les conditions de température et de pression [12].

L'effet de l'ajout de quelques éléments métalliques au niobium montre que la réduction de la vitesse d'oxydation reste limitée dans les cas les plus favorables. La plupart des éléments d'alliage à des teneurs inférieures à 10 % réduisent l'oxydation, mais pour des teneurs supérieures, certains éléments comme le chrome et plus encore le vanadium accélèrent le processus. Les meilleures compositions ont été obtenues avec des alliages conduisant à la stabilisation d'une couche de NbO sous les oxydes NbO₂ et Nb₂O₅, dans le cas du système Nb-Al-V [27], ou à la formation d'oxydes mixtes, de structure rutile préférentiellement, par l'ajout de Ti [28], Ti+W [29], Al+M où M= Cr, Fe, Co, Ni [30]. Toutefois, le plus souvent, ce gain de résistance à l'oxydation se fait au détriment de la résistance mécanique.

Malgré ce bilan peu encourageant, la société Lockheed Missiles & Spaces a mis sur pied en 1986, en collaboration avec l'université de Pittsburgh, un important programme de recherche consacré à l'évaluation des possibilités de développer des couches protectrices d'alumine sur alliages de niobium [29]. Le projet était ambitieux quand on songe que dans le système binaire Nb-Al, l'aluminure NbAl₃ n'est protégé que temporairement par Al₂O₃ [31,32]. Même si l'addition de chrome et yttrium favorise la protection sur des durées plus longues, l'aluminure reste handicapé par son manque de ductilité, sa faible ténacité et sa difficulté de mise en œuvre [33,34]. Pour tenter d'abaisser la concentration critique d'aluminium

nécessaire à la formation d'une couche compacte d'alumine, Perkins *et al.* [6,35] ont exploité le modèle de Wagner [36] sur l'oxydation sélective d'un élément dans un alliage :

$$N_{Al(crit.)} = \left[\frac{\pi}{3} g^* N_o \frac{D_o V_M}{D_{Al} V_{Ox}} \right]^{1/2}$$

où N_o = solubilité de l'oxygène dans l'alliage ; D_o , D_{Al} = diffusivité de l'oxygène et de l'aluminium dans l'alliage ; V_M et V_{Ox} = volumes molaires de l'alliage et de l'oxyde ; g^* = fraction volumique critique d'oxydes.

A des concentrations d'aluminium inférieures à $N_{Al(crit.)}$, il y a oxydation interne de l'aluminium et les trois paramètres qu'il est important de contrôler sont donc N_o , D_o et D_{Al} . N_o peut être réduit par addition d'éléments ayant un rapport électrons par atomes (e/a) plus élevé que Nb (Cr, Mo, W, Mn, Ru, Re) [37]. La diffusivité de l'oxygène sera abaissée en ajoutant des éléments tels Zr ou Hf, plus oxydables que Nb, ou d'autres possédant un rayon atomique plus petit comme Cr, V, Mn, tandis que Ti et V augmenteront la solubilité de Al dans une structure de type A_2 . C'est ainsi que les alliages de composition voisine de $NbTiAl_2$ et modifiés par 3 à 5 at% de Cr et V deviennent alumine formeurs au-dessus de 1350°C, N_{Al} pouvant même approcher 37 at%. A plus basse température, l'alliage de structure B2, ou A_2 ordonnée, se transforme en une structure fine mais biphasée composée de 2 aluminures $TiAl_3$ et Nb_2Al_3 [38], et perd son caractère alumine formeur. D'autre part, l'addition de 10 % de silicium à un alliage Nb-Ti-Al contenant 40 à 45% de Al le rend alumine formeur à 1100°C dans l'air, mais cette teneur élevée en Si fragilise l'alliage tout en abaissant de 40 à 50°C son point de fusion [39]. A la suite de ce travail, Perkins *et al.* furent amenés à conclure que la réalisation d'alliages de niobium ductiles et combinant à chaud de bonnes propriétés mécaniques avec une résistance à l'oxydation convenable restait problématique. Cependant certains alliages de type « $NbTiAl_2$ » pourraient être utilisés comme matrices de composites intermétalliques ou comme revêtements de substrats plus oxydables.

Il restait toutefois la possibilité de développer des alliages à dispersion d'oxydes, de carbures, de nitrures ou d'intermétalliques, en utilisant de préférence la voie de la métallurgie des poudres, pour une meilleure distribution de phases plus fines et une ductilité supérieure [5]. Nous donnerons en exemple la réalisation par « mechanical alloying » d'un matériau composite associant une matrice de l'alliage B-88 (Nb-28W-2Hf) à un mélange $NbAl_3/NbFe_2$ et dont la vitesse d'oxydation serait plus faible que celle d'un alliage coulé Nb-Fe-Al [40]. Ce résultat, diversement apprécié [5,39], est l'un de ceux qui ont conduit Loria [5] à proposer pour l'obtention de résistances mécaniques et chimiques élevées à chaud, l'introduction dans un composé, si possible alumine formeur, d'une seconde phase qui bloquerait le mouvement des dislocations [5]. Cette proposition précédait, voire était contemporaine, des

travaux de Perkins *et al.* mais elle restait intéressante à condition que la phase intermétallique en dispersion puisse assurer un transport rapide d'aluminium vers la surface. Une telle structure calquée sur celle des superalliages de type γ - γ' a été proposée en 1991 par Naka [41]. Elle peut être obtenue par la précipitation, dans une matrice base niobium A2, d'un intermétallique de type B2 ou L21. Comme parmi les quelques 300 binaires B2 recensés aucun ne contient du niobium, il convenait de rechercher la solution dans les systèmes ternaires ou plus complexes, qui combinent Nb et Al à un ou plusieurs autres éléments. Un deuxième impératif était la mise en équilibre de deux phases ayant des paramètres de maille aussi proches que possible ($a_{\text{Nb}}=3,30 \text{ \AA}$). Le troisième n'était pas minime si l'on considère qu'il fallait trouver des conditions telles que l'aluminure, pas trop fragile de préférence, précipite dans une matrice de niobium ductile.

L'application de ces idées à une famille d'alliages biphasés choisie dans les systèmes Nb-Al-Pd(Ru) avait conduit le Laboratoire de Chimie du Solide Minérale de Nancy à examiner plus attentivement les systèmes Nb-Pd-Al et Nb-Ru-Al. En effet, les caractéristiques intéressantes des composés issus de ces systèmes permettraient d'envisager :

- d'élaborer un alliage de structure A2/B2 à partir des aluminures de métaux précieux de type B2 ;
- de bénéficier de l'influence positive des métaux précieux sur l'oxydation de superalliages base nickel [42,43,44] ;
- de tirer profit de la ductilité de certains composés intermétalliques contenant des métaux précieux mise en évidence par les résultats de Fleisher [45].

Des structures biphasées ont pu être obtenues à partir des deux systèmes ternaires. Il reste que ces alliages sont fragiles (échelle 2 dans le « hammer test » [43]), mais intéressants du point de vue de leur résistance à l'oxydation. A titre d'exemple, la Figure II-1 permet de situer les performances d'un alliage NbRuAl, modifié par Mo et Cr, par rapport à quelques alliages de niobium. [46]

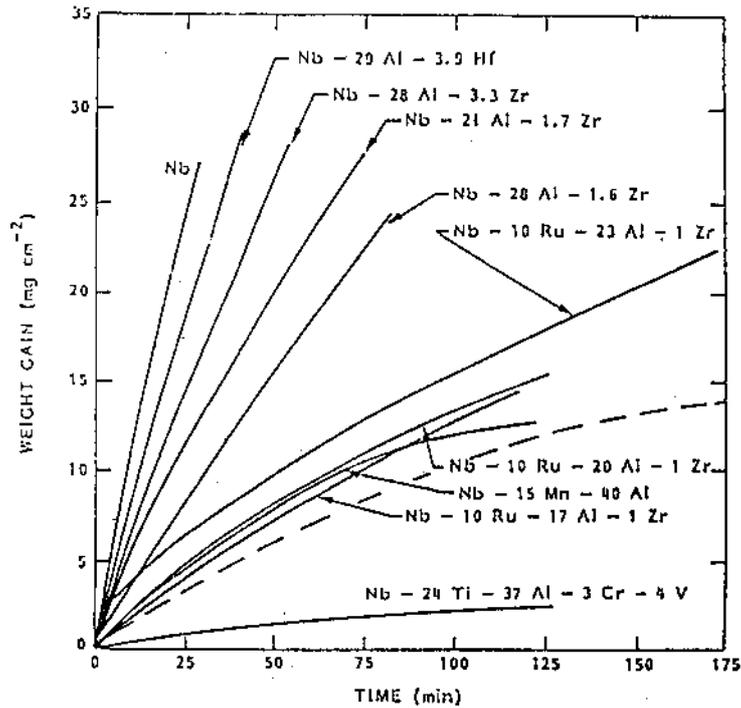


Figure II-1 : Oxydation à 1100°C d'alliages de Niobium. [46]

2.2 Alliages siliciures nouvelle génération

Les nombreuses études relatives au développement des alliages de structure à base de niobium ont montré que la formation de l'oxyde non protecteur Nb_2O_5 restait prédominante et que celle de Al_2O_3 compacte et couvrante était impossible, malgré les différentes optimisations réalisées [46,47,48,49]. Les seuls alliages capables de former Al_2O_3 couvrant ont un point de fusion trop bas et sont trop fragiles pour pouvoir être utilisés comme matériaux de structure [49,50]. Dès 1990, les travaux de General Electric (GE) [51] avaient permis d'identifier une série d'alliages Nb-Ti ayant une bien meilleure résistance à l'oxydation que les alliages commerciaux connus permettant d'espérer une augmentation potentielle de la température de fonctionnement de 200 à 400°C par rapport à ces derniers, tout en gardant la même sensibilité à la pénétration de l'oxygène. Leur résistance au fluage aux températures supérieures à 1100°C était cependant insuffisante. Les phases intermétalliques telles que les siliciures de métaux réfractaires ont été également considérées car elles peuvent satisfaire aux exigences des turbines aéronautiques grâce à des points de fusion élevés, des densités faibles et de bonnes résistances au fluage haute température. Toutefois, leur inconvénient est leur faible résistance à la rupture à basse température. Le concept de composites a alors vu le jour. Ceci a conduit au développement d'alliages constitués de niobium (ductiles et tenaces) et de siliciures réfractaires (durs mais

fragiles), avec pour but de trouver le meilleur compromis des différentes propriétés requises par l'application visée.

La famille d'alliages biphasés Nb-Nb₅Si₃ (Figure II-2) représente un exemple type [52,53]. De nombreuses études sur les relations entre le procédé d'élaboration, la microstructure et les propriétés de ces alliages ont montré qu'ils possèdent effectivement le compromis recherché : de très bonnes propriétés mécaniques telles qu'une bonne ténacité à basse température ainsi qu'une bonne résistance au fluage haute température (Figure II-2).

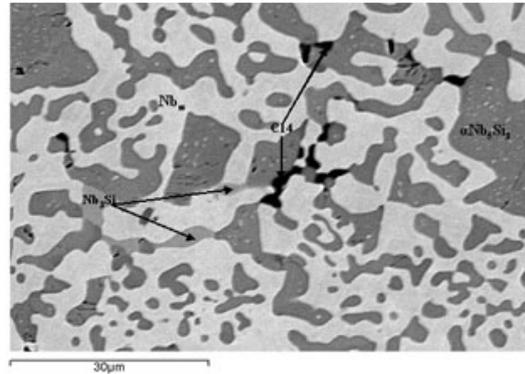


Figure II-2 : Microstructure type des alliages composites Nb-Si [53].

Mais l'obstacle principal à l'utilisation haute température des alliages Nb-Nb₅Si₃ est leur comportement catastrophique en oxydation. Celui-ci se caractérise par une perte rapide de métal (>225 µm/h à 1200°C), la desquamation des oxydes et la dégradation et destruction totale de l'échantillon [54]. L'oxygène diffuse très rapidement à travers la couche d'oxyde, se dissout dans la solution solide de niobium (Nbss) et entraîne un durcissement et une fragilisation considérables de la Nbss. Les études actuelles se concentrent sur des composites Nb-Ti-(Hf)-Si-Cr-Al qui consistent en une solution solide (Nb,Ti)ss et des phases siliciures Nb₅Si₃ avec parfois une phase de Laves C14 riche en Cr [55,56]. Cette dernière augmente la résistance à l'oxydation entre 1200 et 1300°C mais au détriment de la ténacité [57]. L'ajout de métaux de transition tels que Ti, Cr et Hf permet de contrôler la diffusion des interstitiels dans le niobium grâce à leur interaction plus forte avec l'oxygène et l'azote que le Nb, ou grâce à leur rayon atomique inférieur limitant ainsi la diffusivité de l'oxygène dans Nbss [58]. L'aluminium joue quant à lui un rôle important aux hautes températures d'oxydation [57]. En effet, des recherches ont montré que l'effet de la composition de l'alliage sur son comportement à l'oxydation dépend de la température considérée. Les principaux résultats ont été synthétisés par Zelenitsas *et al.* récemment [59]. Bewlay *et al.* ont rapporté que le silicium est l'élément le plus bénéfique pour réduire l'oxydation des alliages composites Nb-Nb₅Si₃, suivi de Cr et Ti [57]. Chan [60] a pour sa part révélé que la résistance à l'oxydation des alliages augmente avec la diminution de la fraction volumique de Nbss dans la microstructure. L'effet plus ou moins prononcé de

certains éléments d'addition tels que Mo, W, V, Ta, Zr, B et Ge a également été rapporté [57] [59].

Une autre particularité des alliages siliciures de type Nb–Nb₅Si₃ est leur sensibilité au phénomène de peste (Figure II-3) aux températures intermédiaires (<900°C) [61].

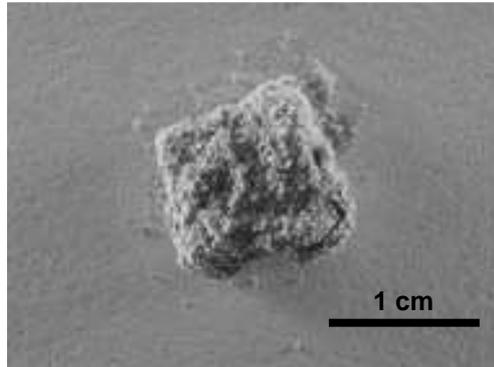


Figure II-3 : Alliage composite base niobium oxydé à 815°C (présente étude)

Il est à noter que l'oxydation par la peste de MoSi₂ a pu être contrôlée par le choix des éléments d'alliage [62] et de la microstructure [63]. Bewlay *et al.* ont rapporté que l'ajout d'étain était efficace dans ce rôle pour les siliciures de Nb [64] sans en donner les mécanismes d'action. Par ailleurs, il a été montré que l'ajout de Al et Hf réduisait la sensibilité à la peste, mais ce problème reste à ce jour non résolu, car certains de ces alliages subissent tout de même cette dégradation catastrophique [64,65].

En attendant la mise au point d'alliages à hautes caractéristiques mécaniques et possédant une bonne résistance intrinsèque à l'oxydation, l'utilisation de revêtements protecteurs est indispensable pour permettre une utilisation industrielle.

3 Alliages base molybdène

Dans le cas des alliages de molybdène, le disiliciure MoSi₂ est celui qui a reçu le plus d'attention en raison de son excellente résistance à l'oxydation jusqu'à 1700°C, due à la formation d'une couche compacte et protectrice de silice SiO₂. Néanmoins, la relative fragilité de MoSi₂, sa faible résistance au fluage au-dessus de 1200°C, et surtout son oxydation catastrophique ou « peste » entre 500°C et 900°C, ont conduit à envisager d'autres alliages à base de siliciures de molybdène. Mo₅Si₃ s'avère encore moins performant que MoSi₂ en raison de sa fissuration microscopique sous contraintes thermomécaniques, ainsi que de sa faible résistance à l'oxydation aux températures intermédiaires. Le système Mo-Si-B a donc récemment fait l'objet de nombreuses études [66]. En effet, l'ajout progressif de bore au composé Mo₅Si₃, jusqu'à la composition Mo₅SiB₂ (phase T2) diminue considérablement les pertes de masse dues à l'oxydation du molybdène en MoO₃ volatile, tout en évitant

l'apparition du phénomène de peste [67]. La Figure II-5 illustre l'amélioration de la résistance à l'oxydation apportée par le bore sur des alliages Mo_5Si_3 . La raison de cette protection accrue est due à la formation d'un verre borosilicaté ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) moins visqueux que la silice qui peut donc combler les fissures qui se forment durant les cycles thermiques. Ainsi, le maintien du caractère protecteur de l'oxyde superficiel est assuré et la volatilisation de MoO_3 empêchée.

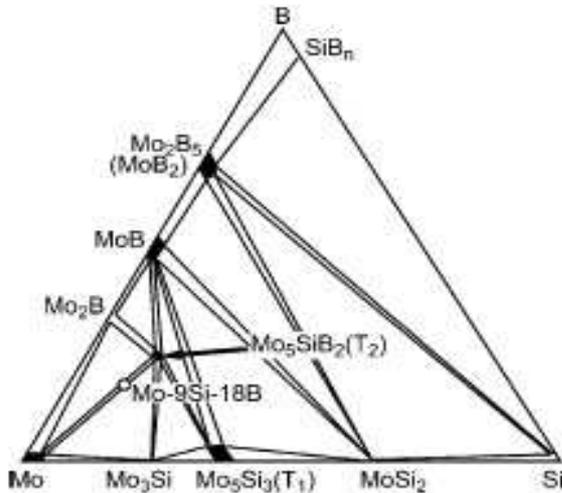


Figure II-4 : Schéma du diagramme Mo-Si-B [68]

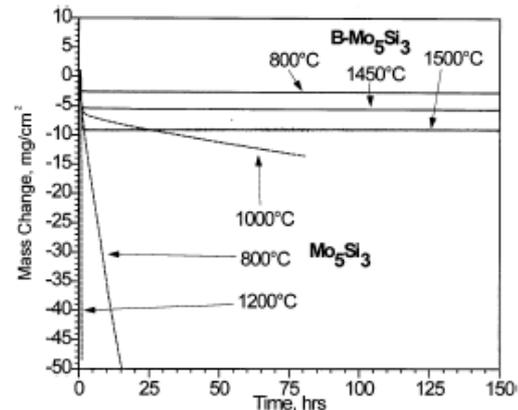


Figure II-5 : Oxydation isotherme d'alliages Mo_5Si_3 avec ou sans bore [69]

Toutefois, en raison des problèmes de fragilité des alliages Mo_5Si_3 , l'attention des chercheurs s'est récemment portée sur le domaine triphasé riche en molybdène {Mo – Mo_5SiB_2 (T2) – Mo_3Si } du diagramme ternaire Mo-Si-B, produisant des alliages contenant la solution solide Mo. La présence de la phase métallique et de sa ténacité aide à améliorer le comportement mécanique global de l'alliage multiconstitué. Ainsi, selon certains auteurs [70,71], dans ce type d'alliages composites, la solution solide de molybdène apporte la ténacité (supérieure à celle de MoSi_2), tandis que les deux siliciures T2 et Mo_3Si apportent la résistance à l'oxydation (Figure II-6).

Parthasarathy *et al.* ont proposé un mécanisme possible d'oxydation des alliages de ce type (Mo-11Si-11B) [71]. Leur conclusion est que le silicium et le bore ralentissent l'oxydation par formation d'une couche borosilicatée complètement couvrante. Cependant, cette protection n'est surtout efficace qu'entre 500 et 600°C. Aux plus hautes températures, MoO_3 est très volatile et la viscosité du verre borosilicate n'empêche pas sa vaporisation, rendant ainsi la couche inefficace. Au dessus de 650°C et jusque 750 °C, le molybdène du substrat est perdu (sous forme de MoO_3) de manière continue malgré la formation de l'oxyde couvrant. Au-delà de 750°C, B_2O_3 commence à se volatiliser également, réduisant le taux de bore dans la couche qui devient plus visqueuse. Cela entraîne une diffusion ralentie au travers de l'oxyde,

malgré l'augmentation de la température. Pour des températures supérieures à 1100°C, le taux de bore est suffisamment faible pour permettre une bonne protection, même si la perte de Mo par oxydation persiste jusque 1300°C. Ces auteurs [71] concluent que le caractère protecteur de l'oxyde est fortement dépendant du taux de bore.

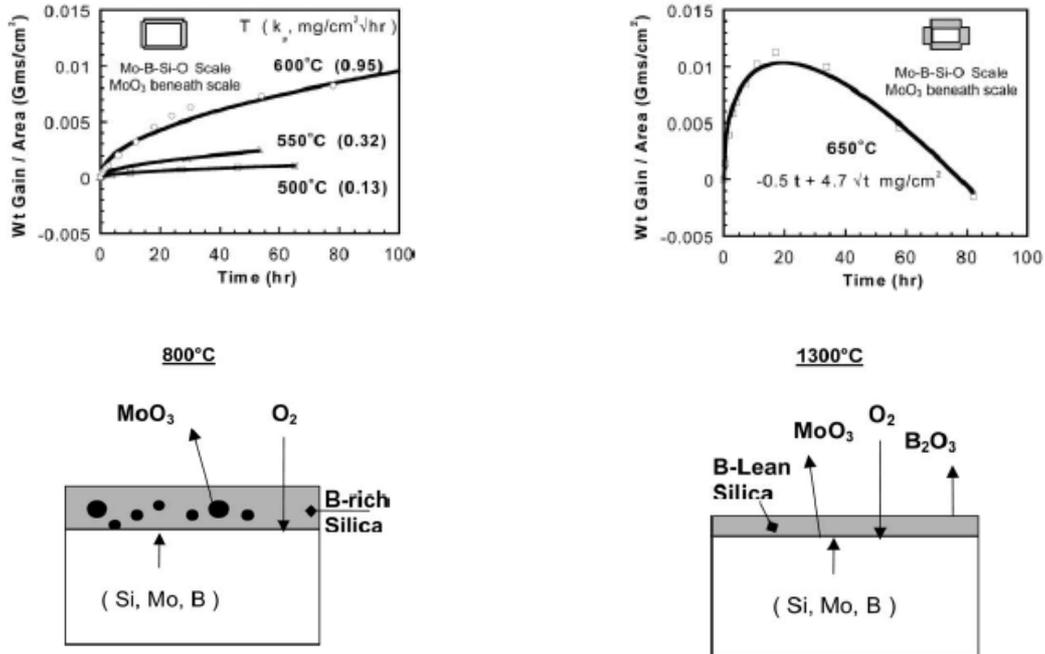


Figure II-6 : Cinétiques d'oxydation d'un alliage composite MoSiB et mécanisme proposé [71]

A la lumière de ces résultats recensés dans littérature, plus longuement détaillés dans l'annexe 1, le consortium ULTMAT s'est intéressé à l'étude de l'oxydation de nuances particulières d'alliages composites à base de niobium et de molybdène et à leur protection par revêtement. Ceci constitue le sujet du travail de thèse présenté ci-après dont les objectifs sont d'une part de préciser les mécanismes d'oxydation des alliages choisis entre autres pour l'originalité de leurs compositions au regard des brevets existants, et d'autre part de définir la composition et les conditions d'élaboration de revêtements innovants.

Références bibliographiques de la partie II :

- ¹ Mandal P., Thom A.J., Kramer M.J., Behrani V., Akinc M., Mater. Sci. Eng. A 371(2003) 335.
- ² Natesan K., Deevi S.C., Intermetallics 8 (2000) 1147.
- ³ Mendiratta M.G., Parthasarathy T.A., Dimiduk D.M., Intermetallics 10 (2002) 225.
- ⁴ Berczik D.M., US Patent 5,595, 616. United technologies corporation (1997).
- ⁵ Loria E.A., J.Met. 7 (1987) 22.
- ⁶ Perkins R.A., Chiang K.T., Meier G.H., Scr. Metall. 22 (1988) 419.
- ⁷ M.R. Jackson, B.P. Bewlay, R.G. Rowe, D.W. Skelly, H.A. Lipsitt, JOM 48 (1) (1996) 39.
- ⁸ P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, JOM 48 (1) (1996) 33–38.
- ⁹ Stringer J., High Temperature corrosion of Aerospace Alloys AGARD-AG-200 (NATO, August 1975).
- ¹⁰ Catella C., Thèse Université de Nancy (1971).
- ¹¹ Sheasby J.S., Wallwork G.R., Smeltzer W.W., J. Electroch. Soc. 113 (1966) 1255.
- ¹² Bouillet C., thèse Université de Bourgogne (1997).
- ¹³ Rousselet C., Thèse Université de Bourgogne.
- ¹⁴ W.D. Klopp, C. T. SIMS, R. J. JAFFEE, Trans. Am. Soc. Met., 51, (1959) 282.
- ¹⁵ G. C. Chen, C. J. ROSA, High Temp. Sci., 12, pp 99-131, 1980.
- ¹⁶ P. Kofstad, P. Kjollesdal, Trans. Met soc. AIME, 221, pp 285-294, 1961.
- ¹⁷ H. Inouye, Columbia Metallurgy Interscience, New York, pp 649-665, 1960.
- ¹⁸ T. Kolski, Trans. ASM, 55, pp 119-134, 1962.
- ¹⁹ I. McKee, G. R. Wallwork, J. Less Common Met., 30, pp 249-258, 1973.
- ²⁰ C. Valot, Oxid. Met., 41, pp 235-250, 1994.
- ²¹ H. Inouye, Rapport ORNL 1565, US Atom. Energ. Com., 1953.
- ²² J. S. Sheasby, J. Electroch. Soc., 115, pp 695-700, 1968
- ²³ J. A. Roberson, R. A. Rapp, Trans. Met. Soc. AIME, 239, pp 1327-1331, 1967.
- ²⁴ T. Hurlen, J. Inst. Met., 89, pp 273-280, 1960-61.
- ²⁵ B. Cox, T. Johnston, Trans. Met. Soc. AIME, 227, pp 36-47, 1963.
- ²⁶ J. Stringer, Acta Met. 17, pp 1227-1246, 1969.
- ²⁷ Wlodek S.T., Douglas D.L., Kunz Eds., AIME Met. Soc. Conf. (Interscience New-York) 10 (1961) 331.
- ²⁸ Felten E.J., J. Less Common Met., 17 (1969) 185.
- ²⁹ Wlodek S.T., Douglas D.L., Kunz Eds., AIME Met. Soc. Conf. (Interscience New-York) 10 (1961) 175.
- ³⁰ Svedberg C., Properties of high temperature alloys, Z.A. Foroulis, F.S. Pettit Eds. (Pennington, N.J.: Electroch. Soc.) (1976) 331.
- ³¹ Raison G., Thèse Université de Nancy (1971).
- ³² Grabke H.J.G., Steinhorn M., Brumm M., Wiemer D., Oxid. Met. 35 (1991) 199.
- ³³ Doychak J., Hebsur M.G., Oxid. Met. 36 (1991) 113.
- ³⁴ Hebsur M.G., Oxid. Met. 36 (1991) 171.
- ³⁵ Perkins R.A., Chiang K.T., Meier G.H., Miller R., in: "Oxidation of high temperature intermetallics", T. Grobstein, J. Doychak Eds. (Warrendale, PA: TMS, 1988) 157.
- ³⁶ Wagner C., Z. Electrochem 63 (1959) 772.
- ³⁷ Bryant R.T., J. Less Common Met. 4 (1962) 62.

- ³⁸ Jewett T.J., Lin J.C., Bonda N.R., Seitzman L.E., Hsieh K.C., Chang Y.A., Perepezko J.H., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 133 (1989) 69.
- ³⁹ Perkins R.A., Meier G.H., *J. Met.* 8 (1990) 17.
- ⁴⁰ Svedberg S.C., Ammon R.L., WAESD-TR-84-0025 (June 1984).
- ⁴¹ Naka S., Khan T., JIMIS-6 Sendai (Japon, June 17-20, 1991).
- ⁴² Constantini A., Thèse Université de Nancy (1990).
- ⁴³ P. Lamesle, P. Steinmetz, M. Vilasi, J.M. Claude, *Materials Science Forum* 251-254 (1997) 163.
- ⁴⁴ P. Lamesle, M. Vilasi, P. Steinmetz, J.M. Claude, *Materials Science Forum* 251-254 (1997) 171.
- ⁴⁵ Fleischer R.L., Zabala R.J., *Metall. Trans. A* 21 (1990) 2709.
- ⁴⁶ Steinmetz J., Vilasi M., Roques B., HTCPM 3, R. Streiff, J. Stringer, R.C. Kruntenat, M. Caillet Eds, (EP, 1993) 487.
- ⁴⁷ R. A. Perkins, K. T. Chiang, and G. H. Meier, *Scripta Metallurgica et Materialia.* 22, 419–424 (1988).
- ⁴⁸ G. H. Meier, *Materials and Corrosion* 47, 595–618 (1996).
- ⁴⁹ R. A. Perkins, K. T. Chiang, G. H. Meier, and R. Miller, in: “Oxidation of High Temperature Intermetallics”, T. Grobstein and J. Doychak, (eds.) TMS, Warrendale, (1988), pp. 157–169.
- ⁵⁰ K. S. Chan, *Oxidation of Metals*, Vol. 61, Nos. 3/4, April 2004.
- ⁵¹ M.R. Jackson, K.D. Jones, in: “Refractory Metals: Extraction, Processing and Applications”, K.C. Liddell, D.R. Sadoway, R.G. Bautista (Eds.), Warrendale, PA: TMS, (1990), 311–320.
- ⁵² M.G. Mendiratta, J.J. Lewandowski, D.M. Dimiduk, *Metall. Trans.* 22A (1991) 1573–83.
- ⁵³ J. Geng, P. Tsakirooulos, G. Shao, *Intermetallics* 14(3), (2006) 227-35.
- ⁵⁴ P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, M.A. Stucke, *Materials Science and Engineering A* 239–240 (1997) 1–13.
- ⁵⁵ B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J.C. Zhao, P.R. Subramanian, *Metall. Mater. Trans. A* 34A (2003) 2043–2052.
- ⁵⁶ B.P. Bewlay, M.R. Jackson, H.A. Lipsitt, *Metall. Mater. Trans. A* 27A(1996) 3801–3808.
- ⁵⁷ B.P. Bewlay, M.R. Jackson, M.F.X. Gigliotti, in: “Intermetallic Compounds, vol. 3, Principles and Practice” (2002) 541–560.
- ⁵⁸ R.A. Perkins, G.H. Meier, *JOM* (1990) 17–21.
- ⁵⁹ K. Zelenitsas, P. Tsakirooulos, *Materials Science and Engineering A* 416 (2006) 269–280.
- ⁶⁰ K.S. Chan, *Metall. Mater. Trans. A* 35A (2004) 589–597.
- ⁶¹ Grabke H.J., Meier G.H., *Oxid Met* 1995;44(1-2):147.
- ⁶² Stergiou A., Tsakirooulos P., Brown A. *Intermetallics* 1997;5(1):69.
- ⁶³ Cabouro G., PhD Thesis, University of Bourgogne, France (2007).
- ⁶⁴ Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.C., Subramanian P.R., *Metall. Mater. Trans. A*, 2003;34A:2043.
- ⁶⁵ Jie Geng, Panos Tsakirooulos, Guosheng Shao, *Materials Science and Engineering A*, 441 (2006) 26–38.
- ⁶⁶ M. Akinc, M.K. Meyer, M.J. Kramer, A.J. Thom, J.J. Huebsch, B. Cook, *Intermetallics A* 261, (1999) 16-23.
- ⁶⁷ M.P. Brady, B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, R.J. Hanrahan Jr., Chapter 6 in *Corrosion and Environmental Degradation of Materials*, M. Schütze (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999).
- ⁶⁸ K. Itoa, T. Murakamib, K. Adachia, M. Yamaguchia, *Intermetallics* 11, (2003) 763-772.
- ⁶⁹ Meyer M.K., Akinc M., *Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 938.
- ⁷⁰ Schneibel J.H., Liu C.T., Easton D.S., Carmichael C.A., *Mater. Sci. Eng. A* 261 (1999) 78.
- ⁷¹ Parthasarathy T.A., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M., *Acta Materialia* 50 (2002) 1857.

PARTIE III :

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

SOMMAIRE

1	Synthèse des alliages.....	27
1.1	Alliages composites à base de niobium	27
1.2	Alliages composites à base de molybdène	28
1.3	Phases pures des revêtements.....	28
1.3.1	Synthèses sur poudres	28
1.3.2	Fusion à l'arc	30
2	Dépôts des revêtements par cémentation activée.....	31
2.1	Synthèse des ciments.....	31
2.2	Préparation des substrats	31
2.3	Procédé de cémentation	31
3	Techniques de caractérisation	32
3.1	Caractérisations morphologiques.....	32
3.2	Analyses thermiques	32
3.2.1	ATD	32
3.2.2	Dilatométrie	33
3.2.3	Analyse thermogravimétrique isotherme.....	34
3.2.4	Analyse thermogravimétrique cyclique.....	36
3.3	Caractérisations des propriétés mécaniques	36
3.4	Observations microstructurales.....	37
3.4.1	Préparation des échantillons.....	37
3.4.2	Microscopie optique.....	37
3.4.3	Microscopie électronique à balayage.....	37
3.4.4	Microsonde électronique de Castaing.....	38
3.5	Caractérisations radiocristallographiques.....	38

Dans ce chapitre seront décrites toutes les voies d'élaboration des échantillons étudiés ainsi que les matières premières utilisées. Le lecteur trouvera également le descriptif des appareils utilisés, que ce soit pour la synthèse, la mise en forme ou bien la caractérisation des matériaux.

1 Synthèse des alliages

1.1 *Alliages composites à base de niobium*

Plusieurs séries d'alliages base niobium ont été élaborées dans le cadre du contrat européen ULMAT par certains partenaires du consortium. Les compositions ainsi que le mode d'élaboration sont détaillées le Tableau III-1 :

Alliage : Composition	Elaborateur	Méthode d'élaboration
MASC : Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si	IRC – Birmingham	Fusion (four plasma) - coulée
4Al : Nb-23Ti-8Hf-2Cr-4Al-16Si		
8Al : Nb-23Ti-6Hf-2Cr-8Al-16Si		
10Ti : Nb-10Ti-4Hf-2Cr-8Al-20Si		
23Ti : Nb-23Ti-4Hf-2Cr-8Al-20Si		
1Ru : Nb-16Ti-4Hf-1Ru-2Cr-2Al-23Si		
A1 : Nb-16Ti-8Hf-2Cr-2Al-23Si	ONERA – Chatillon	Fusion (four à arc)
A3 : Nb-16Ti-8Hf-2Cr-2Al-18Si		
YG9 : Nb-10Ti-5Mo-5W-19,5Si		
MASC-PM : Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si	Plansee A.G. - Reutte	Métallurgie des poudres

Tableau III-1 : Alliages composites à base de niobium élaborés par les différents partenaires du consortium (compositions en % atomiques).

Les caractéristiques des produits élémentaires utilisés et le mode opératoire n'ont pas été spécifiés.

1.2 Alliages composites à base de molybdène

Deux nuances d'alliages base molybdène ont été élaborées par le partenaire Plansee A.G. par métallurgie des poudres selon le procédé schématisé à la Figure III-1. La colonne de gauche indique les étapes du procédé, celle du milieu l'état résultant du matériau et celle de droite les différents contrôles et caractérisations effectués.

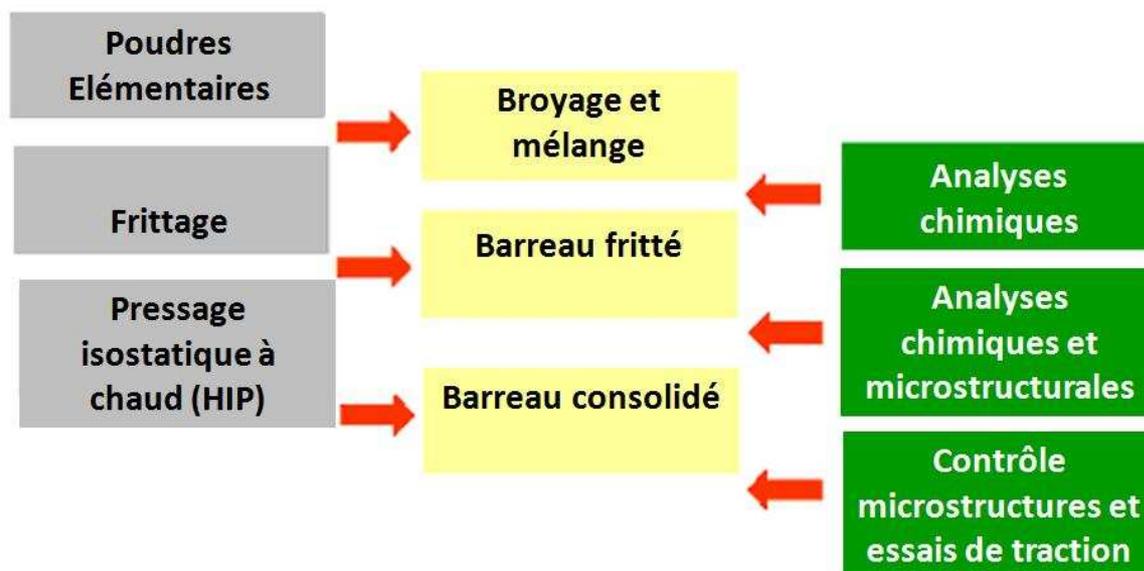


Figure III-1 : Schéma illustrant le mode de préparation des alliages base molybdène par métallurgie des poudres. A gauche : étapes du procédé ; au milieu : matériau obtenu ; à droite : caractérisation [1,2].

Dans le cas de l'alliage 1 (Mo-2,7Nb-8,9Si-7,7B, voir partie V), les étapes de la synthèse sont réalisées sous vide, tandis que pour l'alliage 2 (Mo-8,9Si-7,7B + La₂O₃), elles sont faites sous atmosphère inerte (argon).

1.3 Phases pures des revêtements

1.3.1 Synthèses sur poudres

La quasi-totalité des phases pures (excepté P5Mo) présentées dans la partie V ont été synthétisées sur poudres selon le procédé suivant (toutes ont été élaborées au LCSM à Nancy) :

- L'étape préliminaire consiste en un préalliage des poudres élémentaires.

Dans un premier temps, les poudres des éléments purs de haute pureté (>99,8%) et de granulométrie d'environ 40 µm (325 mesh) sont pesées et mélangées par broyage manuel

dans un mortier en agate. Ce broyage permet l'homogénéisation de la répartition des éléments et de la taille des grains dans la poudre.

Le mélange ainsi réalisé est recuit au four à 1200°C pendant 2 jours, durée *a priori* nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ce recuit se fait dans une ampoule de silice scellée sous vide ou sous atmosphère d'argon ($P \approx 10^5$ Pa à 1200°C). Les alliages pulvérulents ainsi obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X et par analyses à la microsonde électronique. La dernière étape consiste alors à les compacter à chaud par pressage unidirectionnel.

- Frittage par pressage unidirectionnel : cette technique est particulièrement bien adaptée à l'élaboration de matériaux faisant intervenir des éléments à points de fusion très différents comme le niobium ($T_f = 2468^\circ\text{C}$) et le silicium ($T_f = 1410^\circ\text{C}$).

Plusieurs paramètres influent sur le frittage :

- La granulométrie des poudres de départ : elle détermine le temps de réaction, les poudres les plus fines assurant un frittage rapide,
- La température : elle joue un rôle d'activateur de la réaction car elle favorise la diffusion volumique et surfacique,
- La pression exercée sur l'échantillon : elle permet une meilleure densification et l'emploi d'une température de frittage plus faible, d'où l'intérêt du frittage sous charge par rapport au frittage naturel.

Pour réaliser la synthèse des alliages par frittage sous charge, nous disposons d'un four presse LILLIPUT conçu par la société ECM (Figure III-2). Cet équipement comporte un élément chauffant en graphite permettant d'atteindre une température maximale de 1600°C, et un groupe hydraulique qui permet, par l'intermédiaire d'un piston, d'imposer une charge maximale de 10 000 daN au centre du four. Le four est également équipé d'une station de vide primaire (pompe à palettes), ainsi que d'une station d'alimentation en gaz neutre (argon). Ce dernier a pour rôle de protéger le résistor en graphite, mais sert aussi de gaz caloporteur pour le frittage. L'appareillage est entièrement automatisé avec des commandes centralisées sur un panneau de contrôle.

Une fois les poudres pré-alliées obtenues grâce à l'étape précédente, elles sont maintenues dans le four au moyen d'une matrice en graphite. Ce matériau a été choisi pour ses excellentes propriétés mécaniques à haute température et son coût réduit. Nous avons utilisé du graphite SGL Carbone Group de qualité R 4530, caractérisé par une résistance à la compression de 130 MPa et une pureté supérieure à 99,8%.

La configuration de la matrice est présentée sur la Figure III-3. Les pastilleuses que nous avons utilisées permettent d'obtenir des lingots cylindriques de diamètre 10 mm ou 15 mm.

La charge est transmise à la poudre par l'intermédiaire de deux pistons et de deux contre-pistons mobiles. Les parois intérieures du cylindre, ainsi que les contre-pistons sont isolés de la poudre par l'intermédiaire de feuilles de graphite exfolié (Papyex) de 0,2 mm d'épaisseur, recouvertes de nitrure de bore appliqué par pulvérisation sur une épaisseur d'environ 50 μm . Ce produit joue un rôle de barrière de diffusion, et limite donc la carburation des alliages par le graphite.

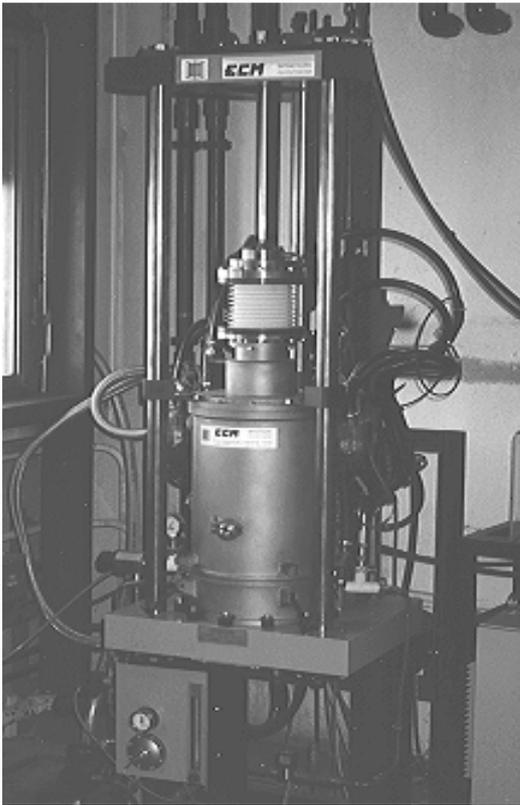


Figure III-2 : Le four-presse LILLIPUT

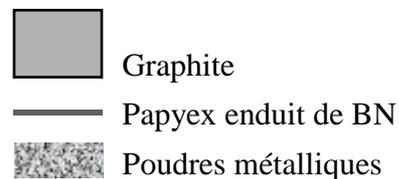
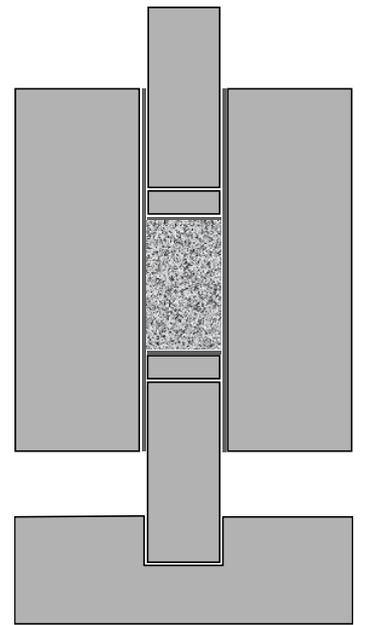


Figure III-3 : La matrice en graphite.

1.3.2 Fusion à l'arc (Figure III-4)

La fusion à arc, utilisée pour synthétiser la phase P5Mo, est réalisée à l'aide d'une électrode consommable de tungstène dans une enceinte remplie d'un gaz neutre, l'argon. Elle est utilisée pour la réalisation de petits lingots d'environ 7 g. Les conditions de solidification ne sont cependant pas maîtrisées : l'orientation des grains est non contrôlée et de nombreux défauts sont présents (retassures, fissures...).

Après avoir été analysé et contrôlé par diffraction des rayons X et par microsonde électronique, l'alliage obtenu est finement broyé, puis fritté sous charge selon le procédé décrit précédemment.



Figure III-4 : Four à arc utilisé au LCSM

2 Dépôts des revêtements par cémentation activée

2.1 Synthèse des ciments

Les poudres sont mélangées par broyage manuel dans un mortier en agate, dans des proportions adéquates pour atteindre la composition visée.

Le mélange ainsi formé est recuit à 1473 K pendant 48 heures en ampoule de silice préalablement vidée puis scellée sous pression partielle d'argon ($P = 20$ kPa). Après trempe à l'air, l'alliage est broyé à nouveau dans un mortier en agate puis contrôlé par diffraction des rayons X.

2.2 Préparation des substrats

Les plaquettes d'alliages sont polies sous eau avec des papiers en carbure de silicium de granulométrie décroissante jusqu'à 1200, puis nettoyées à l'éthanol sous ultrasons. Afin de limiter les contraintes dans les couches de siliciures en cours de croissance, les angles et les bords de ces plaquettes sont soigneusement arrondis.

2.3 Procédé de cémentation

Ce procédé requiert quatre composants qui pour notre étude sont :

- le substrat d'alliage de niobium ou de molybdène,
- les poudres d'alliages ciment, réservoirs des éléments à déposer,
- un halogénure, CrCl_3 ou KBF_4 , nommé agent activant,
- la poudre d'alumine jouant le rôle de diluant "inerte" qui évite le frittage du ciment sur le substrat.

La plaquette de substrat est enfouie dans un mélange de 60% de ciment pulvérulent, de 40% de diluant et de l'agent activant (15mg), contenu dans une ampoule de silice d'environ 10 cm³. Cette enceinte est alors vidée jusqu'à 10⁻⁶ torr. L'ampoule est ensuite scellée puis placée à 1473 K pendant une durée allant de 4 à 24 heures selon les cas.

3 Techniques de caractérisation

3.1 Caractérisations morphologiques

Densité

Le taux de densification des phases pures présentées dans le chapitre V est évalué dans un premier temps par une simple mesure géométrique du volume de la pièce et de sa masse. Cette mesure ne distingue pas la porosité débouchante de celle non-débouchante.

3.2 Analyses thermiques

3.2.1 ATD

L'appareillage utilisé pour caractériser les phases pures de revêtements synthétisées est de type ATD-TG SETARAM 92. Cet appareil fonctionne sur le principe de l'analyse thermique différentielle (voir montage Figure III-5) et de la thermogravimétrie. Il permet donc d'enregistrer simultanément les effets thermiques et les variations de masse pour un échantillon lors d'un cycle thermique imposé. Pour l'analyse thermique différentielle, les thermocouples sont situés sous deux creusets en alumine (volume 100µL) : l'un vide servant de référence, l'autre contenant l'échantillon à tester.

L'acquisition automatique des données est réalisée par l'intermédiaire d'un logiciel SETARAM spécifique. L'atmosphère de mesure est de l'argon Alfagaz1 (Air Liquide).

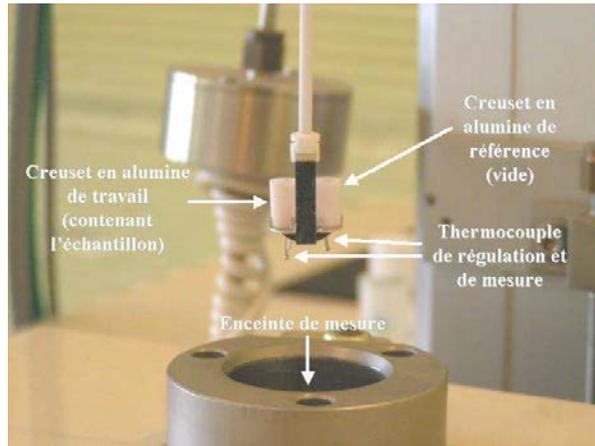


Figure III-5 : Vue de la tige support des creusets référence et échantillon.

Le cycle thermique utilisé est constitué d'une montée en température à raison de 20°C/min jusqu'à 1000°C, puis de 5°C/min jusqu'à 1500°C, suivie d'une descente aux mêmes vitesses jusqu'à la température ambiante.

3.2.2 Dilatométrie

Les mesures dilatométriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type TMA 92 (SETARAM). Le principe de la mesure repose sur la détermination des variations d'épaisseur d'un échantillon placé entre deux plaquettes d'alumine (Figure III-6), en fonction de la température. Cet essai est réalisé sous atmosphère d'argon avec une vitesse de chauffage de 10°C/min suivie d'un maintien en température maximale de 5 minutes à 1300°C. Le refroidissement, assuré par une circulation d'eau dans l'appareil, s'effectue à une vitesse de 10°C/min. L'étalonnage des plaquettes support est réalisé préalablement dans les mêmes conditions d'expérience.

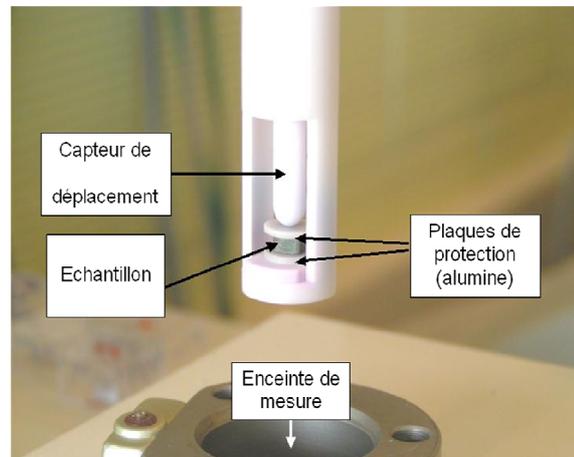


Figure III-6 : Dispositif de maintien de l'échantillon pour l'essai dilatométrique.

Les échantillons ont été découpés à l'aide d'une microtrancheuse (Isomet 5000, Buehler) puis polis au papier 1200 afin d'éliminer les bavures. Ils sont mesurés avant et après expérience à l'aide d'un micropalmer (Précision 1/100^e de mm).

3.2.3 Analyse thermogravimétrique isotherme

Les plaquettes d'alliages polyphasés (composites base niobium ou molybdène) et monophasés (phases pures des revêtements) sont polies jusqu'au drap SiC de granulométrie 1200, puis suspendues dans la zone chaude du four par une suspension de platine. Un flux d'air sec est introduit à un taux de 1,5 L/h. Tous les échantillons sont chauffés à 20°C/min jusqu'à la température de test, puis maintenus pendant 50 à 100 heures, et enfin refroidis à une vitesse de 5°C/min pour limiter l'écaillage des oxydes formés. Il est à noter que l'origine choisie pour les courbes présentées est l'instant où la température de traitement est atteinte. Dans tous les cas, les courbes obtenues sont corrigées de la perte de masse de la suspension de platine. En effet, le platine est sujet à la formation et la volatilisation de PtO à haute température en conditions oxydantes [3].

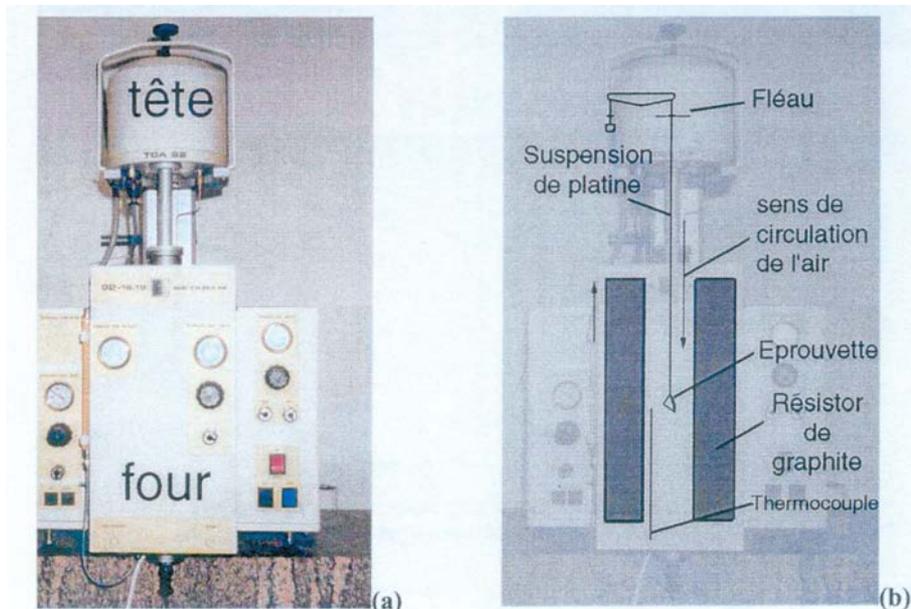


Figure III-7 : Vue de la thermobalance SETARAM 92.

Selon les matériaux testés, les essais thermogravimétriques ont été menés au moyen de trois appareils différents :

- Les alliages composites base niobium et molybdène, revêtus ou non, ont été testés sur un appareillage de type ATD-TG SETARAM 92 (Figure III-7).
- La majorité des phases pures de revêtements étudiées a été testée dans une thermobalance symétrique SETARAM TAG16 nouvellement acquise au laboratoire. Le principe de fonctionnement de cette thermobalance est le suivant : les fléaux de la balance à compensation magnétique situés dans la partie supérieure soutiennent chacun une nacelle (Figure III-8). Chaque nacelle pend dans un tube d'alumine qui vient se loger dans

un four. L'une des nacelles contient l'échantillon et l'autre un contreponds inerte. La présence de deux fours symétriques permet de compenser une grande partie des phénomènes perturbant la mesure de la perte de masse, tels que la variation de la poussée d'Archimède, les fluctuations éventuelles des débits de gaz, les turbulences et convections dues au chauffage et aux flux de gaz.

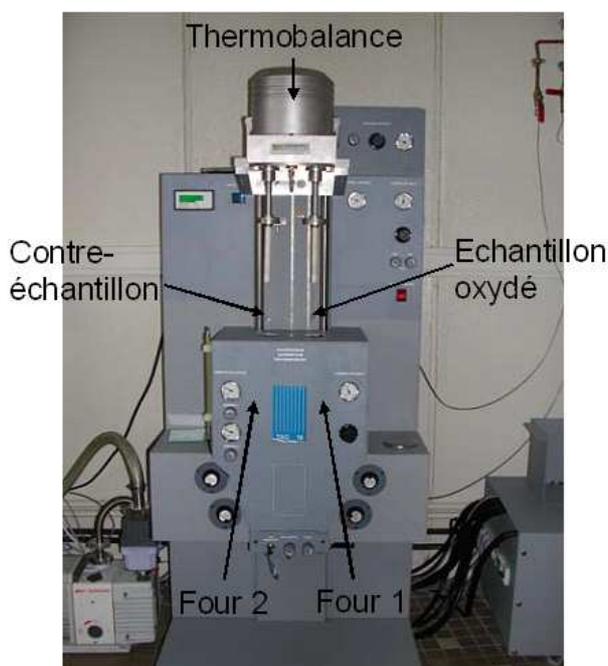


Figure III-8 : Vue de la balance symétrique SETARAM TAG16.

- Les courbes thermogravimétriques des phases P1Nb, P2Nb (partie V) ont quant à elles été obtenues avec une microbalance SETARAM MTB10-8.

Les valeurs respectives des constantes linéaires de volatilisation des suspensions de platine sont reportées dans le Tableau III-2 pour chaque thermobalance.

Constantes de volatilisation du platine (g/s)	MTB 10-8	TG92	TAG 16
1100°C	$-1,1 \cdot 10^{-9}$	$-3,2 \cdot 10^{-10}$	$-1,9 \cdot 10^{-10}$
1200°C	$-4,5 \cdot 10^{-9}$	$-2,9 \cdot 10^{-9}$	$-6,1 \cdot 10^{-10}$
1300°C	$-4,0 \cdot 10^{-7}$	$-9,2 \cdot 10^{-9}$	$-1,5 \cdot 10^{-9}$

Tableau III-2 : Valeurs de constantes de volatilisation du platine pour chacune des balances utilisées.

3.2.4 Analyse thermogravimétrique cyclique

Les résistances à l'oxydation des alliages et revêtements ne doivent pas être uniquement évaluées dans des conditions isotherme. Il convient également de les tester lors de cyclages thermiques qui simulent les conditions d'utilisation auxquelles sont soumises les pièces en service. Pour effectuer des cycles thermiques sous air, entre l'ambiante et la haute température de test, nous employons le montage décrit à la Figure III-9. L'atmosphère utilisée pour le cyclage thermique est l'air ambiant. Les échantillons sont introduits dans le four durant une heure puis sortis rapidement à l'ambiante durant dix minutes. Cette durée inclut le refroidissement des échantillons, ainsi que leur pesée avec une balance de précision (précision de 10^{-4} g).

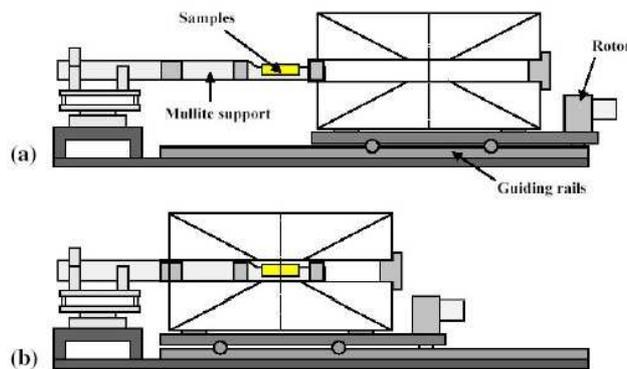


Figure III-9 : Schéma du montage de cyclage thermique.

3.3 Caractérisations des propriétés mécaniques

3.3.1 Dureté

Les mesures de dureté Vickers dans les revêtements ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre Micromet 5104 (Buehler). La dureté Vickers est reliée à la taille de l'empreinte laissée par un diamant pyramidal à base carrée d'angle au sommet 136° sous l'action d'une force (Figure III-10). Dans notre cas, une charge de 200g a été appliquée pendant 10 s pour la plupart des points. Quelques mesures dans des couches plus fines ont été réalisées avec une charge de 20 ou 50 g. La correspondance entre la mesure de la taille de l'empreinte et la valeur de la dureté Vickers est

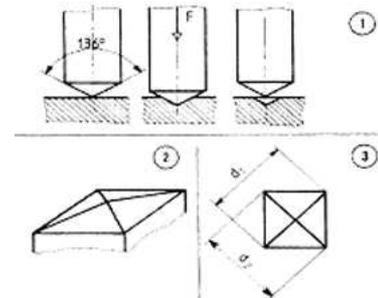


Figure III-10 : (1) Principe de la mesure Vickers. (2) Morphologie de la pointe diamant. (3) Schéma de l'empreinte

donnée ci-dessous avec P la pression exercée, d_1 et d_2 la longueur des deux diagonales de l'emprunte laissée sur l'échantillon et d la moyenne de d_1 et d_2 . Les valeurs données correspondent à une moyenne d'au moins trois mesures.

$$Hv = \frac{1,854 \times P_{(N)}}{9,81 \times d_{(mm)}^2} \text{ où } d_{(mm)} = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

3.4 Observations microstructurales

3.4.1 Préparation des échantillons

La découpe éventuelle des échantillons se fait grâce à une microtrancheuse Isomet 5000 (Buehler) équipée d'un disque 15LC. L'enrobage est réalisé à froid dans une résine de type époxyde (Aradilte DBF avec durcisseur HY956, ESCIL) dans des moules en téflon. La résine est dégazée sous vide dans un dessiccateur lorsqu'elle est encore liquide. La séquence de polissage mécanique s'appuie successivement sur la séquence de papiers SiC suivante : 400, 800, 1200, 2400, puis sur drap diamanté jusqu'à une granulométrie de 1 μm . L'échantillon est ensuite rincé à l'eau distillée puis à l'éthanol.

3.4.2 Microscopie optique

Les observations par microscopie optique ont été effectuées à l'aide d'un Polyvar-MET (Reichert-Jung) équipé d'une caméra CCD DP12 (Olympus) pilotée par le logiciel AnalySIS (Soft Imaging System). Le grossissement maximal obtenu est de 1000.

3.4.3 Microscopie électronique à balayage

Les deux appareils du laboratoire (Philips XL 30 et Hitachi S-2500) sont équipés d'un système d'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (KeveX). Les tensions de travail sont comprises entre 10 et 20 kV. Les micrographies ont été obtenues en mode électrons secondaires (image obtenue en contraste topographique) ou en mode électrons rétrodiffusés (image obtenue en contraste compositionnel).

Les échantillons massifs ont été préparés de la même manière que pour les observations au microscope optique.

3.4.4 Microsonde électronique de Castaing

L'analyse quantitative repose sur le principe de la spectroscopie de dispersion des longueurs d'onde des photons X émis (WDS), autrement dit sur le comptage des photons X émis par les éléments de l'échantillon après bombardement par le faisceau d'électrons incidents.

La microsonde électronique permet le dosage des éléments contenus dans un échantillon après un étalonnage préalable au cours duquel on effectue l'enregistrement des standards de détection pour chaque élément.

Un faisceau issu d'un canon à électrons est convergé et focalisé, dans une colonne où règne un vide poussé, par des lentilles électromagnétiques sur la surface de l'échantillon. Les électrons interagissent avec le matériau et provoquent l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, et de photons X. Ces derniers sont générés par la désexcitation des électrons des atomes du matériau ; le rayonnement X est détecté et analysé par des spectromètres qui fonctionnent selon un mode de dispersion des rayons X en longueur d'onde. L'émission de photons X est caractéristique des éléments présents, son intensité est proportionnelle à la concentration massique d'un élément dans l'échantillon, en fonction de son numéro atomique.

L'appareillage utilisé est une microsonde CAMECA SX 100 équipée de cinq spectromètres, ou du modèle SX50 du même fabricant, équipée de quatre spectromètres. La tension d'accélération appliquée au faisceau incident, fixée à 15kV dans le cadre de cette étude conditionne le volume analysé qui est de quelques μm^3 .

3.5 Caractérisations radiocristallographiques

Les mesures par diffraction aux rayons X sont effectuées avec un diffractomètre de type PHILIPS X'PERT PRO (Bragg-Brentano θ - θ). Cet appareil est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda K\alpha_1$ (Cu) = 1,5418 Å), d'un four HTK 450 pouvant fonctionner sous vide (10^{-5} bar) et d'un détecteur rapide X'cellerator. Le domaine angulaire d'étude est compris entre 10 et 100° (en 2θ) avec un pas de 0,01671° et un temps de pose de 30 s pour chaque position.

Les mesures sont effectuées à l'air. Le traitement des diagrammes de diffraction a été effectué à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac AT plus [4] en se servant des fiches des la base de donnée PDF (Powder Diffraction Files).

Dans le cas du composé NbRu₂ (partie IV) et de la quantification de phases dans les alliages composites à base de niobium (partie V), un traitement des diffractogrammes par la

méthode Rietveld a été effectuée. Cette méthode permet l'affinement des paramètres structuraux ou expérimentaux contribuant au diagramme de diffraction.

Dans un affinement par la méthode de Rietveld [5], les paramètres de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation des sites, le facteur d'échelle et les coefficients décrivant le bruit de fond ainsi que les paramètres décrivant la largeur et la forme des raies de diffraction sont ajustés par une méthode de moindres carrés afin de se rapprocher le plus possible du diagramme expérimental.

La qualité de l'affinement est appréciée en comparant le diagramme expérimental et celui calculé et en faisant leur différence. Plusieurs facteurs, dits de qualité (ou de confiance) sont calculés pour rendre compte de l'affinement. Un de ces facteurs est le facteur de Bragg ou R_{Bragg} défini tel que :

$$R_{\text{Bragg}} = 100 * \frac{\sum_k |I_{k_{\text{obs}}} - I_{k_{\text{calc}}}|}{\sum_k I_{k_{\text{obs}}}},$$

où I_k est l'intensité de la réflexion k d'une phase considérée.

Ainsi, R_{Bragg} , tenant compte des intensités intégrées des réflexions de la phase considérée, représente la validité du modèle structural indépendamment des profils de raies. L'intensité diffractée I_{hkl} est liée à la nature et la position des atomes dans la maille. Dans un affinement de Rietveld, la différence des intensités observées et calculées en chaque point du diagramme est minimisée en faisant varier légèrement les positions atomiques, les taux d'occupation des sites atomiques et les facteurs de déplacement (Debye-Waller). Les positions exactes des raies sont données par les distances interréticulaires caractéristiques du matériau (loi de Bragg ; $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$), ou plus exactement, par les paramètres de maille.

L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé à l'aide du logiciel FULLPROF [6] Le bruit de fond a été interpolé entre les points donnés.

Références bibliographiques pour la partie III

¹ Document interne ULTMAT: Deliverable D13.

² P. Jehanno, M. Helmaier, H. Saage, M. Böning, H. Kestler, J. Freudenberger, S. Drawin, *Mat. Sc. Eng. A463* (2007) 216-223.

³ H. Jehn, *Journal of Less-Common Metals* 78 (1981).

⁴ P. Caussin, J. Nusinovici, D.W. Beard, *Programme version 3.2, Advances in X-Ray Analyses*, 31 (1988) 423.

⁵ Hugo Rietveld, *J. Appl. Cryst.* (1969). 2, 65-71.

⁶ Rodriguez-Carvajal, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).

PARTIE IV :

Contribution à l'étude thermodynamique des **systèmes ternaires Nb-Cr-Si et Nb-Ru-Al**

SOMMAIRE

1 Etude du système Nb-Cr-Si.....	45
1.1. Mesures calorimétriques.....	46
1.1.1 Appareillage utilisé.....	46
1.1.2 Procédure expérimentale.....	47
1.1.2.1 L'enthalpie de formation.....	47
1.1.2.2 Les capacités calorifiques à pression constante (Cp).....	48
1.2 Résultats.....	48
1.2.1 Enthalpie de formation de M_6Si_5 à 1473K.....	48
1.2.2 Capacités calorifiques à pression constante.....	49
1.3 Résultats de la modélisation.....	49
1.4 Intérêt de la mise à jour de la base de données ternaire Nb-Cr-Si.....	51
2 Etude du système Nb-Ru-Al.....	53
2.1 La bordure Al-Nb.....	54
2.2 La bordure Ru-Al.....	55
2.2.1 Présentation du système.....	55
2.2.2 Modélisation.....	57
2.3 La bordure Nb-Ru.....	59
2.3.1 Le système d'après la littérature actuelle.....	59
2.3.2 Etude expérimentale.....	61
2.3.3 Modélisation.....	64
2.4 Le système ternaire Nb-Ru-Al.....	66
2.4.1 Présentation.....	66
2.4.2 Etude expérimentale.....	67
2.4.3 Modélisation.....	70
2.5 Analyse structurale du composé Ru_2Nb	71
2.6 Modèles thermodynamiques.....	73

2.6.1	Description des corps purs.....	73
2.6.2	Les solutions désordonnées de substitution.....	73
2.6.3	Compound Energy Formalism (CEF)	74
2.6.4	Cas de la transition Ordre-Désordre $A_2 \leftrightarrow B_2$	75

L'ensemble des résultats acquis au laboratoire depuis 1975 au cours des travaux relatifs à la protection des alliages de niobium fournit maintenant des données incontestables sur un certain nombre de diagrammes d'équilibre ainsi que sur la cristalochimie et la résistance à l'oxydation/corrosion de nombreuses phases ternaires et quaternaires. Ce type de recherche, relativement peu courant dans le domaine des matériaux, est une condition nécessaire pour atteindre rapidement l'optimisation de dépôts protecteurs contre l'oxydation/corrosion de substrats de niobium, à savoir :

- l'amélioration de la compréhension des chemins de diffusion des couples ciments/alliage et donc la réalisation facile de revêtements de siliciures ou d'aluminiures choisis pour leur résistance chimique,
- l'optimisation de la composition de ces mêmes siliciures ou aluminiures par la connaissance de leur cristalochimie qui a permis de déterminer leur possibilité de dissoudre de nouveaux éléments, et ainsi permis d'améliorer leurs propriétés, chimiques essentiellement.

En ce qui concerne le procédé de cémentation activée permettant d'élaborer les revêtements, les résultats de tous les travaux réalisés au laboratoire de Chimie du Solide Minéral ont prouvé que cette technique est simple de mise en oeuvre et qu'elle permet de déposer simultanément tous les constituants d'un siliciure complexe constitué de Cr, Fe (Co,Ni) et Nb (Ti,Mo). En l'état actuel, l'amélioration du procédé nécessite une meilleure connaissance de la composition de la phase gazeuse et nécessite d'orienter les travaux vers la **modélisation thermodynamique des systèmes multiconstitués. Cette étape est en effet incontournable car elle conduit à l'établissement des bases de données nécessaires entre autres au calcul de la composition de la phase gazeuse.**

Concernant la diversification de la composition des revêtements, et particulièrement en ce qui concerne les **aluminiures RuAl**, il convient de signaler ou de rappeler que l'existence d'une solution solide étendue entre TiRu et RuAl laisse présager une stabilité temporelle remarquable de l'éventuel composite (*alliage NbTiAl/revêtement RuAl*) qui pourrait être réalisé si la résistance à l'oxydation des aluminiures **s'avérait suffisante**. En effet, dans les turboréacteurs aéronautiques, un usage étendu des alliages de titane ou, dans le futur, des alliages composites contenant Nb et Ti est essentiel pour l'obtention du meilleur compromis entre les caractéristiques mécaniques les plus élevées possibles et le poids le plus faible. Cependant, dès 600°C, ces deux familles d'alliages sont sensibles à l'oxydation qui entraîne une dégradation des propriétés mécaniques par fragilisation des pièces ou ruine par oxydation. Par conséquent, la protection par revêtement devient une nécessité et compte tenu des informations contenues dans les diagrammes Nb-Ti-Al et Nb-Ru-Al étudiés au laboratoire, et Ru-Ti-Al étudié par Khataee *et al.*[1], nous pensons que les aluminiures de ruthénium devraient être très résistants en oxydation et en corrosion, et que leur association

à un substrat base-Ti ou composite Nb(Ti)/Nb₅Si₃ devrait être particulièrement stable au cours des cycles d'utilisation.

Ces considérations nous ont amené à étudier les deux diagrammes de phases ternaires Nb-Cr-Si et Nb-Ru-Al afin de contribuer à l'établissement de la base de données thermodynamiques complexe (ou multiconstituée) concernant les principaux éléments : Nb, Ti, Cr, Al, Hf, Si, Ru, Mo, B.

1 Etude du système Nb-Cr-Si

Notre contribution à l'étude de ce système a été limitée puisqu'elle a consisté en la mesure de l'enthalpie de formation du composé Nb₂Cr₄Si₅ (de la famille des siliciures M₆Si₅) par calorimétrie de chute à haute température ainsi qu'à la mesure de la variation de Cp en fonction de la température. Cependant, les résultats obtenus sont déterminants car ils permettent de pallier les insuffisances des caractérisations expérimentales et des modélisations existantes. Si les optimisations des deux systèmes binaires Cr-Nb et Cr-Si, réalisés respectivement par Costa-Neto *et al.* [2] et Coughanowr *et al.* [3] sont basées sur des mesures expérimentales précises et cohérentes, il n'en va pas de même des systèmes Nb-Si et Nb-Cr-Si. En effet, les résultats des travaux existants conduisent à émettre les remarques suivantes :

1. Dans le système Nb-Si, NbSi₂ et α-Nb₅Si₃ sont décrits comme des composés stoechiométriques. Par conséquent, la modélisation existante ne prend pas en compte d'une part les faibles teneurs en chrome mesurées dans les composés ternaires par Gaillard-Allemand *et al.* [4] et d'autre part, ne peut pas être employée pour réaliser des calculs de diffusion par le programme DICTRA⁵.

2. Le composé ternaire CrNb₄Si₃, observé expérimentalement et parfaitement caractérisé cristallographiquement [6] n'est pas pris en compte dans la modélisation du système ternaire effectuée par Shao [7].

3. Les limites de stabilité des deux composés ternaires (Cr,Nb)₆Si₅ et (Cr,Nb)₁₁Si₈ annoncées par les différents auteurs montrent de larges écarts à la stoechiométrie [4,8,9,10].

4. Les structures cristallographiques des composés ternaires sont parfaitement bien connues [11,12] : les sites atomiques et leur taux d'occupation sont reportés dans Pearson's Handbook [6]. Or, le modèle de sous-réseaux employé par Shao pour réaliser sa modélisation thermodynamique ne tient pas compte de cette réalité physique [7]¹.

¹ Concernant les composés (Cr,Nb)₆Si₅ and (Cr,Nb)₁₁Si₈, nous avons choisi comme Shao de limiter le nombre de sous-réseaux devant la complexité des structures cristallographiques.

5. Les structures des phases stables Cr_5Si_3 et Nb_5Si_3 ne sont pas identiques à la température de modélisation [6] et doivent donc être modélisées séparément.

6. Il ne semble pas raisonnable d'optimiser le système en introduisant des paramètres entropiques comme le fait Shao [7]. En effet, les données expérimentales disponibles sont mesurées dans une gamme de températures trop restreinte (200 K) pour que ces paramètres influent significativement.

Une nouvelle modélisation a donc été réalisée par David *et al.* [13] qui s'est notamment appuyée sur la valeur de l'enthalpie de formation de $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ déterminée dans la présente étude.

1.1. Mesures calorimétriques

Afin de réaliser les calculs thermodynamiques prévus dans cette étude, il a été nécessaire d'effectuer les mesures de l'enthalpie de formation du composé ternaire $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ et de sa capacité calorifique à pression constante de la température ambiante à 1473 K.

1.1.1 Appareillage utilisé

Le calorimètre utilisé au cours de nos manipulations est de type fluxmétrique (Figure IV-1). Il est constitué d'une cellule calorimétrique composée de deux creusets d'alumine : le creuset laboratoire dans lequel les échantillons sont introduits et le creuset de référence qui reste vide. L'ensemble est placé dans un four sous argon. Le flux thermique instantané entre ces deux creusets sert de signal calorimétrique. Il est mesuré par une thermopile restituant une différence de potentiel proportionnelle au flux de chaleur échangé.

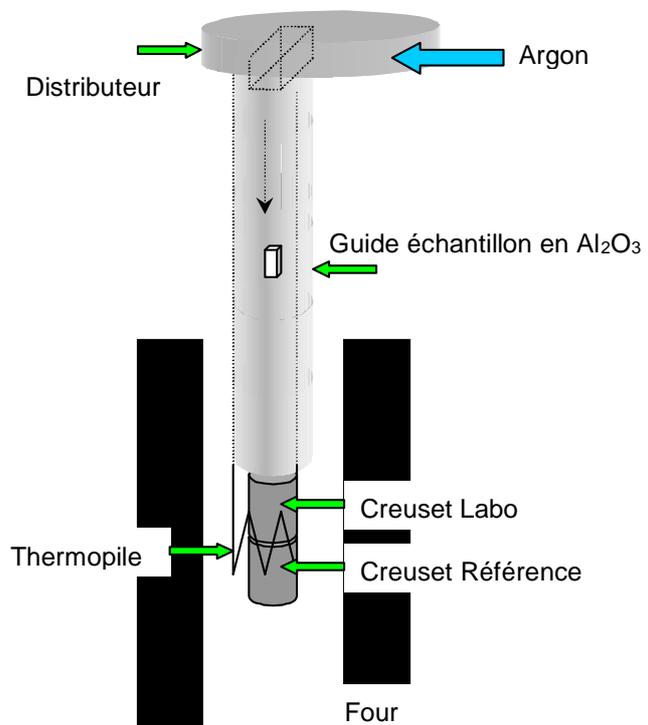


Figure IV-1 : Calorimètre fluxmétrique

1.1.2 Procédure expérimentale

1.1.2.1 L'enthalpie de formation

Des pastilles du composé ternaire, non allié, sont pesées et placées dans le distributeur, le tout sous une atmosphère d'argon purifié afin d'éviter toute oxydation d'un des éléments.

Les mesures sont réalisées dans le calorimètre qui est maintenu à la température de travail (1473 K). Avant chaque mesure sur l'échantillon, une mesure est effectuée sur un étalon d'alumine. Ce matériau ne subit aucune transformation aux températures d'étude et ses caractéristiques calorifiques sont connues avec précision.

Après intégration des courbes représentant l'évolution de la température en fonction du temps (Figure IV-2), la connaissance de l'énergie mise en jeu par l'échauffement d'une mole d'alumine permet de remonter à l'enthalpie de formation de l'échantillon.

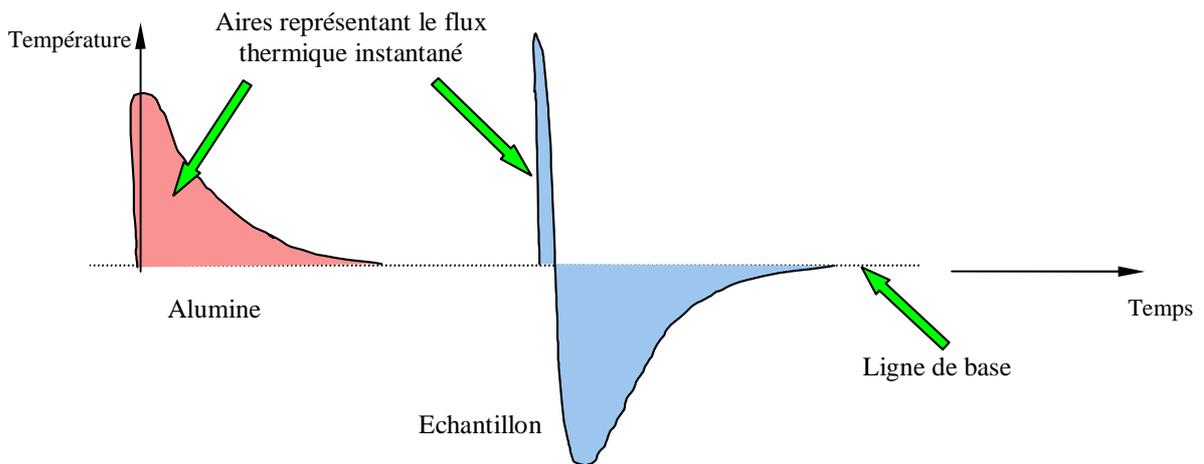


Figure IV-2 : Représentation des enregistrements calorimétriques expérimentaux.

Cette valeur brute doit toutefois être corrigée car la réaction de formation du composé n'est pas complète et il est donc nécessaire de connaître le taux de transformation. Son estimation a été faite par analyse d'images de clichés MEB réalisés en électrons rétrodiffusés.

1.1.2.2 Les capacités calorifiques à pression constante (Cp)

Contrairement au cas précédent, ces mesures s'effectuent à température variable. Le cycle thermique imposé au calorimètre est représenté Figure IV-3. La valeur de Cp se déduit de l'expression suivante :

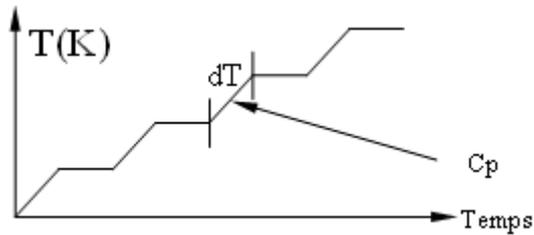


Figure IV-3 : Cycle thermique des mesures des Cp.

$$\Delta H = m.Cp.dT$$

où ΔH est mesuré expérimentalement, la masse du composé m est connue et dT est imposé. Enfin, la courbe représentant la variation de Cp en fonction de la température est ajustée par un polynôme de la forme $Cp = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ qui permet de déterminer les paramètres "a, b, c et d", nécessaires pour l'utilisation des logiciels de calcul thermodynamique.

1.2 **Résultats**

1.2.1 **Enthalpie de formation de M_6Si_5 à 1473K**

L'observation des échantillons après réaction dans le calorimètre révèle que la transformation n'a pas été complète, la diffusion dans le niobium étant très lente. La proportion de phase formée est estimée par analyse d'images à 64 % et l'enthalpie libre de formation après correction est de l'ordre de -68,7 kJ/mole (Figure IV-4).

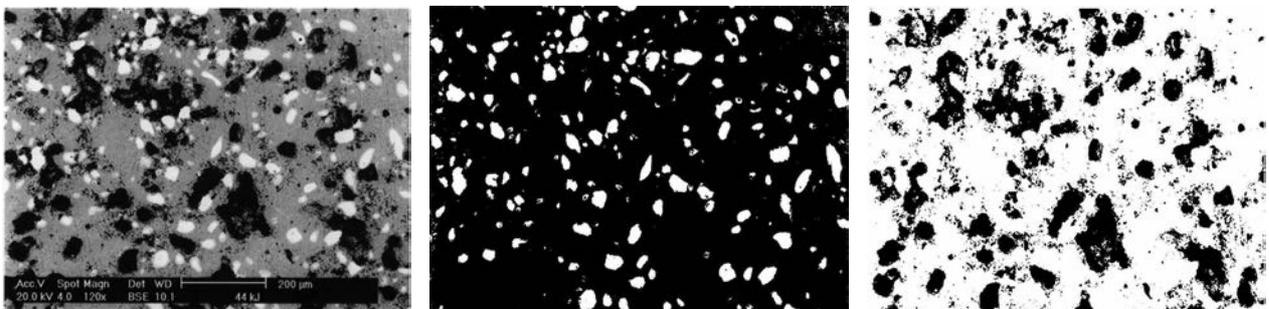


Image originale

Seuillage sur le niveau de gris correspondant au niobium

Seuillage sur le niveau de gris correspondant aux porosités

Figure IV-4 : Détermination par analyse d'images de la fraction transformée.

1.2.2 Capacités calorifiques à pression constante,

Les valeurs des Cp moyennes obtenues par calorimétrie sont reportées sur le graphique suivant :

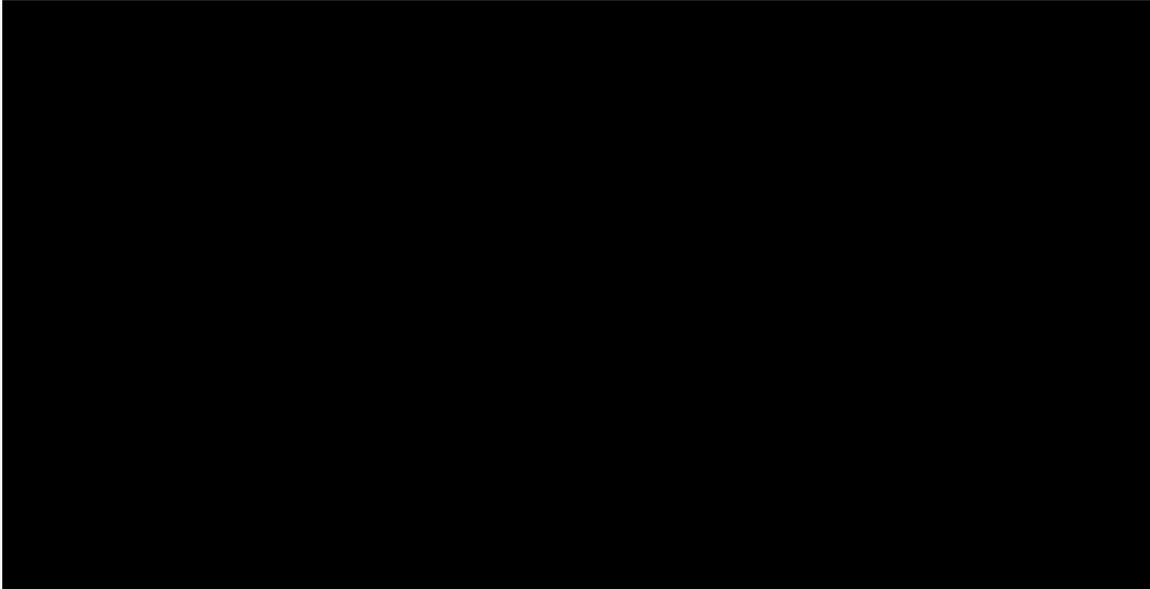


Figure IV-5 : Evolution des Cp en fonction de la température pour Nb₂Cr₄Si₅.

La valeur de Cp se déduit de l'équation polynomiale suivante :

$$C_p = -9.10^{-6}.T^2 + 0,0214.T + 18,558$$

1.3 Résultats de la modélisation

Le détail des résultats de cette nouvelle modélisation est donné dans la référence [13]. Nous ne présenterons ici qu'une vue synthétique de ce travail en reportant Figure IV-6 les coupes isothermes proposées par David *et al.* et par Shao *et al.*

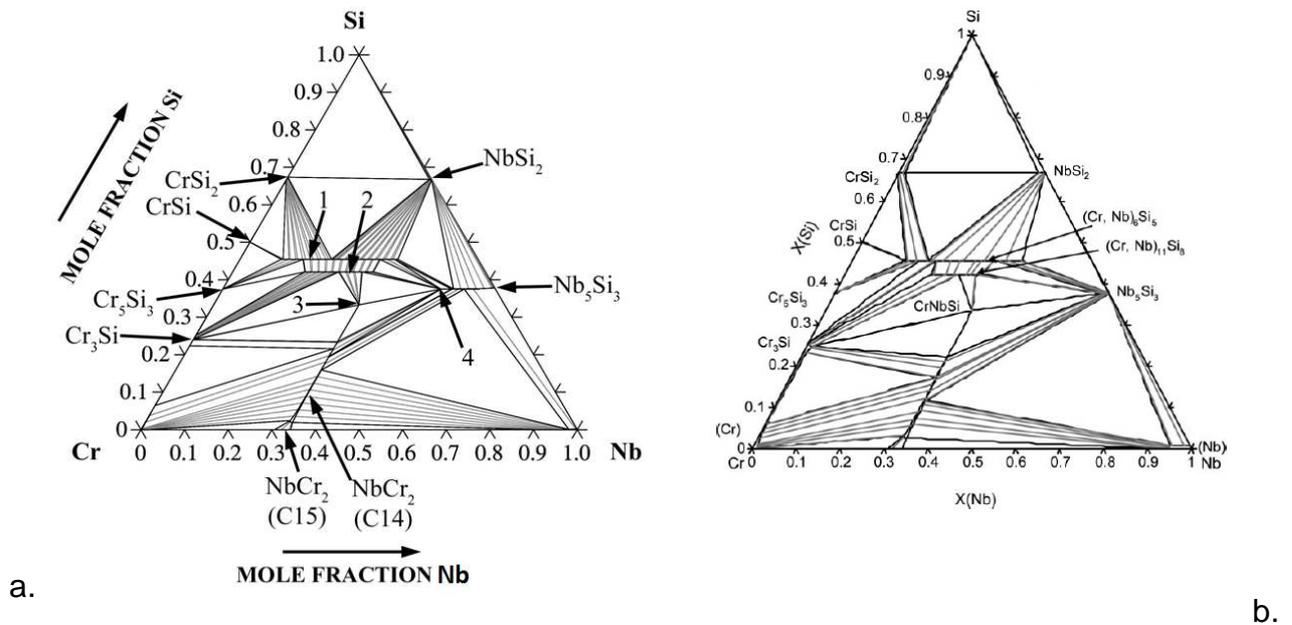


Figure IV-6 : coupe isotherme du système Cr–Nb–Si calculée à 1473K : a. par David et al. [13] et b. par Shao et al. [7].



La comparaison de ces deux versions permet de constater de façon évidente que les équilibres entre phases sont totalement différents si la phase Nb_4CrSi_3 (4) n'est pas prise en compte dans l'optimisation. Forcément, ceci est lourd de conséquences sur toutes les prévisions et calculs basés sur ce système.

On conclura en rappelant que la cohérence entre les différentes données provenant des différents travaux est assurée par la modélisation CALPHAD dont la qualité peut être évaluée en comparant les données expérimentales et calculées. En l'occurrence, si l'enthalpie de formation de $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ est prise en compte, il semblerait que la valeur expérimentale soit mieux restituée par la modélisation proposée par David et al. (Tableau IV-1).

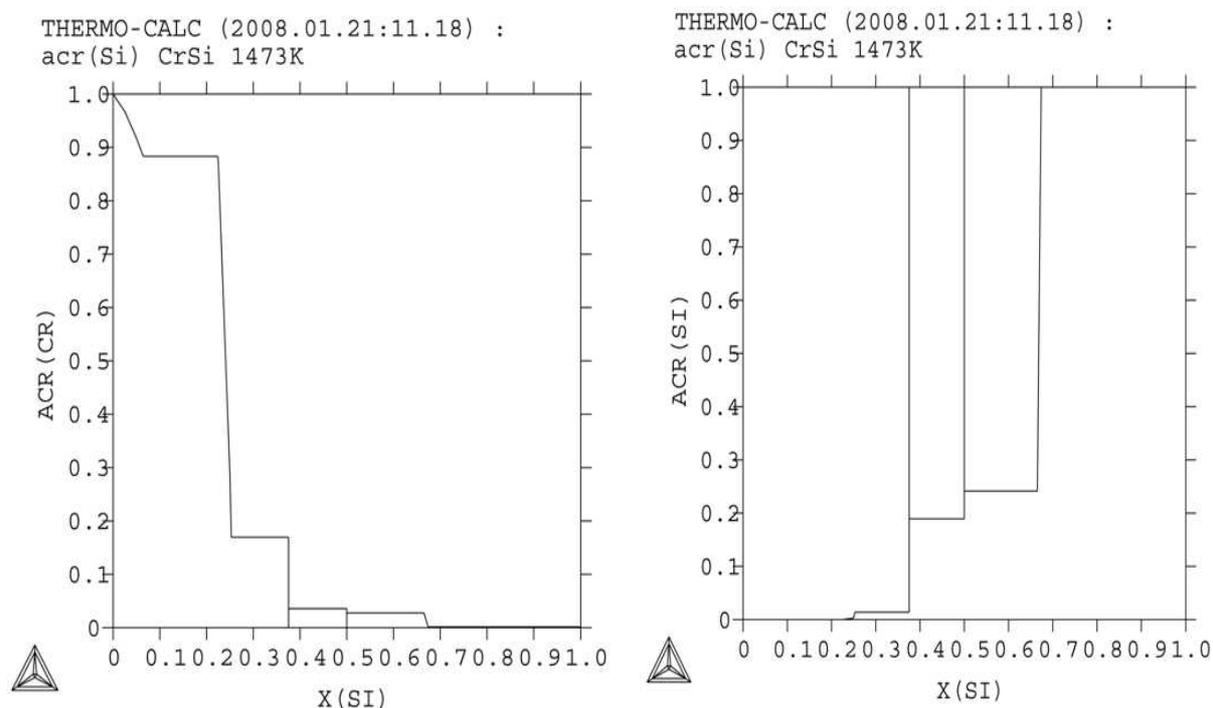
Référence	Enthalpie libre de Gibbs de formation à 1473 K de $(\text{Cr,Nb})_6\text{Si}_5$ (kJ/mol par atome)	Ecart relatif $(\Delta(\Delta G)/\Delta G_{\text{exp}})$ (%)
Cette étude	- 68,7	//
Calculée par [7]	- 74,7	8,7
Calculée par [13]	- 66,0	3,9

Tableau IV-1: Enthalpie libre de Gibbs de formation à 1473 K de $(\text{Cr,Nb})_6\text{Si}_5$ et écart entre valeurs mesurées et calculées.

1.4 Intérêt de la mise à jour de la base de données ternaire Nb-Cr-Si

A ce stade du travail, les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont disponibles pour être intégrées dans tout modèle nécessitant la connaissance des équilibres locaux comme par exemple les transformations de phase telles que la solidification, la précipitation solide/solide,...

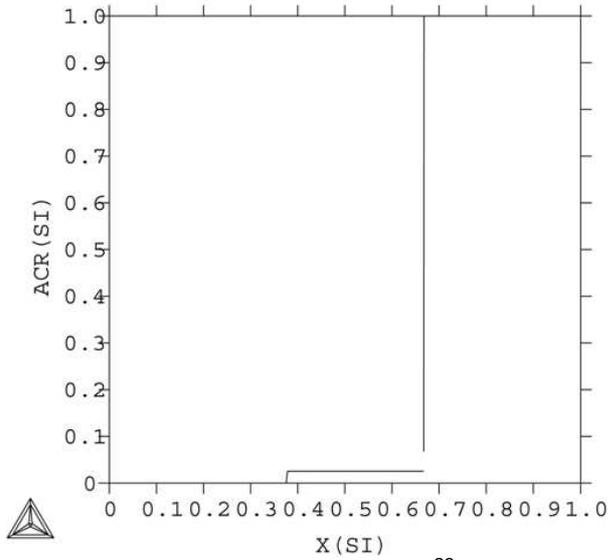
En ce qui concerne l'élaboration de revêtements par CVD (Chemical Vapor Deposition), les valeurs des activités élémentaires peuvent être déterminées et être utilisées par exemple dans le calcul des équilibres entre ciment et substrat mis en oeuvre dans les expériences de dépôt (cf chapitre VI). A titre d'exemple, la Figure IV-7 représente les valeurs des activités de chrome et de silicium dans les systèmes binaires Cr-Si et Nb-Si, et dans le système ternaire Nb-Cr-Si pour deux fractions atomiques constantes de Si : 0,454 et 0,55. Les deux fractions considérées correspondent respectivement à la teneur en Si caractéristique du composé $(\text{Nb, Cr})_6\text{Si}_5$ et celle imposée par un mélange particulier de $(\text{CrSi}_2+\text{Si})$ utilisé comme source de Cr et de Si dans un procédé de dépôt simplifié [4,8] (cf chapitre VI).



a. Cément A : $X(\text{Si})=0,55 \Leftrightarrow a(\text{Cr})=0,026$
Cément C : $X(\text{Si})=0,8 \Leftrightarrow a(\text{Cr})=0$

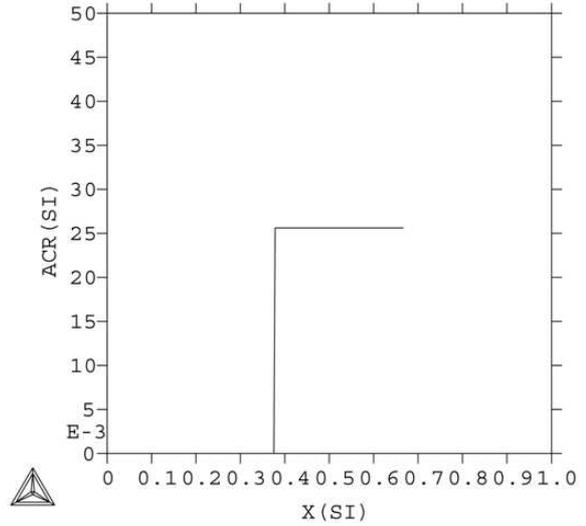
b. Cément A : $X(\text{Si})=0,55 \Leftrightarrow a(\text{Si})=0,24$
Cément C : $X(\text{Si})=0,8 \Leftrightarrow a(\text{Si})=1$

THERMO-CALC (2008.01.21:11.24) :
acr(Si) NbSi 1473K



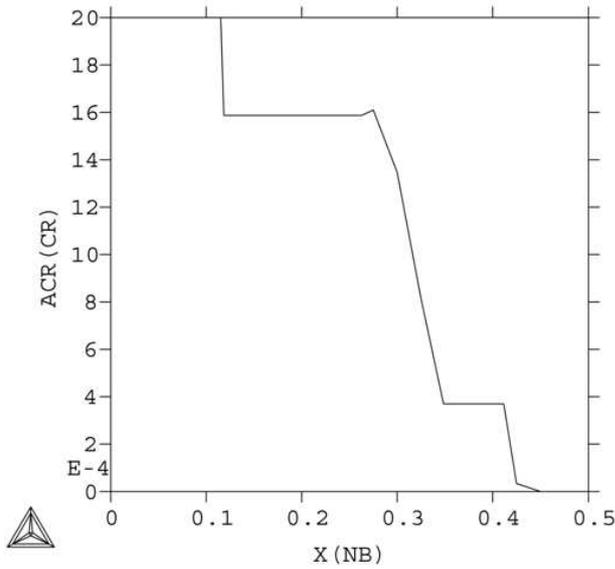
c. Equilibre Nb/Nb₅Si₃ : a(Si)= 10⁻²³
Equilibre Nb₅Si₃/NbSi₂ : a(Si)=0,026

THERMO-CALC (2008.01.21:11.24) :
acr(Si) NbSi 1473K



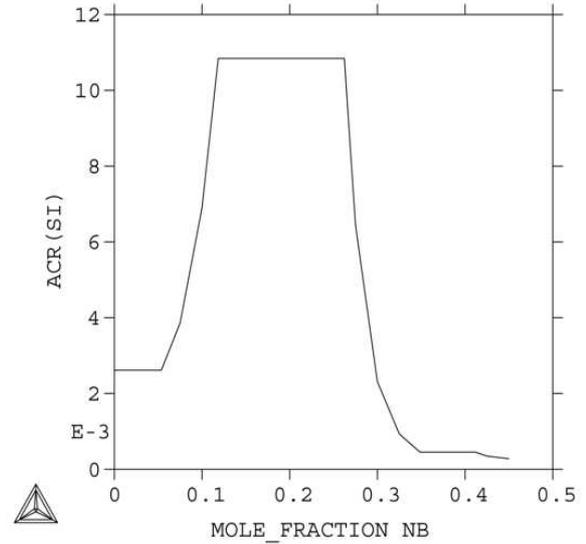
d. Equilibre Nb₅Si₃/NbSi₂ :
0,375<X(Nb)<0,667<=> a(Si)=0,026
Equilibre NbSi₂/Si : a(Si)=1

THERMO-CALC (2008.01.21:11.05) :
acr(Cr) CrNbSi 1473K x(Si)=.55



e.

THERMO-CALC (2007.12.19:18.14) :
acr(Si) CrNbSi 1473K x(si)=.55



f.

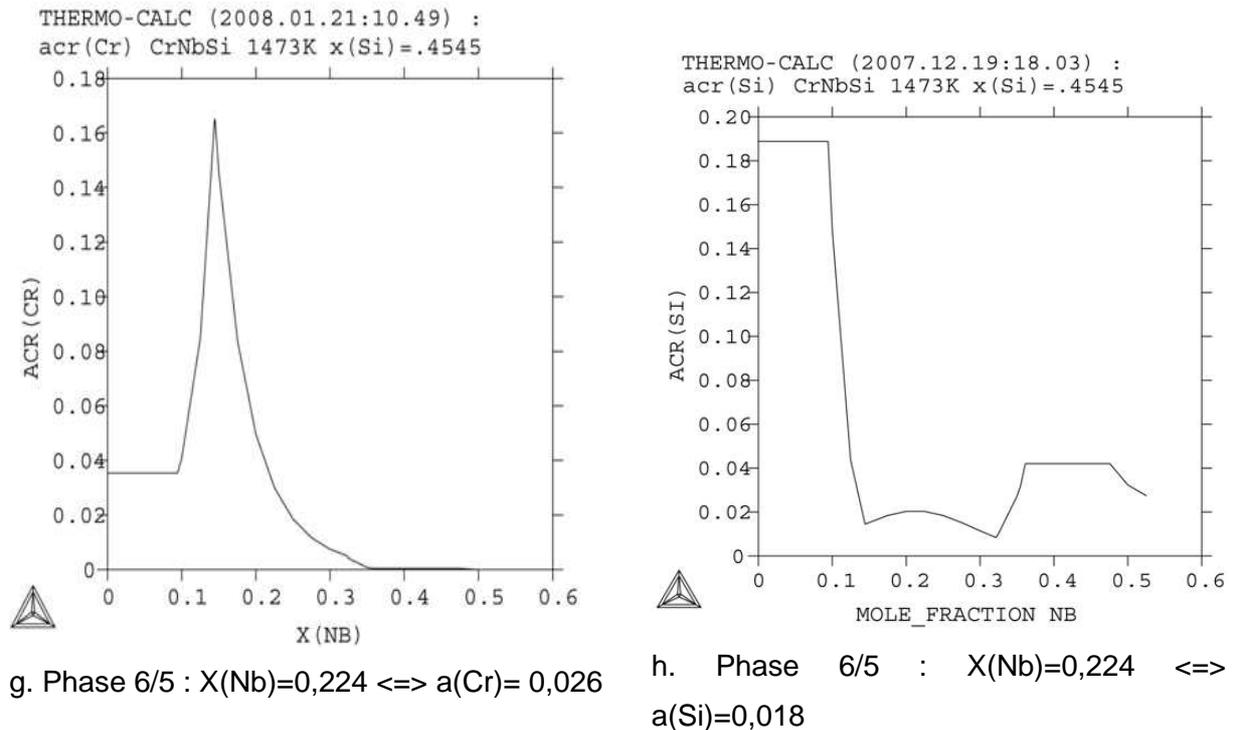


Figure IV-7 : activités de Cr et de Si en fonction de la teneur $X(i)$ de l'élément $i=\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Si}$.

Comme le montrent les représentations a et b, les valeurs des activités sont très différentes des fractions atomiques, utilisées à défaut par Gaillard-Allemand *et al.* [4] pour réaliser leurs calculs de flux et de gradients de gaz chlorés. Ce travail méritera d'être repris ultérieurement.

2 Etude du système Nb-Ru-Al

Dans le cadre du développement de nouveaux revêtements à base d'aluminiums de ruthénium pour alliages de niobium, une bonne connaissance thermodynamique du système ternaire Nb-Ru-Al est nécessaire. En effet, l'étude de la compatibilité entre substrat et revêtements est directement liée aux équilibres entre phases. C'est dans ce contexte que la modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) de ce système ternaire a été entreprise. Dans un premier temps, il a été nécessaire d'établir une modélisation la plus complète possible des trois bordures binaires afin d'entreprendre les premières tentatives de modélisation du système ternaire. Les résultats des diverses modélisations réalisées dans ce travail et présentées dans ce chapitre sont relativement complets en ce qui concerne les systèmes binaires mais partiels concernant le système ternaire du fait du faible nombre de données expérimentales, tant diagrammatiques que

thermodynamiques et plus particulièrement pour le domaine de compositions inférieures à 50 at. % de ruthénium.

2.1 La bordure Al-Nb

Du fait de son rôle très important dans les alliages destinés aux applications aéronautiques, ce système a fait l'objet de nombreuses études expérimentales tant d'un point de vue des données diagrammatiques que thermodynamiques. La modélisation qui en a été faite et qui est actuellement admise est celle proposée par Saunders [14]. C'est cette description que nous avons intégrée à notre banque ternaire. Le Tableau IV-2 récapitule les différentes phases du système. Les valeurs des paramètres optimisés [14] sont données au paragraphe 2.5 (Tableau IV-15) et le diagramme de phases obtenu est présenté à la Figure IV-8.

Phase	Prototype	Symbole Pearson Groupe d'espace	Désignation Strukturbericht	[Ref.]	Nom dans la banque
L					L
(Al)	Cu	cF4 Fm-3m	A1		A1
(Nb)	W	cI2 Im-3m	A2		A2
AlNb ₃	Cr ₃ Si	cP8 Pm-3n	A15	[6]	AlNb ₃
AlNb ₂	σ-CrFe	tP30 P4 ₂ /mnm	D8 _b	[6]	σ
Al ₃ Nb	Al ₃ Ti	tI8 I4/m3m	D0 ₂₂	[6]	Al ₃ Nb

Tableau IV-2 : Structures cristallines des phases du système Al-Nb.

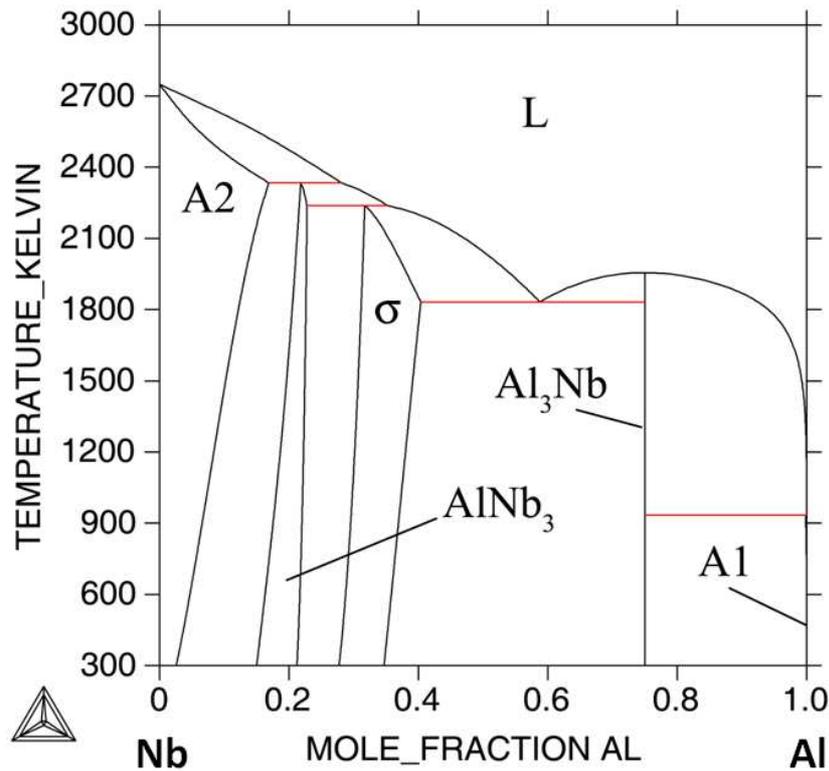


Figure IV-8 : Diagramme de phases Al-Nb calculé d'après [14].

2.2 La bordure Ru-Al

2.2.1 Présentation du système

Le premier diagramme de phases Ru-Al a été publié par Obrowski [15]. Ensuite, plusieurs mises à jour ont été réalisées [16, 17, 18]. Une première modélisation du système basée sur ces travaux a été effectuée par Prins *et al.*, en 2003 [19], dont le diagramme calculé est présenté Figure IV-9. Depuis, des nouvelles données expérimentales ont été publiées [20, 21] et compilées par Mücklich *et al.* [22] qui a proposé le diagramme de phases présenté à la Figure IV-10 et dans le Tableau IV-3.

On note sur cette dernière version du diagramme de phases la présence d'une nouvelle phase Ru_2Al_5 , mise en évidence par Mi *et al.* [20]. On y observe également qu'à l'exception de RuAl, tous les composés intermédiaires peuvent être considérés comme stoechiométriques. Le domaine d'homogénéité de la phase B2-RuAl a été caractérisé par Gobran *et al.* [21] ainsi que la nature des défauts cristallins responsables de son écart à la stoechiométrie. D'après cet auteur, il s'agit de mécanismes conjoints de types substitutionnels et lacunaires. Cette hypothèse n'ayant pas été vérifiée par des mesures de

densités par exemple, seule la double substitution a été prise en compte afin de décrire cette phase dans notre modélisation.

On remarque également sur cette version que la solubilité de Al dans la solution solide (Ru) atteint 14% à la température eutectique de 1920°C.

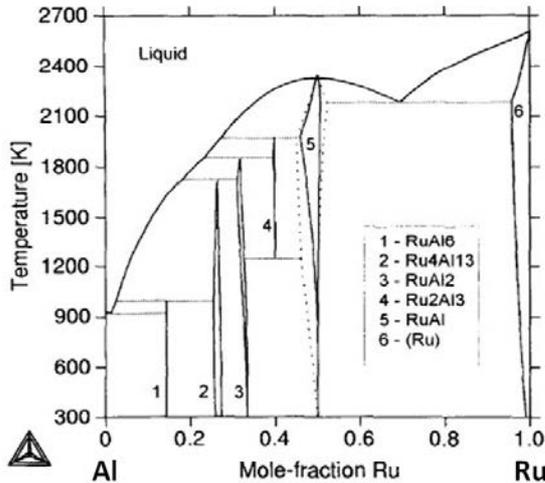


Figure IV-9 : Diagramme Ru-Al calculé par [19].

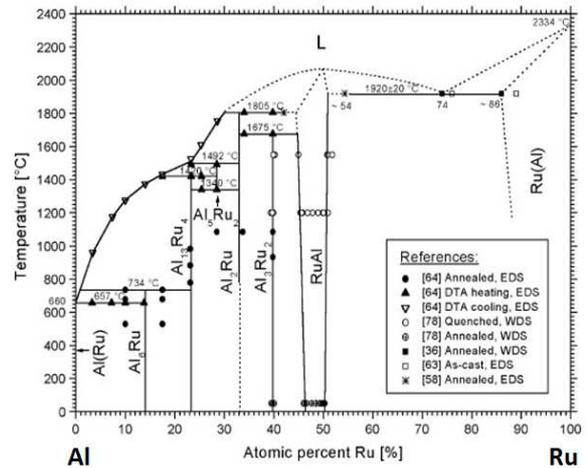


Figure IV-10 : Diagramme Ru-Al actualisé [22].

Phase	Prototype	Symbole Pearson Groupe d'espace	Désignation Struktur-bericht	Ref.	Nom dans la banque
L					L
(Al)	Cu	cF4 Fm-3m	A1		A1
(Ru)	Mg	hP2 P6 ₃ /mmc	A3		A3
RuAl ₆	MnAl ₆	oC28 Pm-3n		[23]	RuAl ₆
Ru ₄ Al ₁₃	Fe ₄ Al ₁₃	mC102 C2/m		[24]	Ru ₄ Al ₁₃
Ru ₂ Al ₅	Fe ₂ Al ₅	oC Cmcm		[20]	Ru ₂ Al ₅
RuAl ₂	CaC ₂	tI6 I4/mmm	C11α	[15]	RuAl ₂
	TiSi ₂	oF24 Fddd	C54	[25]	

Ru_2Al_3	Ni_2Al_3	hP5 P-3m1	D5_{13}	[25]	Ru_2Al_3
RuAl	CsCl	cP2 Pm-3m	B2	[25]	B2

Tableau IV-3 : Structures cristallines et description des phases du système Al-Ru d'après [22].

2.2.2 Modélisation

Dans le cadre de ce travail, une nouvelle modélisation du système a été réalisée en tenant compte des informations expérimentales les plus récentes.

La bonne cohérence obtenue pour les différentes données diagrammatiques est illustrée à travers le diagramme de phases présenté à la Figure IV-11 ainsi que dans le Tableau IV-4 qui récapitule l'ensemble des situations invariantes du système. On peut noter sur la Figure IV-11 une difficulté à rendre compte de l'ensemble des points liquidus obtenus par [20]. Ceci est certainement dû au fait que contrairement aux températures invariantes obtenues par cet auteur par des analyses ATD au chauffage, ces points liquidus ont été déterminés au refroidissement ce qui entraîne dans la plupart des cas des surfusions qui peuvent être très importantes.

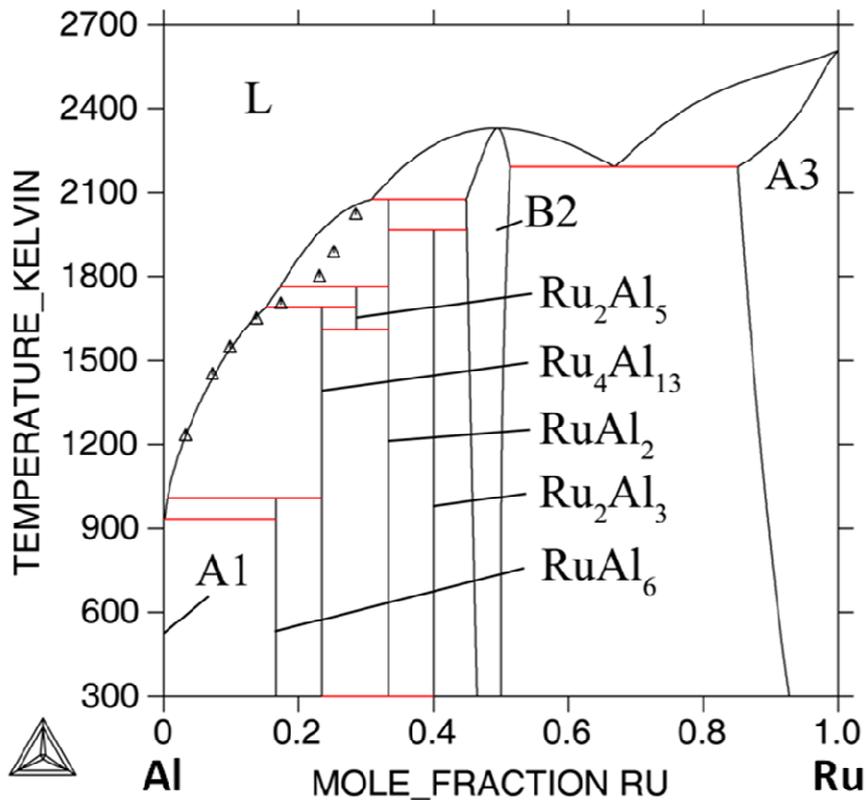


Figure IV-11 : Diagramme de phases Al-Ru calculé dans ce travail (Δ : données de [20]).

Réaction (at. % Ru)				T (K)	Ref.
L	↔	RuAl	+ (Ru)	2193	[22]
~74		~54	~86	2191	[C T]
67		51,4	85,1		
L	↔	RuAl		2333	[15]
50		50		2331	[C T]
49,5		49,5			
RuAl ₂	↔	L	+ RuAl	2078	[22]
		~29	~44	2077	[C T]
		30,9	44,9		
Ru ₂ Al ₃	↔	RuAl ₂	+ RuAl	1948	[22]
			~44	1968	[C T]
			45		
Ru ₂ Al ₅	↔	L	+ RuAl ₂	1765	[22]
		~23		1764	[C T]
		17,3			
Ru ₄ Al ₁₃	↔	L	+ Ru ₂ Al ₅	1693	[22]
		~16		1691	[C T]
		15,2			
Ru ₂ Al ₅	↔	Ru ₄ Al ₁₃	+ RuAl ₂	1613	[22]
				1612	[C T]
RuAl ₆	↔	L	+ Ru ₁₃ Al ₄	1007	[22]
		~1,5		1007	[C T]
L	↔	(Al)	+ RuAl ₆	930	[22]
0,1		0		932,3	[C T]
0,2		0			

Tableau IV-4 : Valeurs expérimentales [22] et calculées dans ce travail [C T] pour les réactions invariantes du système Al-Ru.

En ce qui concerne les données thermodynamiques dans ce système, seule l'enthalpie de formation de RuAl a été déterminée expérimentalement par W. G. Jungl [26] et plus récemment par H. N. Su [27]. C'est la valeur proposée par ce dernier qui a été retenue dans notre modélisation. Le

Tableau IV-4 donne les enthalpies standard de formation des différents composés calculées par la présente description basée sur [27]. Les valeurs obtenues par les calculs *ab initio* ne sont données qu'à titre indicatif.

Phase	ΔH (kJ/mol at)	Méthode [ref.]
RuAl ₆	-33,09	Calcul, [C T]
Ru ₄ Al ₁₃	-43,04	Calcul, [C T]
Ru ₂ Al ₅	-40,8	Calcul, [C T]
RuAl ₂	-46,54	Calcul, [C T]
Ru ₂ Al ₃	-49,81	Calcul, [C T]
RuAl	-62,05	Expér., calorimétrie [26]
	-54,5	Expér., calorimétrie [27]
	-70,74	Ab initio [28]
	-58,15	Ab initio [29]
	-95,51	Ab initio [30]
	-54,32	Calcul, [C T]

Tableau IV-5 : Enthalpies standard de formation des composés du système Al-Ru.

2.3 La bordure Nb-Ru

2.3.1 Le système d'après la littérature actuelle

La description du système Nb-Ru acceptée aujourd'hui est celle compilée par Massalski [31] dont la Figure IV-12 donne le diagramme et le Tableau IV-6 la structure des phases stables. Cette version est basée principalement sur les travaux de Dwight [32], Bender *et al.* [33], Raub *et al.* [34], Hurley *et al.* [35] et Tsukamoto *et al.* [36].

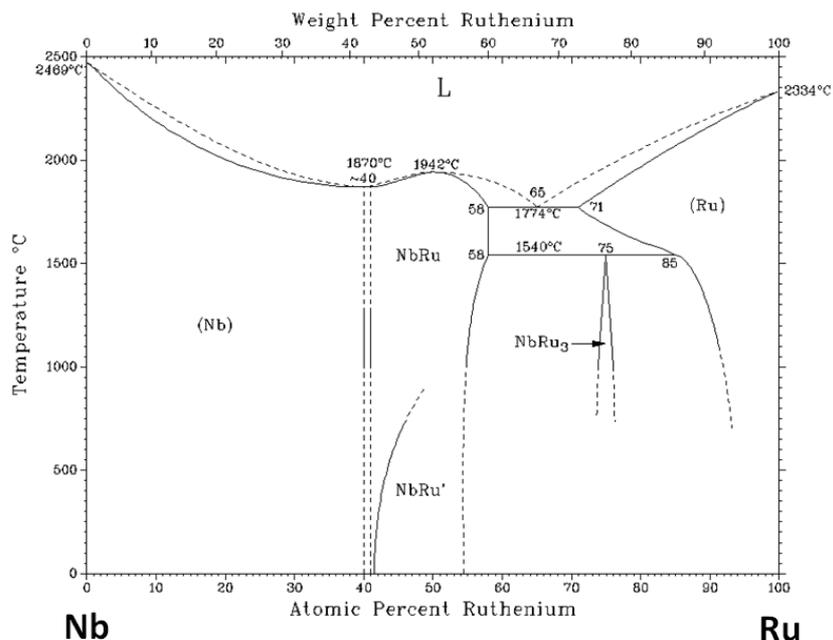


Figure IV-12 : Diagramme de phase Nb-Ru d'après Massalski [31].

Phase	Prototype	Symbole Pearson Groupe d'espace	Désignation Strukturbericht	Ref.	Nom dans la banque
L					L
(Nb)	W	cI2 Im-3m	A2	[31]	A2
(Ru)	Mg	hP2 P6 ₃ /mmc	A3	[31]	A3
NbRu	CsCl	cP2 Pm-3m	B2	[31]	B2
NbRu'	AuCu	tP2 P4/mmm	L1 ₀	[31]	
NbRu ₃	AuCu ₃	cP4 Pm-3m	L1 ₂	[31]	

Tableau IV-6 : Structures cristallines et descriptions des phases du système Nb-Ru d'après [31].

Ce système présente des solutions solides (Nb) et (Ru) relativement étendues ainsi que deux composés intermédiaires : NbRu et NbRu₃. Le premier (NbRu), de large domaine d'existence, présente une transformation de type martensitique aux environs de 900°C produisant le passage de la phase cubique type CsCl à une phase quadratique, puis une deuxième transformation vers 750°C permettant le passage à la structure orthorhombique ou monoclinique [37]. La première transition est celle dont le caractère à mémoire de forme de ces alliages dépend et qui suscite actuellement l'attention de nombreux chercheurs.

Dans le cadre de ce travail visant à décrire la coupe isotherme à 1100°C du système ternaire Al-Nb-Ru, nous n'avons pas considéré ces transitions. Par contre, nous avons porté notre attention sur la transition A2-B2 ((Nb)-RuAl) et plus particulièrement sur sa nature (1^{er} ou 2^{ème} ordre) ainsi que sur les limites de solubilité de ces deux phases. Nous avons également cherché à caractériser les équilibres mettant en jeu le composé NbRu₃ qui sont apparus incohérents avec nos observations faites dans la partie riche en Ru (> 50%) du système ternaire. Pour ce faire, nous avons entrepris une étude expérimentale des équilibres entre phases de cette bordure dont les résultats sont présentés au paragraphe suivant.

En ce qui concerne les grandeurs thermodynamiques, aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature, seule une estimation obtenue par calcul *ab initio* par Curtarolo [38] de l'enthalpie standard de formation de NbRu-B2 a été relevée. C'est pourquoi, nous

avons procédé également à des premiers essais de détermination de l'enthalpie de formation à haute température (1500°C) par calorimétrie en réaction directe.

2.3.2 Etude expérimentale

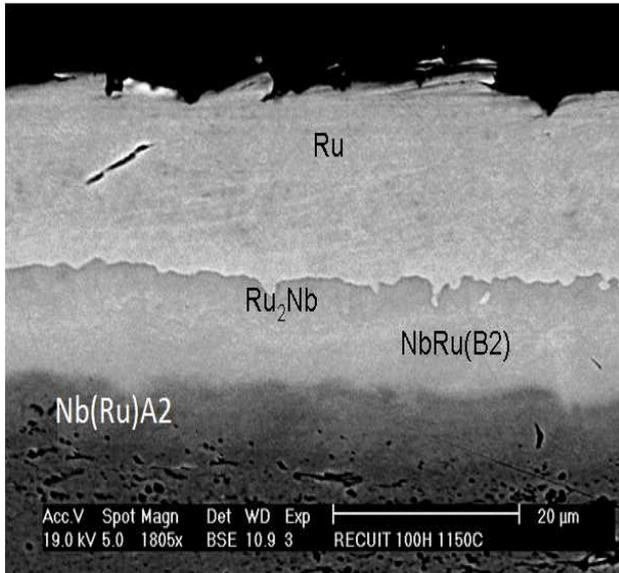
La caractérisation des équilibres entre phases a été effectuée à partir de deux séries d'expériences :

1- Des alliages ont été préparés à partir des éléments purs sous forme pulvérulente et compactés, scellés sous vide en ampoule de silice puis recuits. Les échantillons ont ensuite été caractérisés pour les analyses compositionnelles par microsonde électronique et structurales par DRX. Les résultats obtenus pour les différentes compositions visées et conditions de recuits sont répertoriés dans le Tableau IV-7.

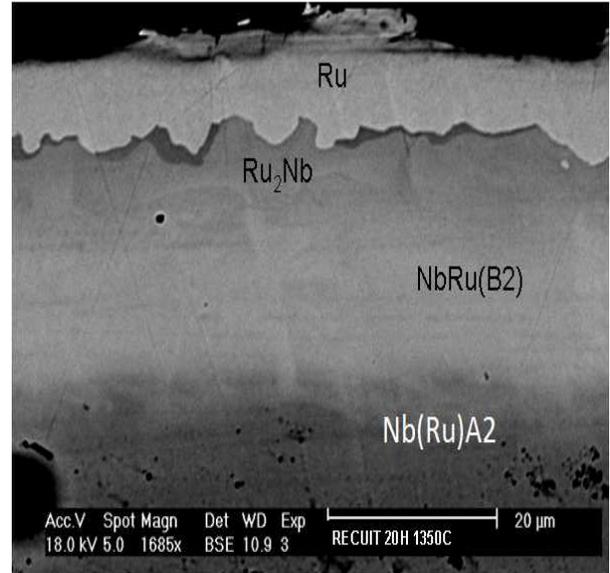
Echantillon N°	Composition visée (Ru at %)	Recuits	Phases en équilibre		Remarque
			Composition (Ru at %)	Structure	
1	55	1200°C 500 h	52,47	L1 ₀	NbO (traces)
2	60		58,35 65,34	L1 ₀ Rh ₅ Ge ₃	
3	70		67,48 77,33	Rh ₅ Ge ₃ A3	
4	85		86,3	A3	
5	70	1350°C 360 h	67,57 77,84	Rh ₅ Ge ₃ A3	
6	80		80,05	A3	

Tableau IV-7 : Résultats des analyses microsonde et DRX des alliages NbRu synthétisés sur poudres.

2- Des couples de diffusion ont été préparés en pratiquant un dépôt PVD de ruthénium de 20 µm sur des plaquettes de niobium puis recuits à deux températures différentes (1150°C et 1350°C). La Figure IV-13 montre l'évolution des zones de diffusion ainsi obtenues et la Figure IV-14 en donne les profils de concentration.

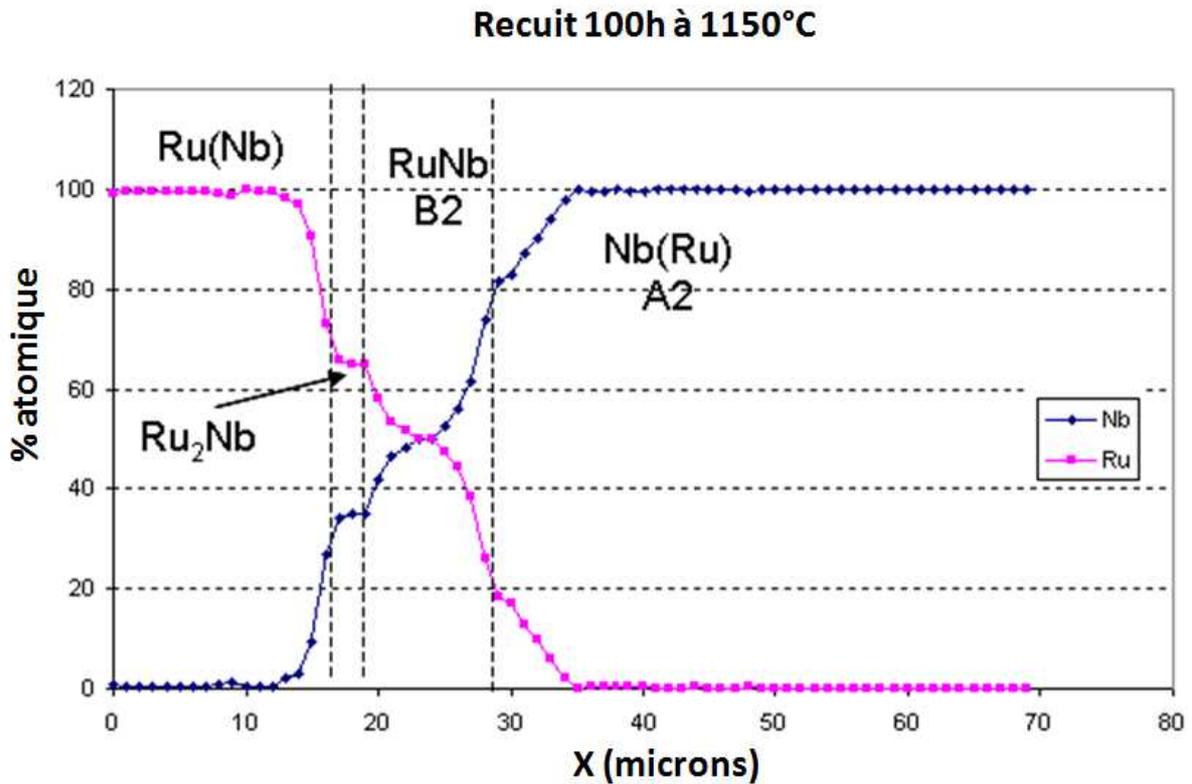


a.

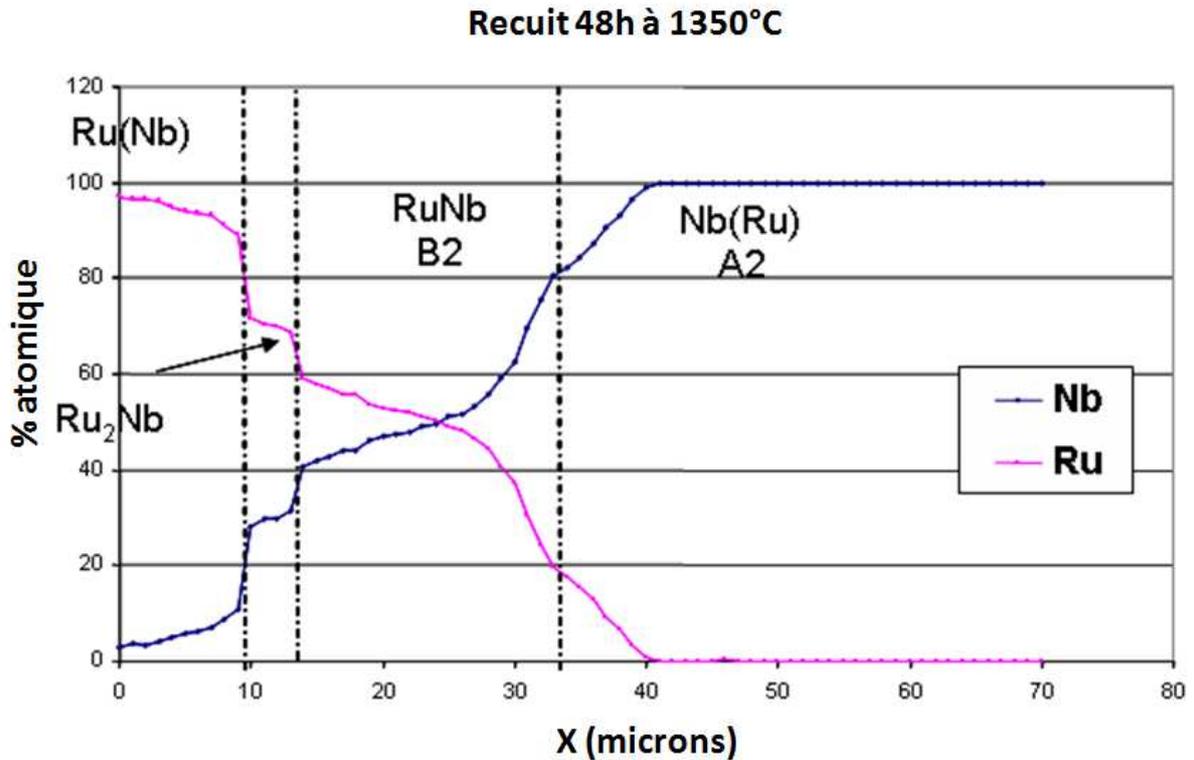


b.

Figure IV-13 : Microstructure des zones de diffusion existant dans les couples de diffusion réalisés entre Nb et Ru et recuit à (a) 1150°C et (b) 1350°C.



a.



b.

Figure IV-14 : Profils de concentration des couples de diffusion Nb-Ru recuits à 1150°C (a) et 1350°C (b).

Les principales informations déduites de cette étude expérimentale dans le domaine de température 1150-1350°C peuvent être résumées comme suit :

- Il n'existe pas de composé de composition proche de NbRu_3 de structure type AuCu_3 (Pm-3m) ;
- mais plutôt un composé de composition proche de NbRu_2 dont la structure cristallographique a pu être identifiée sans ambiguïté. Il est orthorhombique, isotype de Rh_5Ge_3 (Pbam). Son étude structurale fine a été initiée à partir de diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des alliages pulvérulents. Elle est présentée au paragraphe 2.5 ;
- ce composé NbRu_2 admet un léger domaine de solubilité qui s'étend de $65,3 < \% \text{ at Ru} < 67,5$. A 1200°C, il est en équilibre avec la solution solide (Ru) contenant 22,7 % at de Nb et le composé NbRu-B2 à la composition de 58,3 % at de Ru ;
- nous n'observons pas sur les couples de diffusion (Figure IV-14) de domaine biphasé séparant la solution solide (Nb)-A2 et le composé NbRu-B2 mais plutôt une évolution continue de la composition caractéristique d'une transformation A2-B2 du second ordre. A partir du point d'inflexion de cette évolution (Figure IV-14b), la composition de l'alliage subissant cette transition ordre-désordre est estimée à 20 % at de Ru.

2.3.3 Modélisation

Toutes ces informations nouvelles associées à celles de la littérature ont permis d'établir une modélisation de type CALPHAD de ce système. Les modèles utilisés dans cette description et plus particulièrement celui assurant la transition ordre-désordre sont explicités au paragraphe 2.5. Le diagramme de phases ainsi calculé est donné à la Figure IV-15.

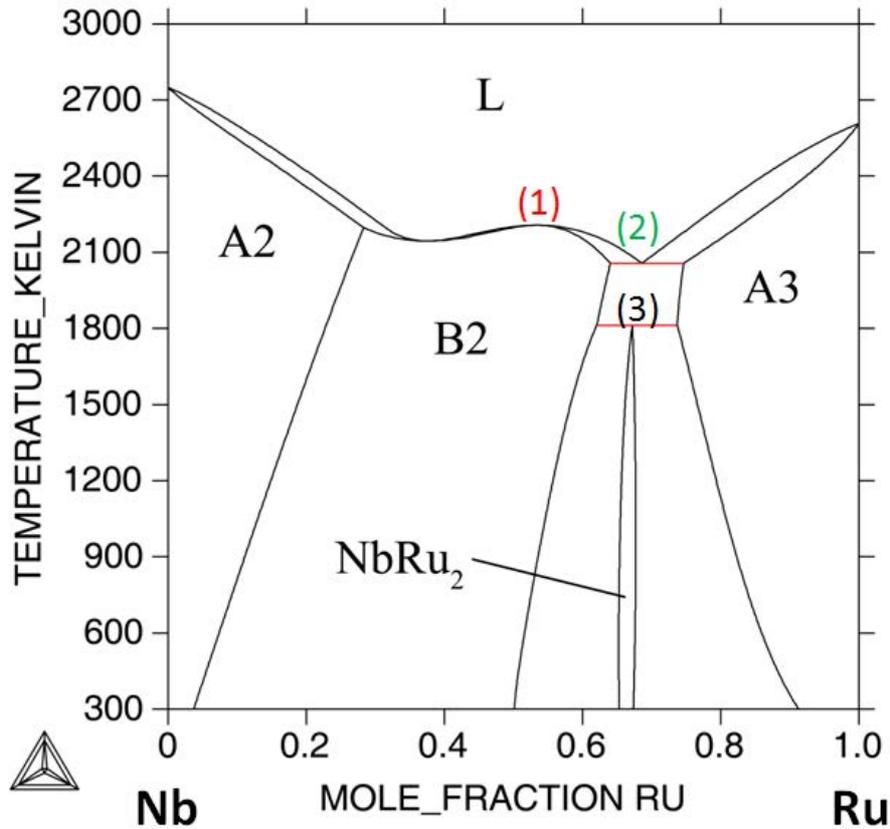


Figure IV-15 : Diagramme de phases Nb-Ru modélisé dans ce travail.

	Réaction (at. % Ru)	T (K)	Ref.
(1)	L ↔ B2	2215	[31]
	50 50 53,4 53,4	2207	[C T]
(2)	L ↔ B2 + A3	2047	[31]
	65 58 71 68,6 64 74,6	2056	[C T]
(3)	NbRu ₂ ↔ B2 + A3	1813	[31]
	75 58 85 67,2 62,1 73,7	1813	[C T]

Tableau IV-8 : Valeurs expérimentales [31] et calculées dans ce travail [C T] pour les réactions invariantes du système Nb-Ru.

Dans le modèle des transitions ordre-désordre, les 2 phases sont décrites comme une seule phase présentant un caractère ordonné ou non suivant la composition. La Figure IV-16 montre l'évolution de l'enthalpie libre ainsi obtenue. On y notera la continuité des potentiels chimiques et de l'énergie de Gibbs caractéristiques d'une transition de second ordre. La Figure IV-17 indique la distribution des deux éléments sur les deux sous-réseaux de part et d'autre de cette transition A2 \rightleftharpoons B2.

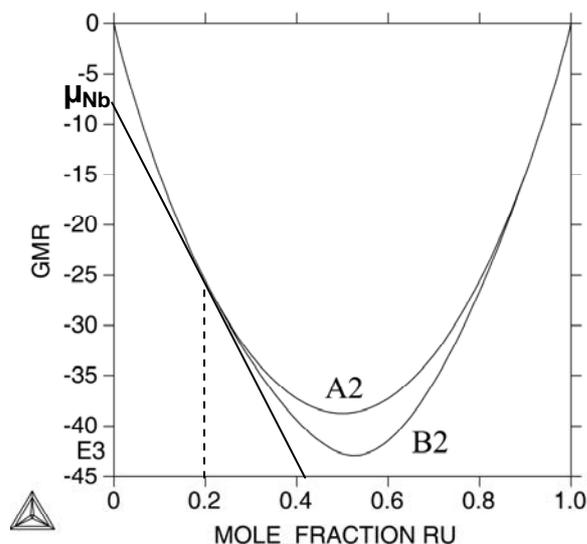


Figure IV-16 : Enthalpie libre calculée à 1350°C (J/mol at).

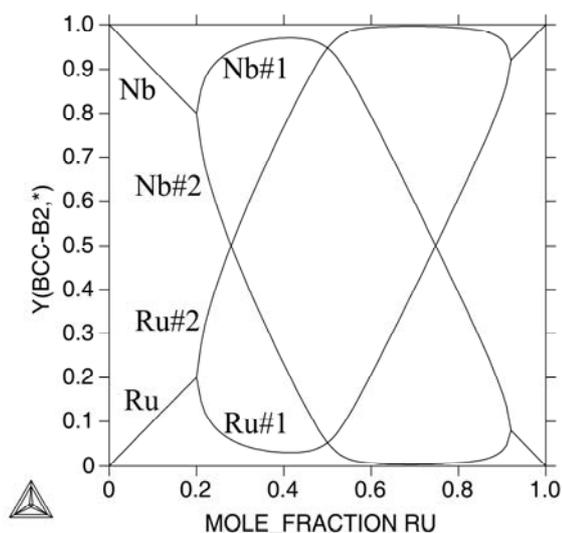


Figure IV-17 : Distribution des éléments sur les 2 sous-réseaux calculée à 1350°C.

Le Tableau IV-9 résume les données enthalpiques mesurées ou calculées sur ce système. Concernant le composé NbRu-B2, on observe un relativement faible écart à 1773 K entre la valeur mesurée et celle obtenue par notre modélisation ; ceci bien que cette donnée expérimentale n'ait pas été utilisée lors de l'établissement de notre optimisation car ayant été obtenue ultérieurement.

Phase	(at % Ru)	T (K)	ΔH (kJ/mol at)	Méthode [ref.]
NbRu ₂	67	298	-15,9	Calcul, [C T]
NbRu-B2	51,4	1773	-13,2	Expér., calorimétrie [39]
	51,4	1773	-19,0	Calcul [C T]
	50	298	-14,3	<i>Ab initio</i> [38]
	50	298	-22,1	Calcul [C T]

Tableau IV-9 : Enthalpies de formation (Etats de réf. : Nb-BCC ; Ru-HCP) des composés du système Nb-Ru.

2.4 Le système ternaire Nb-Ru-Al

2.4.1 Présentation

Malgré son intérêt, il n'existe que très peu d'informations sur ce système. La section isotherme à 1100°C étudiée et proposée en 1993 par Cerba *et al.* [40] est reportée à la Figure IV-18.

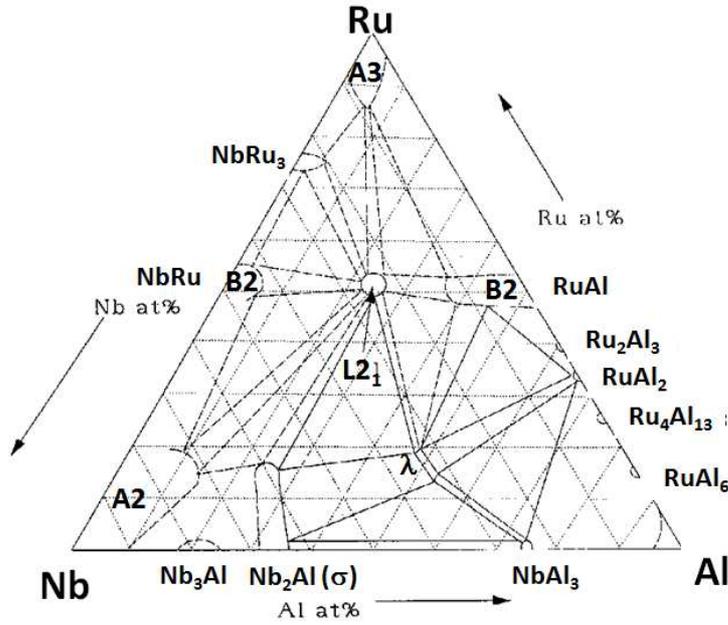


Figure IV-18 : section isotherme à 1100°C du système Nb-Ru-Al d'après Cerba *et al.* [40].

Comme on peut le constater par la présence des pointillés, de nombreux domaines de cette section restent incertains. Cela est dû aux difficultés expérimentales liées au caractère réfractaire du niobium et du ruthénium qui limitent la vitesse de diffusion élémentaire et rend difficile l'obtention de l'équilibre. Les auteurs signalent notamment que les épaisseurs des zones de diffusion des couples semi-infinis réalisés entre NbRu et RuAl restent limitées (5 μm) même après 100 heures de maintien à haute température (1100°C ou 1300°C).

Malgré cela, ces auteurs ont pu identifier et étudier les structures de deux composés ternaires présentés au Tableau IV-10.

Phase	Prototype	Symbole Pearson Groupe d'espace	Désignation Strukturbericht	Ref.	Nom dans la banque
λ	MgZn ₂	hP12 P6 ₃ /mmc	C14	[40]	C14
L2 ₁	AlCu ₂ Mn	cF16 Fm-3m	L2 ₁	[40]	L2 ₁

Tableau IV-10: Structures cristallines des phases ternaires du système Al-Nb-Ru [40].

Par ailleurs, selon Cerba, la limite de solubilité de l'aluminium dans la phase NbRu-B2 est de 8% ; celle du niobium dans la phase RuAl-B2 peut être estimée au minimum à 12% [41]. Des essais de substitutions ont également été réalisés faisant intervenir Ti, Mo et Cr. L'auteur signale clairement que l'introduction de Ti préserve la structure $L2_1$ du composé tout en permettant une fluctuation de sa composition qui peut être décrite comme suit : $Ru_{42 \Rightarrow 48}Nb_{13 \Rightarrow 20}Al_{6 \Rightarrow 22}Ti_{10 \Rightarrow 36}$. Cette dernière caractéristique est plutôt surprenante si on se réfère au caractère ponctuel de la phase proposée par le tracé de l'auteur (Figure IV-18). Des travaux plus récents réalisés en 2002 par J. Hols *et al* [42] font état de résultats de synthèse et s'accordent à reconnaître que les équilibres sont difficilement accessibles même après des temps de recuit prolongés. Les alliages testés peuvent être visualisés sur la coupe isotherme ternaire reportée à la Figure IV-19. Sur cette représentation, certaines conodes se coupent illustrant les propos de l'auteur relatifs à la difficulté d'obtenir l'équilibre. Par ailleurs, le nuage de points observé autour de la composition $NbRu_2Al$ semble indiquer l'existence probable d'un domaine de solution solide de la phase $L2_1$ corroborant ainsi l'effet de l'introduction de Ti mentionné par Cerba. De plus, les résultats récents de J. Hols *et al.* semblent également montrer l'existence d'une limite continue de la solution solide de Ru (cf Figure IV-19). En outre, ces auteurs indiquent la présence d'un équilibre biphasé entre la solution solide de Ru et le composé $L2_1$ mis en évidence par diffraction des rayons X et concernant la composition moyenne $Nb_{41}Ru_{52}Al_7$. Ces données remettent donc en cause le tracé proposé par Cerba.

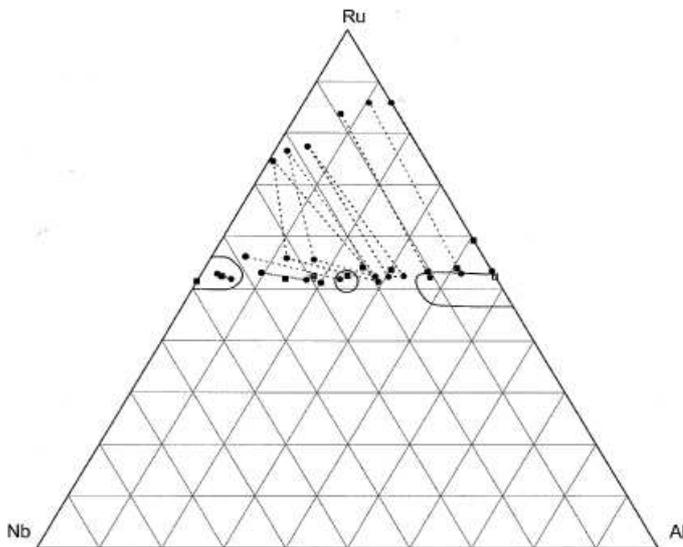


Figure IV-19 : Coupe isotherme à 1200°C du système Nb-Ru-Al proposée par J. Hols *et al.* [42].

2.4.2 Etude expérimentale

Afin d'améliorer la description des équilibres entre phases dans la partie riche en Ru (> 50 at %), une série d'alliages synthétisés sur poudres puis recuits à 1100°C a été étudiée.

Les compositions des phases en équilibre ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau IV-11 et présentées Figure IV-21.

Conode N°	Composition des phases en équilibre (at %)			Phases
	Al	Ru	Nb	
1	7,2	83,5	9,3	A3
	35,9	53,8	10,3	B2
2	6,7	79,7	13,6	A3
	36,3	51,4	12,3	B2
3	5,1	81,0	13,9	A3
	31,9	53,2	14,9	L2 ₁
4	3,0	77,3	19,7	A3
	25,1	53,8	21,1	L2 ₁
5	0,8	73,1	26,1	A3
	16,7	53,8	29,5	L2 ₁
6	11,5	51,4	37,1	B2
	18,6	51,3	30,1	L2 ₁

Tableau IV-11: Equilibres biphasés identifiés à 1100°C.

Des couples de diffusion réalisés à partir de l'aluminisation de plaquettes de niobium revêtues préalablement de ruthénium ont complété l'étude expérimentale. Les résultats obtenus confirment ceux des analyses des échantillons pulvérulents. L'ensemble des analyses compositionnelles des points constituant les profils élémentaires est reporté sur un diagramme ternaire à la Figure IV-20 permettant ainsi de visualiser "grossièrement" l'étendue des solutions.

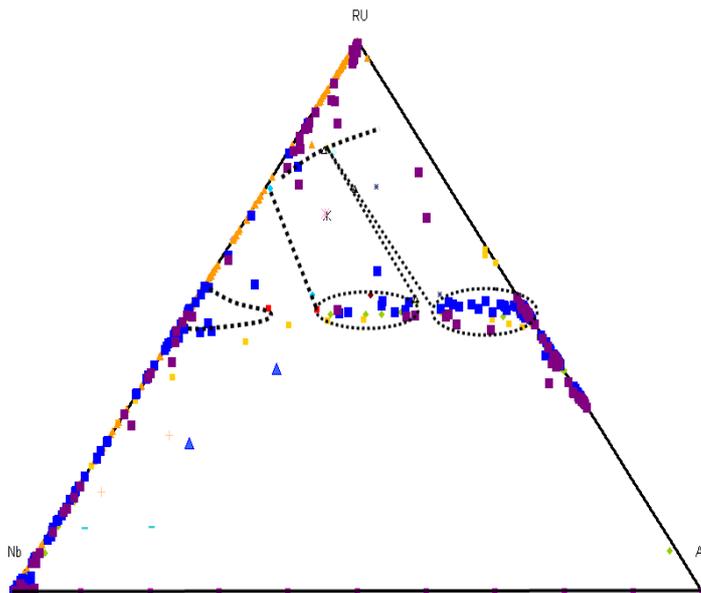


Figure IV-20: Vue globale de l'ensemble des points issus des profils élémentaires caractéristiques des couples de diffusion réalisés à partir de l'aluminisation de plaquettes de Nb revêtues de Ru.

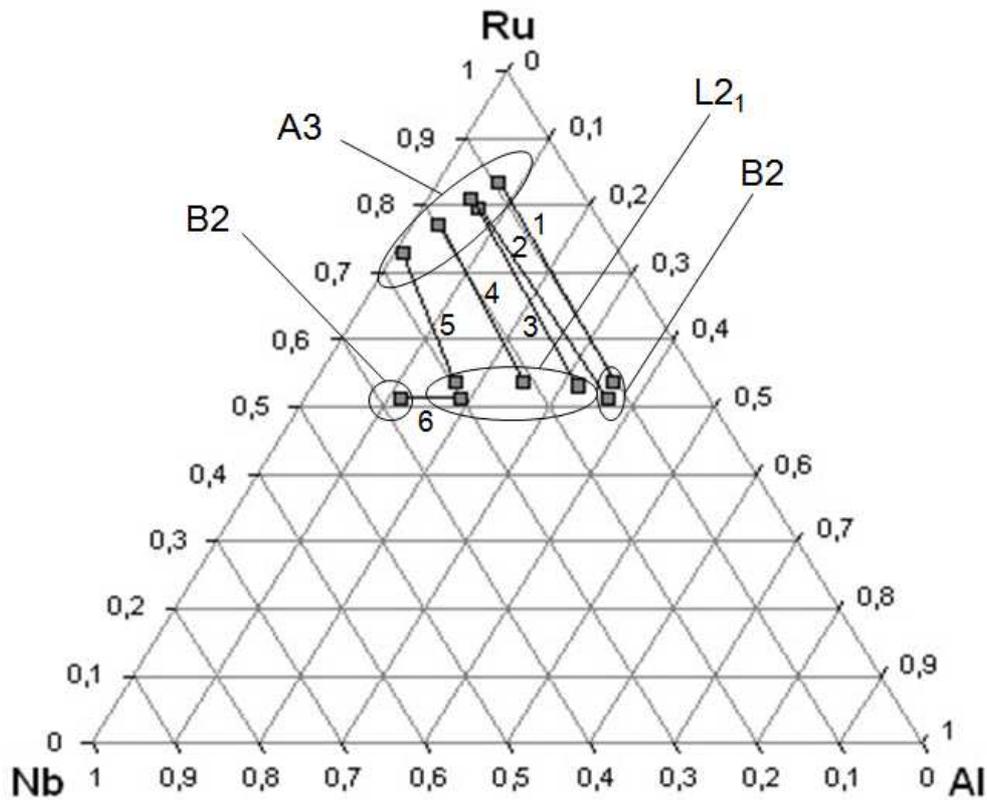


Figure IV-21 : Equilibres entre phases à 1100°C.

Malgré l'absence de résultats de diffraction de rayons X disponibles pour les alliages ternaires, mais en tenant compte des données expérimentales diagrammatiques cumulées de Cerba *et al.* [40, 41], Hols *et al.* [42], celles de la présente étude déduites des couples de diffusion (Figure IV-20) et des résultats de synthèses sur poudres, nous avons ainsi attribué les compositions dont les points sont cerclés sur la Figure IV-21 aux phases correspondantes et notées dans la dernière colonne du Tableau IV-11.

Les conclusions majeures tirées de ces résultats expérimentaux sont listées ci-dessous.

1. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de J. Hols *et al.* [42] et semblent donc contredire ceux de Cerba *et al.*[40] notamment ceux relatifs aux caractères ponctuel et ordonné du composé $L2_1$ - $NbRu_2Al$.
2. Les deux conodes 2 et 3 suggèrent clairement l'existence d'un domaine triphasé étroit entre la solution solide A3 de Ru, la phase $L2_1$ et $RuAl$ -B2.

3. Le domaine de la solution solide de Ru est plus étendu que celui proposé par Cerba et les points correspondant à la phase A3 indiquent la limite de solubilité ternaire de cette phase.
4. Il existe un léger écart à la stoechiométrie en Ru de cette phase ($L2_1$) de l'ordre de 4% at dont il ne sera pas tenu compte dans la modélisation.
5. Les limites des domaines de solution solide de B2 (NbRu et RuAl) en équilibre avec $L2_1$ sont précisées et sont cohérentes avec les données rapportées dans les études précédentes : solubilité de RuNb-B2 : 11% at en Al, solubilité de RuAl-B2 : ~12% at en Nb.

2.4.3 Modélisation

Une première modélisation permet de proposer la coupe ternaire à 1100°C (Figure IV-22). Toutefois, il convient de rappeler que le domaine de composition inférieur à 50% at en Ru n'est pas renseigné, ni du point de vue diagrammatique, ni en données thermodynamiques. Par conséquent, les solubilités dans les phases AlNb et RuAl ne sont pas prises en compte.

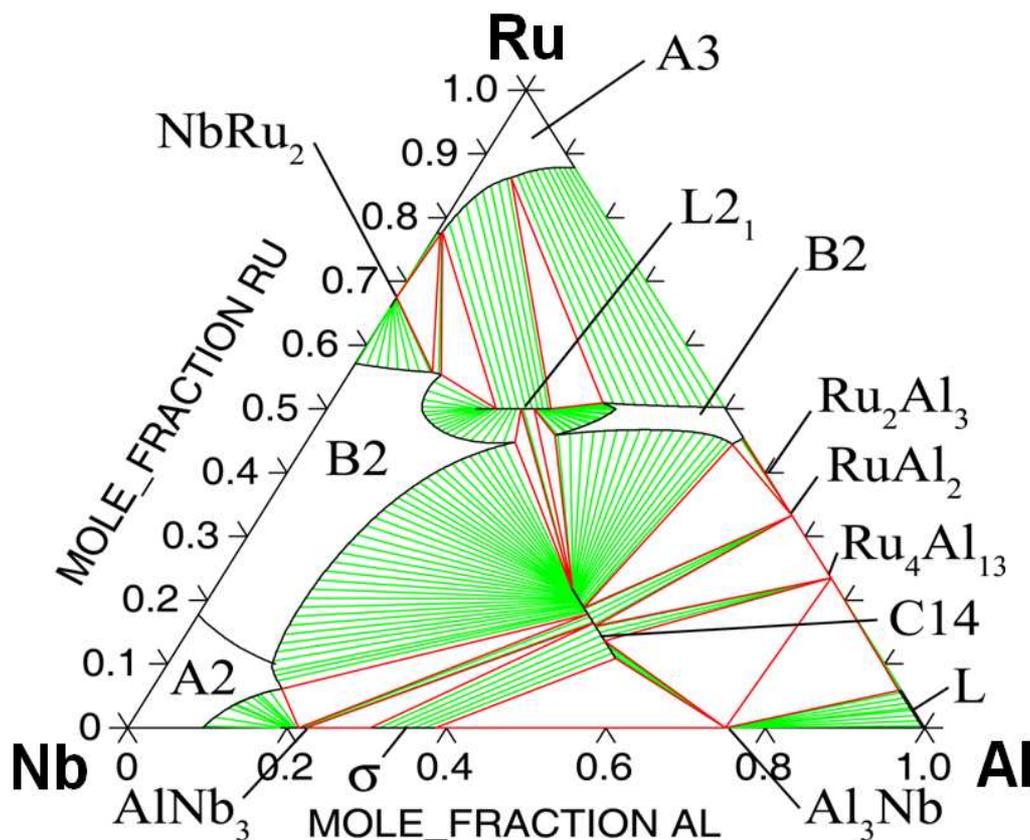


Figure IV-22: Section isotherme du système Nb-Ru-Al calculée à 1100°C à partir de la présente modélisation.

2.5 Analyse structurale du composé Ru_2Nb

Le composé de stoechiométrie type " Ru_2Nb " est de structure orthorhombique isotype de Rh_5Ge_3 (Pbam). Son existence n'est pas recensée par le diagramme de phases Nb-Ru admis encore actuellement (Figure IV-12) et obtenu à partir de données diagrammatiques. Celles-ci sont notamment des couples de diffusion réalisés par G.F. Hurley *et al.* [35] qui ont conclu à l'existence d'un domaine biphasé entre un composé $NbRu_3$ de structure $L1_2$ et une solution solide $NbRu$ ordonnée de type B2. Il convient de signaler que ces conclusions ne sont pas confortées par les résultats des calculs *ab initio* réalisés par Curtarolo *et al.* qui prévoient l'existence d'un composé orthorhombique Pmnb isotype de Co_2Si à la composition $NbRu_2$ [38]. En revanche, les informations données par ces calculs *ab initio* semblent conforter la validité de nos résultats expérimentaux (Tableau IV-7). On rappellera également que les calculs de ces auteurs réalisés à 0 K concluent également à l'existence d'une phase de composition $NbRu_3$ stable sous forme hexagonale $D0_{24}$, isotype de Ni_3Ti ($P6_3/mmc$), et métastable sous forme cubique $L1_2$, isotype de Cu_3Au ($Pm-3m$). Cette conclusion est cohérente avec les propriétés cristallographiques de ces deux types structuraux qui présentent de grandes similitudes. En effet, le passage de l'un à l'autre implique des translations simples des rangées atomiques décrites par Vilasi *et al.* [43].

Pour revenir à la détermination structurale de $NbRu_2$, les alliages analysés (recuits à 1200°C) sont constitués des deux phases suivantes : $Nb_{32,52}Ru_{67,48}$ et $Nb_{22,67}Ru_{77,33}$ (solution solide de Ru). Le traitement des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé par analyse Rietveld mettant en oeuvre le logiciel FULLPROF [44]. Quatre hypothèses différentes ont été testées. Le traitement a abouti au même facteur de mérite en ce qui concerne la solution solide de Ruthénium, $R_{bragg}=2,78\%$. Concernant le composé " $NbRu_2$ ", les coordonnées de la phase Rh_5Hf_3 (Pbam), paramètres de maille et coordonnées fractionnaires des sites atomiques, ont constitué les données initiales de l'affinement.

La première hypothèse testée n'a pas fait intervenir la composition déterminée expérimentalement à la microsonde électronique mais a supposé le respect de la stoechiométrie Ru_5Nb_3 en imaginant l'existence d'une éventuelle erreur de mesure de la composition. Le facteur de mérite dans ce cas est égal à 11,53%.

Dans le cas des trois autres hypothèses testées, la composition expérimentale a été prise en compte et fixée. Comparativement à la stoechiométrie du composé type Rh_5Hf_3 , celle du composé étudié présente un excès de métal précieux (Ru) par rapport à Nb. Par conséquent, Ru a été introduit sur les sites 4(h), 4(g) et 2(c) occupés par Rh dans la phase de référence et l'excès de Ru a été distribué dans un premier temps sur le site 2(c) puis sur le site 4(h) qui sont occupés dans le composé de référence par Hf. La valeur de R_{bragg} est égale à environ 3,4% dans ces deux cas de figure. La dernière hypothèse qui suppose une

distribution statistique de Ru et Nb sur tous les sites de la structure en vérifiant le rapport Ru/Nb = 67,48/32,52 a abouti au meilleur facteur de mérite : $R_{\text{bragg}} = 3,18\%$. Le détail des résultats obtenus est reporté dans le Tableau IV-12 et le Tableau IV-13.

	Ru_5Nb_3	$\text{Ru}_5\text{Nb}_{2,6}\text{Ru}_{0,4}$ (ordonné)		$\text{Ru}_5\text{Nb}_{2,6}\text{Ru}_{0,4}$ (statistique)
Paramètres (nm) Sites	a=0,53970(4) b=1,04850(7) c=0,41480(7)	A=0,53992(6) b=1,04848(3) c=0,41474(2)	a=0,53993(8) b=1,04850(6) c=0,41474(9)	a=0,53980(5) b=1,04840(2) c=0,41470(8)
2(a)	Nb	40% Ru 60% Nb	Nb	67,48% Ru 32,52 % Nb
4(h)	Nb	Nb	20% Ru 80% Nb	67,48% Ru 32,52 % Nb
2(c)	Ru	Ru	Ru	67,48% Ru 32,52 % Nb
4(g)	Ru	Ru	Ru	67,48% Ru 32,52 % Nb
4(h)	Ru	Ru	Ru	67,48% Ru 32,52 % Nb
	$R_{\text{bragg}} = 11,53\%$	$R_{\text{bragg}} = 3,33\%$	$R_{\text{bragg}} = 3,39\%$	$R_{\text{bragg}} = 3,18\%$

Tableau IV-12 : détail des hypothèses testées et des facteurs de mérite et paramètres de maille associés.

Données cristallographiques affinées : $R_{\text{Bragg}} = 3,18\%$				
Groupe d'espace	<i>Pbam</i> (55)			
Paramètres de maille	$a = 0,53980(5)$, $b = 1,04840(2)$, $c = 0,41470(8)$ nm, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90^\circ$ $V = 0,23386 \text{ nm}^3$, $a/b = 0,514$, $b/c = 2,554$, $c/a = 0,768$			
Coordonnées atomiques	Site	Elements	Wyck, Sym,	x y z
	Ge(1)Ru+Nb	2a	„2/m	0 0 0
	Ge(2)Ru+Nb	4h	„m	0,16045 0,14128 1/2
	Rh(1)Ru+Nb	2c	„2/m	0 1/2 0
	Rh(2)Ru+Nb	4g	„m	0,39699 0,24447 0
	Rh(3)Ru+Nb	4h	„m	0,16897 0,39441 1/2

Tableau IV-13 : caractéristiques cristallographiques du composé $\text{Nb}_{32,52}\text{Ru}_{67,48}$ après affinement.

La détermination structurale sera complétée en pratiquant des mesures de dispersion anormale au seuil d'absorption de Nb avec un rayonnement synchrotron à plusieurs

longueurs d'onde différentes. Cela a été pratiqué pour les phases issues du système Mo-Ru-Si et a permis de positionner sans ambiguïté Mo et Ru sur les sites structuraux [45].

2.6 Modèles thermodynamiques

2.6.1 Description des corps purs

L'évolution avec la température de l'énergie de Gibbs des éléments purs dans leurs états stables et métastables sont pris dans la base SGTE [46]. Sa forme générale est donnée par l'équation :

$$G_i^\varphi - H_i^{SER} = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (1)$$

où H_i^{SER} est l'enthalpie de l'élément i stable à 298,15 K.

Les énergies de Gibbs utilisées dans cette modélisation pour les constituants Al, Nb et Ru sont rappelées dans le Tableau IV-14.

2.6.2 Les solutions désordonnées de substitution

C'est le cas des solutions solides primaires (A1, A2, A3) ainsi que du liquide L.

L'énergie de Gibbs de ce type de phase s'exprime à partir de trois contributions :

$$G^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (2)$$

où ${}^{ref}G^\varphi$ est l'enthalpie libre de référence prenant en compte les corps purs pris avant le mélange et s'exprime par :

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i x_i (G_i^\varphi - H_i^{SER}) \quad (3)$$

et le terme de mélange idéal ${}^{id}G^\varphi$ est donné par l'entropie de configuration idéale :

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (4)$$

le terme d'excès sur lequel porte l'essentiel de la modélisation est décrit dans le cas d'une solution binaire par un polynôme de Redlich-Kister [47] :

$${}^{ex}G^\varphi = x_i x_j \sum_{\nu=0} {}^{\nu}L_{i,j}^\varphi (x_i - x_j)^\nu \quad (5)$$

où ${}^{\nu}L_{i,j}^\varphi$ est le paramètre d'interaction binaire des 2 constituants dans la solution φ et est dépendant du degré de développement ν . Il est donné en fonction de la température par une équation du type (1) mais s'exprime plus généralement de façon linéaire :

$${}^{\nu}L_{i,j}^{\varphi} = {}^{\nu}a_{i,j}^{\varphi} + {}^{\nu}b_{i,j}^{\varphi} \cdot T \quad (6)$$

Exemple du liquide binaire (Nb, Ru) :

$$G^L = x_{Nb} G_{Nb}^L + x_{Ru} G_{Ru}^L + RT (x_{Nb} \ln(x_{Nb}) + x_{Ru} \ln(x_{Ru})) \\ + x_{Nb} x_{Ru} ({}^0L_{Nb,Ru}^L + {}^1L_{Nb,Ru}^L (x_{Nb} - x_{Ru})) \quad (7)$$

Dans le cas de notre modélisation, l'extrapolation du terme d'excès dans les solutions ternaires à partir des descriptions binaires se fait par un modèle de Muggianu [48] qui, lorsque celles-ci sont faites par un polynôme de Redlich-Kister [48], se ramène à :

$${}^{ex}G^{\varphi} = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_{\nu=0} {}^{\nu}L_{i,j}^{\varphi} (x_i - x_j)^{\nu} \quad (8)$$

La prise en compte de paramètres d'interactions purement ternaires est possible ce qui se traduit par l'adjonction d'un terme du type :

$$+ x_i x_j x_k ({}^0L_{i,j,k}^{\varphi} x_i + {}^1L_{i,j,k}^{\varphi} x_j + {}^2L_{i,j,k}^{\varphi} x_k) \quad (9)$$

Notons que dans le cas de la présente description, aucun terme ternaire n'a été utilisé.

2.6.3 Compound Energy Formalism (CEF)

Ce formalisme dit également des « sous-réseaux » est décrit en détail par Hillert [49] aussi bien que par Sundman [50]. Il permet la description des propriétés thermodynamiques de phases présentant un ordre à grande distance plus ou moins important ce qui se traduit par l'utilisation de sous-réseaux. Il permet donc de décrire des phases totalement ordonnées telles que les composés stoechiométriques aussi bien que les phases totalement désordonnées (1 seul sous-réseau) telles que les solutions solides primaires ou des liquides. Il se ramène dans ce dernier cas au modèle présenté au paragraphe précédent.

Les différents termes de l'équation 2 s'expriment dans ce formalisme par :

$${}^{ref}G^{\varphi} = \sum_{end} G_{end}^{\varphi} \prod y_i^s \quad (10)$$

$$\text{avec } G_{end}^{\varphi} = \Delta G_{end}^{\varphi} + \sum_i n^s G_i^{stst} \quad (11)$$

et où :

y_i^s représente la fraction molaire du constituant i sur le sous réseau s dont le coefficient stoechiométrique est n^s ;

ΔG_{end}^{φ} est l'enthalpie libre de formation de chaque composé stoechiométrique possible dépendant des constituants présents sur chaque sous réseau ;

G_i^{stst} est l'énergie de Gibbs du constituant i dans son état standard.

Le terme de mélange idéal dû à l'entropie de mélange idéale est donné par :

$${}^{id}G^\phi = RT \sum_s n^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad (12)$$

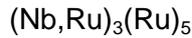
Le terme d'excès prenant en compte les interactions est décrit par un développement de Redlich-Kister [47] :

$${}^{ex}G^\phi = \sum_{ex} \Pi y_i^s \sum_{\nu=0} \nu L_{ex}^\phi (y_i^s - y_j^s)^\nu \quad (13)$$

le symbole " ex " représente toutes les solutions binaires possibles sur le sous réseau s et νL_{ex}^ϕ leurs paramètres d'interaction.

* Exemple du composé NbRu₂.

Cette phase dont la stoechiométrie idéale est donnée par Nb₃Ru₅ est stable dans le binaire Nb-Ru à environ 66% at. Ru soit approximativement NbRu₂. Pour traduire son domaine de solubilité côté Ru, nous avons fait l'hypothèse d'une substitution uniquement de Ru sur le sous réseau du Nb. Cela se traduit en considérant les 2 sous réseaux suivants :



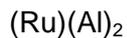
Son enthalpie libre suivant le CEF est alors donnée par

$$\begin{aligned} G^{NbRu_2} = & x_{Nb} G_{Nb}^{BCC} + x_{Ru} G_{Ru}^{HCP} + y'_{Nb} \Delta G_{Nb:Ru}^{NbRu_2} + y'_{Ru} \Delta G_{Ru:Ru}^{NbRu_2} \\ & + RT (y'_{Nb} \ln(y'_{Nb}) + y'_{Ru} \ln(y'_{Ru})) \\ & + y'_{Nb} y'_{Ru} {}^0L_{Nb,Ru:Ru}^{NbRu_2} \end{aligned} \quad (14)$$

où le symbole ' indique le premier sous réseau siège de l'unique interaction possible dans cette description et qui est décrite de façon régulière par le paramètre ${}^0L_{Nb,Ru:Ru}^{NbRu_2}$.

* Exemple du composé RuAl₂.

Celui-ci étant considéré comme stoechiométrique, il est décrit par les 2 sous réseaux suivants :



et son énergie de Gibbs (en J/mol at) se ramène simplement à :

$$G^{RuAl_2} = \frac{1}{3} G_{Ru}^{HCP} + \frac{2}{3} G_{Al}^{FCC} + \Delta G_{Ru:Al}^{RuAl_2} \quad (15)$$

2.6.4 Cas de la transition Ordre-Désordre A2↔B2

Cette situation est décrite en considérant les deux phases comme une seule et dont l'énergie de Gibbs est la somme de plusieurs contributions :

$$G^{B2} = {}^{dis}G^\varphi(x_i) + {}^{ord}G^\varphi(y_i^s) - {}^{ord}G^\varphi(x_i) \quad (16)$$

Le premier terme du membre de droite représente l'enthalpie libre de la phase où celle-ci apparaît totalement désordonnée et correspond donc à la phase A2. Il est obtenu par le formalisme décrit au paragraphe 2.6.2.

Le deuxième terme correspond à l'énergie de mise en ordre et est modélisé par le CEF décrit paragraphe 2.6.3.

Le troisième terme permet de s'assurer que lorsque la phase est totalement désordonnée, aucune contribution du terme d'ordre ne subsiste et ceci quelque soit le degré de développement choisi pour décrire les interactions de ce dernier.

Dans le cas d'une transition $A2 \leftrightarrow B2$, certaines contraintes supplémentaires doivent être imposés aux paramètres.

* Exemple de la transition ordre-désordre dans le binaire Nb-Ru.

Elle est obtenue en considérant la phase B2 comme constituée des sous réseaux :

(Nb,Ru) (Nb,Ru) avec les contraintes :

$$\Delta G_{Nb:Ru}^{B2} = \Delta G_{Ru:Nb}^{B2}$$

$${}^0L_{Nb:Nb,Ru}^{B2} = {}^0L_{Nb,Ru:Nb}^{B2}$$

$${}^0L_{Ru:Nb,Ru}^{B2} = {}^0L_{Nb,Ru:Ru}^{B2}$$

$${}^1L_{Ru:Nb,Ru}^{B2} = {}^1L_{Nb,Ru:Ru}^{B2}$$

$G_{Al}^{FCC} =$	-7976.15+137.093038*T-24.3671976*T*LN(T)-.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1)	(298,15<T(K)<700)
	-11276.24+223.048446*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1)	(700<T(K)< 933,47)
	-11278.378+188.684153*T-31.748192*T*LN(T)-1.230524E+28*T**(-9)	(933,47<T(K)<2900)
$G_{Nb}^{BCC} =$	-8519.353+142.045475*T-26.4711*T*LN(T)+2.03475E-04*T**2-3.5012E-07*T**3+93399*T**(-1)	(298,15<T(K)<2750)
	-37669.3+271.720843*T-41.77*T*LN(T)+1.528238E+32*T**(-9)	(2750<T(K)<6000)
$G_{Ru}^{HCP} =$	-7561.873+127.866233*T-22.9143287*T*LN(T)-.004062566*T**2+1.7641E-07*T**3+56377*T**(-1)	(298,15<T(K)<1500)
	-59448.103+489.516214*T-72.3241219*T*LN(T)+.018726245*T**2-1.952433E-06*T**3+11063885*T**(-1)	(1500<T(K)<2607)

	-38588773+168610.517*T- 21329.705*T*LN(T)+5.221639*T**2-2.40245985E- 04*T**3+1.30829926E+10*T**(-1)	(2607<T(K)<2740)
	-55768.304+364.482314*T-51.8816*T*LN(T)	(2740<T(K)<4500)
$G_{Al}^L =$	+11005.029-11.841867*T+7.934E-20*T**7+ G_{Al}^{FCC}	(298,15<T(K)<933,47)
	+10482.382-11.253974*T+1.231E+28*T**(-9)+ G_{Al}^{FCC}	(933,47<T(K)<6000)
$G_{Nb}^L =$	+29781.555-10.816417*T-3.06098E- 23*T**7+ G_{Nb}^{BCC}	(298,15<T(K)<2750)
	+30169.9-10.9647*T-1.52824E+32*T**(-9)+ G_{Nb}^{BCC}	(2750<T(K)<6000)
$G_{Ru}^L =$	+27480.616-8.398748*T+ G_{Ru}^{HCP}	(298,15<T(K)<800)
	+50827.232-179.818561*T+19.539341*T*LN(T)- .026524167*T**2+1.667839E-06*T**3- 3861125*T**(-1)	(800<T(K)<2607)
	-17161.807+349.673561*T-51.8816*T*LN(T)	(2607<T(K)<2740)
	+38606.497-14.808753*T+ G_{Ru}^{HCP}	(2740<T(K)<4500)
$G_{Al}^{BCC} =$	+10083-4.813*T+ G_{Al}^{FCC}	(298,15<T(K)<6000)
$G_{Ru}^{BCC} =$	+26500-6.2*T+ G_{Ru}^{HCP}	(298,15<T(K)<4500)
$G_{Nb}^{FCC} =$	+13500+1.7*T+ G_{Nb}^{BCC}	(298,15<T(K)<6000)
$G_{Ru}^{FCC} =$	+12500-2.4*T+ G_{Ru}^{HCP}	(298,15<T(K)<4500)
$G_{Al}^{HCP} =$	+5481-1.8*T+ G_{Al}^{FCC}	(298,15<T(K)<6000)
$G_{Nb}^{HCP} =$	+10000+2.4*T+ G_{Nb}^{BCC}	(298,15<T(K)<5000)

Tableau IV-14 : Energies de Gibbs des constituants Al, Nb et Ru d'après [46].

Phases	Modèles		Paramètres	Coefficients	
				a (J/mol at)	b (J/mol at K)
L	(Al,Nb,Ru)	*	$0_{L_{Al,Nb}}^L$	- 91000	25
		*	$1_{L_{Al,Nb}}^L$	6000	
		*	$2_{L_{Al,Nb}}^L$	15000	
			$0_{L_{Al,Ru}}^L$	-106693	-2,76236
			$1_{L_{Al,Ru}}^L$	-16488	-19,66152
			$0_{L_{Nb,Ru}}^L$	-133800	
			$1_{L_{Nb,Ru}}^L$	-12970	
A1	(Al,Nb,Ru)	*	$0_{L_{Al,Nb}}^{A1}$	-113500	21,1

		*	$1 L_{Al, Nb}^{A1}$	5000	
		*	$2 L_{Al, Nb}^{A1}$	10000	
			$0 L_{Al, Ru}^{A1}$	-10000	
A2	(Al,Nb,Ru)	*	$0 L_{Al, Nb}^{A2}$	-104050	30
		*	$1 L_{Al, Nb}^{A2}$	-9140	-4
		*	$2 L_{Al, Nb}^{A2}$	12000	
			$0 L_{Al, Ru}^{A2}$	-169171	34
			$0 L_{Nb, Ru}^{A2}$	-85598	-19,68077
A3	(Al,Nb,Ru)		$0 L_{Al, Nb}^{A3}$	-50000	20
			$0 L_{Al, Ru}^{A3}$	-163141	28
			$1 L_{Al, Ru}^{A3}$	-46065	
			$0 L_{Nb, Ru}^{A3}$	-80655	-20,181
			$1 L_{Nb, Ru}^{A3}$	-25779	
B2	(Al,Nb,Ru) (Al,Nb,Ru)		$\Delta G_{Al:Ru}^{B2}$	-37529	
			$\Delta G_{Ru:Al}^{B2}$	-37529	
			$\Delta G_{Nb:Ru}^{B2}$	-14037	0,879863
			$\Delta G_{Ru:Nb}^{B2}$	-14037	0,879863
			$0 L_{Al:Al, Ru}^{B2}$	10393	
			$0 L_{Al, Ru:Al}^{B2}$	10393	
			$1 L_{Al:Al, Ru}^{B2}$	27136	
			$1 L_{Al, Ru:Al}^{B2}$	27136	
			$0 L_{Ru:Al, Ru}^{B2}$	36015	
			$0 L_{Al, Ru:Ru}^{B2}$	36015	
			$1 L_{Ru:Al, Ru}^{B2}$	-1514	
			$1 L_{Al, Ru:Ru}^{B2}$	-1514	
			$0 L_{Nb:Nb, Ru}^{B2}$	14037	-0,879863
			$0 L_{Nb, Ru:Nb}^{B2}$	14037	-0,879863
			$0 L_{Ru:Nb, Ru}^{B2}$	14037	-0,879863

			${}^0L_{Nb,Ru:Ru}^{B2}$	14037	-0,879863
			${}^1L_{Ru:Nb,Ru}^{B2}$	-11291	
			${}^1L_{Nb,Ru:Ru}^{B2}$	-11291	
AlNb ₃	(Al,Nb)(Nb) ₃	*	$\Delta G_{Al:Nb}^{AlNb_3}$	-19480	1,22
		*	$\Delta G_{Nb:Nb}^{AlNb_3}$	5000	2,5
		*	${}^0L_{Al,Nb:Nb}^{AlNb_3}$	-17000	5
		*	${}^1L_{Al,Nb:Nb}^{AlNb_3}$	0,0001	
		*	${}^2L_{Al,Nb:Nb}^{AlNb_3}$	-3000	
σ	(Al) ₈ (Nb) ₄ (Al,Nb) ₁₆	*	$\Delta G_{Al:Nb:Al}^{\sigma}$	-5000	3,2
		*	$\Delta G_{Al:Nb:Nb}^{\sigma}$	-21175	2
		*	${}^0L_{Al:Nb:Al,Nb}^{\sigma}$	-33000	9
		*	${}^1L_{Al:Nb:Al,Nb}^{\sigma}$	14000	
NbRu ₂	(Nb,Ru) ₃ (Ru) ₅		$\Delta G_{Nb:Ru}^{NbRu_2}$	-17140	-7,40075
			$\Delta G_{Ru:Ru}^{NbRu_2}$	40000	
			${}^0L_{Nb,Ru:Ru}^{NbRu_2}$	-51044	1,072829
C14	(Nb)(Al,Ru) ₂		$\Delta G_{Nb:Al}^{C14}$	-16851,7	
			$\Delta G_{Nb:Ru}^{C14}$	109300	
			${}^0L_{Nb:Al,Ru}^{C14}$	-343000	
L2 ₁	(Al,Nb)(Ru)		$\Delta G_{Al:Ru}^{L2_1}$	-51542,2	
			$\Delta G_{Nb:Ru}^{L2_1}$	-34513,1	
			${}^0L_{Al,Nb:Ru}^{L2_1}$	-44910	
Al ₃ Nb	(Al) ₃ (Nb)	*	$\Delta G_{Al:Nb}^{Al_3Nb}$	-34000	8
RuAl ₆	(Ru)(Al) ₆		$\Delta G_{Ru:Al}^{RuAl_6}$	-33082	4,49201
Ru ₄ Al ₁₃	(Ru) ₄ (Al) ₁₃		$\Delta G_{Ru:Al}^{Ru_4Al_{13}}$	-43032	3,08582
Ru ₂ Al ₅	(Ru) ₂ (Al) ₅		$\Delta G_{Ru:Al}^{Ru_2Al_5}$	-40790	-0,91818
RuAl ₂	(Ru)(Al) ₂		$\Delta G_{Ru:Al}^{RuAl_2}$	-46534	0,05781
Ru ₂ Al ₃	(Ru) ₂ (Al) ₃		$\Delta G_{Ru:Al}^{Ru_2Al_3}$	-49810	0,98098

Tableau IV-15 : Paramètres d'excès du système Nb-Ru-Al optimisés dans ce travail (exceptés ceux repérés d'un * obtenus par [14])

Summary :

This part concerned the thermodynamic study of two ternary sub-systems constituting the complex global Nb-Mo-Si-B-Ti-Hf-Cr-Al-Ru system from which are provided the compositions of the structural materials as well as the coatings. Both Nb-Cr-Si and Nb-Ru-Al systems were investigated through:

- experimental measurements, like: high temperature calorimetry leading to determine the formation enthalpies and Cp's of refractory $\text{Nb}_{2+x}\text{Cr}_{4-x}\text{Si}_5$ ($0 < x < 2$) alloys, powder X-ray diffraction allowing to determine the crystallographic structure of a new compound Ru_2Nb , diffusion couples showing that a 2nd order transition takes place between $\text{Nb}(\text{Ru})_{\text{disordered}}$ and $\text{NbRu}_{\text{ordered}}$;
- the CALPHAD modelisation of the Nb-Ru, Ru-Al, Nb-Ru-Al and Nb-Cr-Si sub-systems.

Références bibliographiques pour la partie IV :

- ¹ Khataee A., Flower H.M., West D.R.F., Mater. Sci. & Tech. 5 (1989) 873.
- ² J. G. Costa Neto, S.G. Fries, H.L. Lukas: Calphad 17 (1993) 219
- ³ C.A. Coughanowr, I. Ansara: Calphad 18 (1994) 125
- ⁴ B. Gaillard-Allemand, M. Vilasi, T. Belmonte, J. Steinmetz: High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5 (2001) 727
- ⁵ A. Borgenstam, A Engström, L. Höglund and J. Ågren, DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys. Journal of Phase, Equilibria, 21 (2000), pp. 269-280
- ⁶ P. Villars, L.D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase, 2nd Ed., ASM International, Materials Park, OH (1991)
- ⁷ G. Shao: Intermetallics 13 (2005) 69
- ⁸ J.M. Albrecht: Ph. D. Thesis, Université Henri Poincaré Nancy I, Nancy (1973)
- ⁹ J. Steinmetz: Ph. D. Thesis, Université Henri Poincaré Nancy I, Nancy (1981)
- ¹⁰ J.C. Zhao, M.R. Jackson, L.A. Peluso: Acta Materialia 51 (2003) 6395
- ¹¹ M. Vilasi, M. François, R. Podor, J. Steinmetz: J. Alloys and Compounds 264 (1998) 244
- ¹² M. Vilasi, M. François, H. Brequel, R. Podor, G. Venturini, J. Steinmetz: J. Alloys and Compounds 269 (1998) 187
- ¹³ N. David, Y. Cartigny, T. Belmonte, J.M. Fiorani, M. Vilasi, Intermetallics 14 (2006) 464-473
- ¹⁴ Saunders N., System Al-Nb in : Ansara I., Dinsdale A.T., Rand M.H., editors. COST 507-Thermochemical database for light metal alloys, European Commission EUR 18499 EN, Luxembourg (1998) 69.
- ¹⁵ W. Obrowski, Metall., 17 (1963) 108-12.
- ¹⁶ S.M. Anlage, P. Nash, R. Ramachandran, R.B. Schwarz, Journal of the Less-Common Metals 136(2) (1988) 237-47.
- ¹⁷ T. D. Boniface, L.A. Cornish, Journal of Alloys and Compounds, 233(1-2) (1996) 241-5.
- ¹⁸ T. D. Boniface, L.A. Cornish, Journal of Alloys and Compounds, 234(2), 275-9 (1996)
- ¹⁹ S.N. Prins, L.A. Cornish, W.E. Stumpf, B. Sundman, Calphad 2003, 27(1) (2003) 79-90.
- ²⁰ S. Mi, S. Balanetsky, B. Grushko, Intermetallics 11 (2003) 643-649.
- ²¹ H. A. Gobran, D. Heger, F. Mücklich, Z. Metallkd. 96(7) (2005) 794-800.
- ²² F. Mücklich, N. Ilic, Intermetallics 13 (2005) 5-21.
- ²³ L. E. Edshammar, Acta Chem. Scand. 22, (1968) 2374.
- ²⁴ L. E. Edshammar, Acta Chem. Scand. 19, (1965) 2124.
- ²⁵ L. E. Edshammar, Acta Chem. Scand. 20, (1966) 427.
- ²⁶ W. G. Jung, O. J. Kleppa, Met. Trans. B, 23B, (1992) 53-56.
- ²⁷ H. N. Su, P. Nash, J. of Alloys and Compounds, 403, (2005) 217-222.
- ²⁸ W. Lin, J. Xu, A. J. Freeman, J. Mat. Res., 7, (1992) 592-604.
- ²⁹ D. Nguyen-Manh, D. G. Petitfor, Intermetallics, 7, (1999) 1095-1106.
- ³⁰ P. Gargano, H. Mosca, G. Bozzolo, R. D. Noebe, Scripta Materialia, 48, (2003) 695-700.
- ³¹ T. B. MASSALSKI, "Binary Alloy Phase Diagrams", second edition, ASM International (1990).
- ³² A. E. Dwight, Trans. AIME, 215, (1959) 283-286.
- ³³ D. Bender, E. Bucher, J. Muller, Phys. Condens. Mater., 1, (1963) 225-231.

-
- ³⁴ E. Raub, W. Fritzsche, Z. Metallkd., 54, (1963) 317-319.
- ³⁵ G. F. Hurley, J. H. Brophy, J. Less-Common Met., 7, (1964) 267-277.
- ³⁶ T. Tsukamoto, K. Koyama, A. Oota, S. Nogushi, Cryogenics, 28(9), (1988) 580-584.
- ³⁷ S. M. Shapiro, G. Xu, G. Gu, J. Gardner, R. W. Fonda, Phys. Rev. B: Cond. Matter and Mat. Phys., 73(21), (2006), 214114/1-214114/6.
- ³⁸ S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder, CALPHAD, 29, (2005) 163-211.
- ³⁹ Y. Benarchid, N. David, Communication personnelle (2008).
- ⁴⁰ P. Cerba, M. Vilasi, B. Malaman, J. Steinmetz, J. of Alloys and Compounds, 201(1-2), 57-60 (1993).
- ⁴¹ P. Cerba, "Etude d'alliages base niobium pour applications à hautes températures", Thèse de l'université de Nancy (1993).
- ⁴² J. Hohls, P.J. Hill, I.M. Wolff, Mat. Sci. and Eng. A329-331, (2002), 504-512.
- ⁴³ M. Vilasi, J. Steinmetz, P. Steinmetz, Materials Science and Engineering, A120, (1989), 341-349.
- ⁴⁴ Rodriguez-Carvajal J., Fernandez-Diaz M.T., Martinez J.L. J. Phys: Condens Matter 1991; 3: 3215-24.
- ⁴⁵ F. Zamoum, M. François, J. Tobola, E. Elkaim, Intermetallics (2008), in press.
- ⁴⁶ A. T. Dinsdale, CALPHAD, 15, (2001) 317.
- ⁴⁷ O. Redlich, A.T. Kister, Ind. Eng. Chem., 40, (1948) 345.
- ⁴⁸ Y. M. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros, J. de Chem. Phys. et de Phys.-Chem. Biologique, 72(1), (1975) 83-88.
- ⁴⁹ M. Hillert, J. Alloys Comp., 320, (2001) 161.
- ⁵⁰ B. Sundman, J. Agreen, J. of Phys. and Chem. of Sol., 42, (1981) 297-301.

PARTIE V :

Oxydation des alliages de métaux réfractaires constitués de molybdène ou de niobium

SOMMAIRE

1	Les alliages à base de niobium	88
1.1	Les alliages polyphasés riches en niobium : composites Solution Solide de niobium - intermétalliques M_5Si_3	88
1.1.1	La matrice d'échantillons : caractérisation avant traitement d'oxydation.	88
1.1.2	Etude du comportement en oxydation	92
1.1.2.1	Oxydation isotherme à 1100°C et 1200°C	92
1.1.2.2	Oxydation cyclique à 815°C.....	102
1.1.3	Discussion.....	105
1.2	Les alliages intermétalliques monophasés : les siliciures complexes associant des métaux de la première et deuxième séries de transition	112
1.2.1	Phase $(Nb,Co,Cr)_7Si_6$ de la famille des siliciures $(TT')_7Si_6$	112
1.2.1.1	Introduction	112
1.2.1.2	Résultats	113
1.2.1.3	Discussion.....	125
1.2.2	Phases intermétalliques constituant le revêtement pour alliages MASC avant optimisation	130
2	Les alliages à base de molybdène	135
2.1	Les alliages polyphasés riche en molybdène : composites Solution Solide de Mo- intermétalliques $Mo_3Si-Mo_5SiB_2$	135
2.1.1	La matrice d'échantillons : caractérisation avant traitement d'oxydation.	135
2.1.2	Etude du comportement en oxydation	137
2.1.3	Discussion.....	142
2.2	Les alliages intermétalliques monophasés : les siliciures complexes associant des métaux de la première et deuxième séries de transition	144

Même si l'objectif principal de cette étude est de développer des revêtements protecteurs pour les alliages bases niobium et molybdène, il a été nécessaire de réaliser la caractérisation du comportement en oxydation haute température de quelques alliages potentiellement utilisables dans des applications haute température. Il est à rappeler que les alliages développés dans le cadre du projet ULTMAT sont destinés à être utilisés dans les turbines, terrestres ou aéronautiques, à haute température de fonctionnement ($> 1000^{\circ}\text{C}$). Ainsi, les deux critères choisis pour évaluer les performances des différents matériaux sont la résistance au fluage et la résistance à l'oxydation dans des conditions proches de celles rencontrées en fonctionnement. Pour ce faire, plusieurs alliages composites constitués de siliciures de niobium et de molybdène sont caractérisés avant et après traitement d'oxydation à haute et moyenne températures, l'objectif étant d'apprécier l'influence des microstructures sur le comportement à l'oxydation, ainsi que de choisir les nuances d'alliages permettant d'obtenir le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la résistance à l'environnement oxydant.

Les résultats de l'étude de l'oxydation haute température reportés dans ce chapitre concernent deux types d'alliages:

- 1) Les alliages composites destinés à devenir les matériaux de structure pour les turbines aéronautiques et qui se distinguent également en deux familles:
 - les alliages base niobium issus de la famille des composites *in situ*, dont la microstructure est typiquement basée sur une matrice eutectique Nb/Nb₅Si₃ et des dendrites de siliciures M₅Si₃ où M=Nb, Ti, Hf notamment ;
 - les alliages base molybdène dans le système Mo-Si-B et dont la microstructure consiste en une solution solide de molybdène continue, dans laquelle précipitent les phases siliciures Mo₅SiB₂ et Mo₃Si ;
- 2) Des alliages siliciures complexes monophasés de niobium et de molybdène, au comportement différent des précédents, dont les faibles vitesses d'oxydation les destinent à être les phases constitutives des revêtements antioxydants.

Nous mentionnerons la dernière contrainte associée au projet ULTMAT qui concerne l'originalité des compositions. En effet, les alliages devront être choisis soigneusement pour que leur composition n'interfère pas avec celles couvertes par les brevets existants.

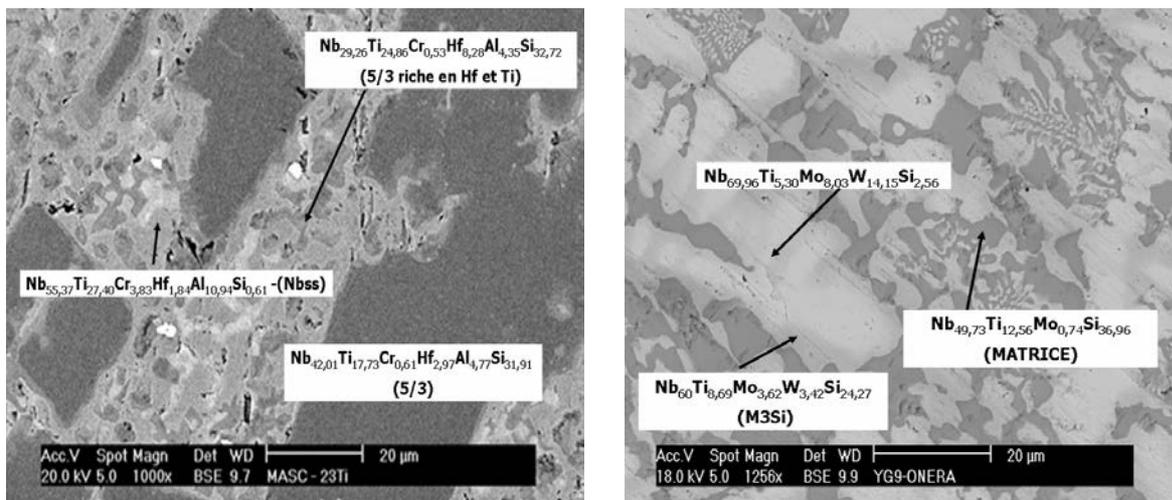
1 Les alliages à base de niobium

Dans ce chapitre seront présentées successivement les caractéristiques des alliages composites tout d'abord, envisagés comme matériaux de structure, puis celles d'alliages siliciures complexes, destinés quant à eux à constituer les revêtements protecteurs pour ces mêmes composites.

1.1 Les alliages polyphasés riches en niobium : composites Solution Solide de niobium - intermétalliques M_5Si_3

1.1.1 La matrice d'échantillons : caractérisation avant traitement d'oxydation.

Les compositions des différents alliages testés sont reportées dans le Tableau V-1. Elles comportent les valeurs nominales ainsi que celles des phases constitutives des échantillons. L'ensemble des alliages est élaboré par fusion à l'arc et leur microstructure, à l'exception de celle de l'alliage YG9, est caractérisée par une matrice constituée de la solution solide de niobium dans laquelle précipitent deux siliciures de composition type- $(Nb_{1-x}Ti_x)_5Si_3$. L'un des deux siliciures se caractérise par des teneurs en Ti et Hf élevées. La microstructure de l'alliage YG9, très légèrement hypoeutectique est caractérisée par la présence de grains dendritiques proeutectiques dispersés dans une matrice eutectique constituée de M_5Si_3 et de solution solide. La périphérie des grains dendritiques a une composition de type M_3Si . Les morphologies types de ces alliages sont révélées par la Figure V-1.



IRC-23Ti : la solution solide de Nb est la matrice

YG9: le siliciure type-Nb₅Si₃ est la matrice

Figure V-1: microstructure type d'un alliage composite de niobium

Le diagramme de phases Nb-Si donne une idée approximative des chemins de solidification associés à ces deux types de composition (Figure V-2). Plus précisément, la plupart des alliages est de composition hypereutectique tandis que YG9 est très légèrement hypoeutectique. Ceci se traduit par la solidification de la phase β - M_5Si_3 ($M_{\text{majoritaire}}=\text{Nb,Ti,Cr,Mo,W}$) proeutectique dans le cas de la plupart des alliages, et en revanche de la solidification proeutectique de la solution solide de niobium dans le cas de YG9. Entre 1986°C et 1700°C, le composé M_3Si est supposé se former, puis se décomposer de façon eutectoïde à 1700°C pour former α - M_5Si_3 et la solution solide de niobium.

Dénomination de l'alliage	Composition nominale	Composition moyenne des phases		
		Solution solide (Matrice)	Nb ₅ Si ₃	M ₅ Si ₃ riche en Hf et Ti
MASC	Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si	Nb _{55,8} Ti _{31,2} Cr _{4,9} Hf _{4,9} Al _{3,0} Si _{0,2}	-	Nb _{26,1} Ti _{23,7} Cr _{0,4} Hf _{12,3} Al _{1,5} Si _{36,0}
MASC-PM	Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si	Nb _{65,4} Ti _{25,8} Cr _{3,7} Hf _{2,8} Al _{2,4} Si _{0,0}	Nb _{40,6} Ti _{15,5} Cr _{0,2} Hf _{6,3} Al _{0,6} Si _{36,9}	Nb _{25,8} Ti _{24,7} Cr _{0,5} Hf _{11,7} Al _{1,1} Si _{36,2}
4-Al	Nb-23Ti-8Hf-2Cr-4Al-16Si	Nb _{62,4} Ti _{26,7} Cr _{2,7} Hf _{4,1} Al _{4,1} Si _{0,0}	-	Nb _{30,6} Ti _{20,0} Cr _{0,3} Hf _{12,0} Al _{2,0} Si _{35,1}
8-Al	Nb-23Ti-6Hf-2Cr-8Al-16Si	Nb _{59,5} Ti _{24,5} Cr _{3,2} Hf _{2,5} Al _{9,9} Si _{0,5}	Nb _{42,8} Ti _{15,3} Cr _{0,3} Hf _{4,7} Al _{4,8} Si _{32,2}	Nb _{26,6} Ti _{23,7} Cr _{0,4} Hf _{12,3} Al _{5,2} Si _{31,8}
ONERA_A1	Nb-16Ti-8Hf-2Cr-2Al-23Si	Nb _{46,9} Ti _{37,6} Cr _{7,6} Hf _{5,1} Al _{1,7} Si ₀	Nb _{48,3} Ti _{19,4} Cr _{0,3} Hf _{6,5} Al _{0,0} Si _{23,1} -M ₃ Si	Nb _{33,0} Ti _{17,6} Cr _{0,2} Hf _{9,9} Al _{0,5} Si _{35,4}
ONERA_A3	Nb-16Ti-8Hf-2Cr-2Al-18Si	Nb _{67,2} Ti _{19,5} Cr _{3,5} Hf _{5,2} Al _{3,2} Si _{1,5}	Nb _{46,2} Ti _{19,0} Cr _{0,5} Hf _{7,7} Al _{0,5} Si _{36,5}	Nb _{42,0} Ti _{14,4} Cr _{0,7} Hf _{12,5} Al _{0,8} Si _{29,6}
10Ti	Nb-10Ti-4Hf-2Cr-8Al-20Si	Nb _{68,9} Ti _{13,7} Cr _{4,6} Hf _{2,7} Al _{10,1} Si _{0,0}	Nb _{52,5} Ti _{17,2} Cr _{0,3} Hf _{3,0} Al _{4,3} Si _{32,6}	Nb _{38,8} Ti _{13,5} Cr _{0,8} Hf _{11,1} Al _{7,0} Si _{28,9}
23Ti	Nb-23Ti-4Hf-2Cr-8Al-20Si	Nb _{55,4} Ti _{27,4} Cr _{3,8} Hf _{1,8} Al _{10,9} Si _{0,6}	Nb _{42,0} Ti _{17,7} Cr _{0,6} Hf _{3,0} Al _{4,8} Si _{31,9}	Nb _{29,3} Ti _{24,9} Cr _{0,5} Hf _{8,3} Al _{4,4} Si _{32,7}
1Ru	Nb-16Ti-4Hf-1Ru-2Cr-2Al-23Si	Nb _{66,9} Ti _{18,9} Cr _{3,8} Ru _{2,0} Hf _{2,8} Al _{4,2} Si _{1,4}	Nb _{48,3} Ti _{11,1} Cr _{0,3} Ru _{0,1} Hf _{3,3} Al _{1,2} Si _{35,8}	-
YG9	Nb-10Ti-5Mo-5W-19,5Si	Nb _{69,9} Ti _{5,3} Mo _{8,0} W _{14,2} Si _{2,6}	Nb _{49,7} Ti _{12,6} Mo _{0,7} Si _{37,0} (MATRICE)	Nb _{60,0} Ti _{8,7} Mo _{3,6} W _{3,4} Si _{24,3} (M ₃ Si)

Tableau V-1: composition des phases constitutives des alliages composites de niobium

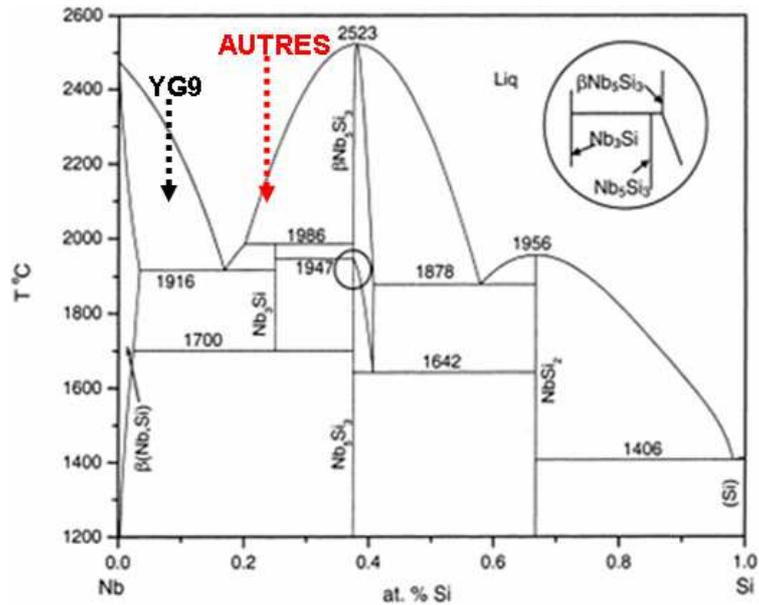


Figure V-2 : Diagramme de Phase Nb-Si [1]

Les analyses par diffraction des rayons X menées à la température ambiante ont permis de compléter l'étude microstructurale. Elles ne révèlent pas la présence du composé M_3Si dans les alliages hypereutectiques. Ce résultat est en accord avec ceux de Zhao *et al.* [2] prouvant que la modification de la composition des alliages composites de niobium par l'introduction de hafnium entraîne la disparition de la réaction eutectoïde (Figure V-3).

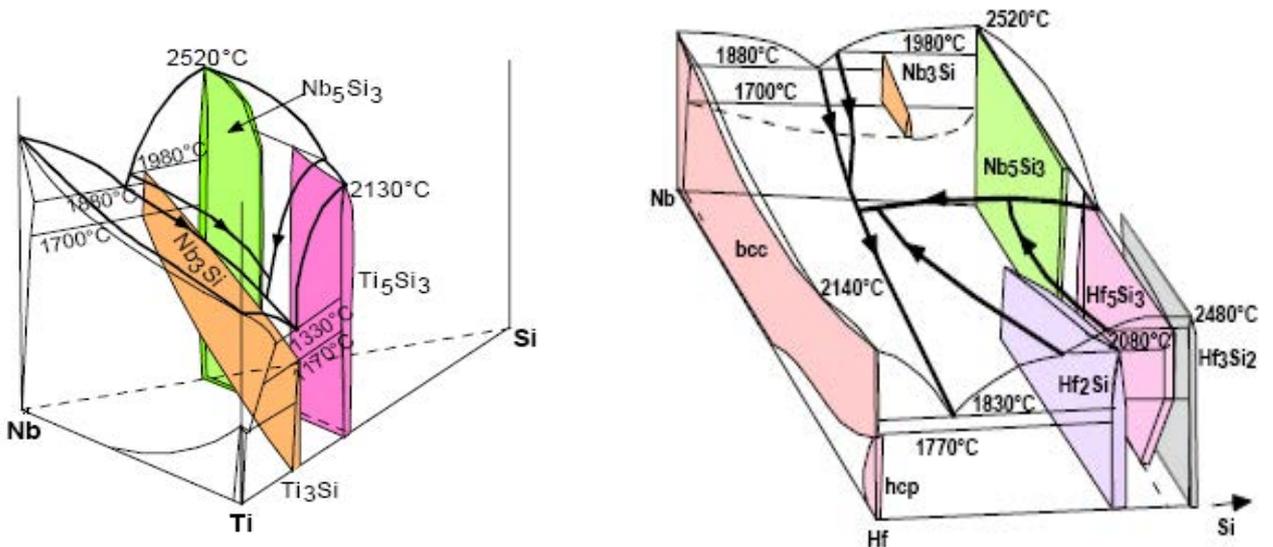


Figure V-3 : Modification des relations de phases par l'introduction de Hf dans les alliages Nb-Ti-Si [2]. Le domaine d'existence de Nb_3Si est restreint.

De plus, les spectres de diffraction X ont fait l'objet d'une analyse quantitative de type Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof. Les résultats de cette approche sont reportés au

Tableau V-2. Ils sont cohérents avec ceux de l'analyse compositionnelle : M_3Si n'est pas identifié même dans l'alliage YG9 où il doit être en très faible proportion.

	MASC	MASC-PM	IRC-4Al	IRC-8Al	A1
a (Å)ss	3,2813	3,2868	3,2824	3,2699	3,2769
v (% vol.)	59	52	56	45	30
5/3-type 1-riche en Ti (+Hf)	γ -D8 ₈				
5/3-type 2-riche en Nb	β	β	/	β	/
	A3	IRC-10Ti	IRC-23Ti	1Ru	YG9
a (Å)ss	3,2820	3,2785	3,2639	3,2715	3,2641
v (% vol.)	49	59	41	57	76
5/3-type 1-riche en Ti (+Hf)	γ -D8 ₈	γ -D8 ₈	γ -D8 ₈	/	/
5/3-type 2-riche en Nb	β	β	β	α	β

Tableau V-2 : résultats de l'analyse Rietveld des spectres de diffraction X réalisés sur les alliages composites de niobium ; légende : "a " paramètre de la Solution solide de Nb (Å) ; "v" : proportion volumique de la solution solide(%).

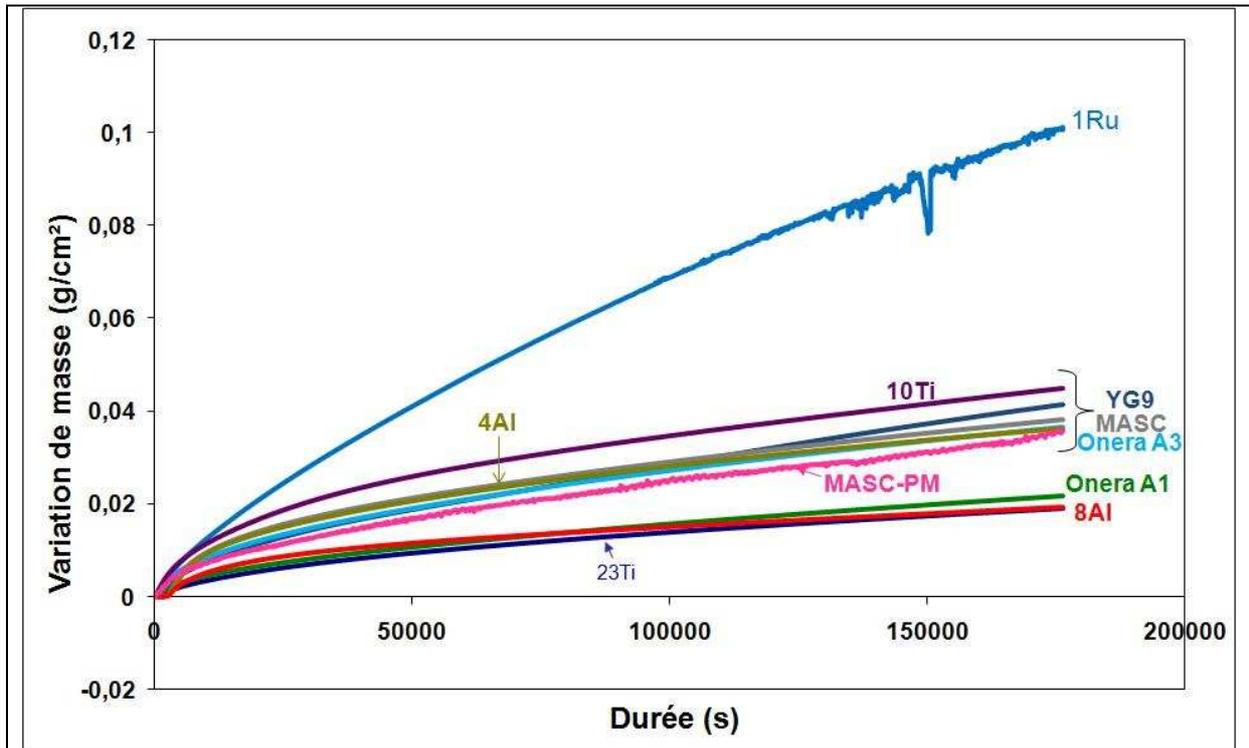
β (D8_m) : Nb_5Si_3 haute température quadratique ; α (D8_l) : Nb_5Si_3 basse température quadratique ; γ (D8₈) : Nb_5Si_3 hexagonal

1.1.2 Etude du comportement en oxydation

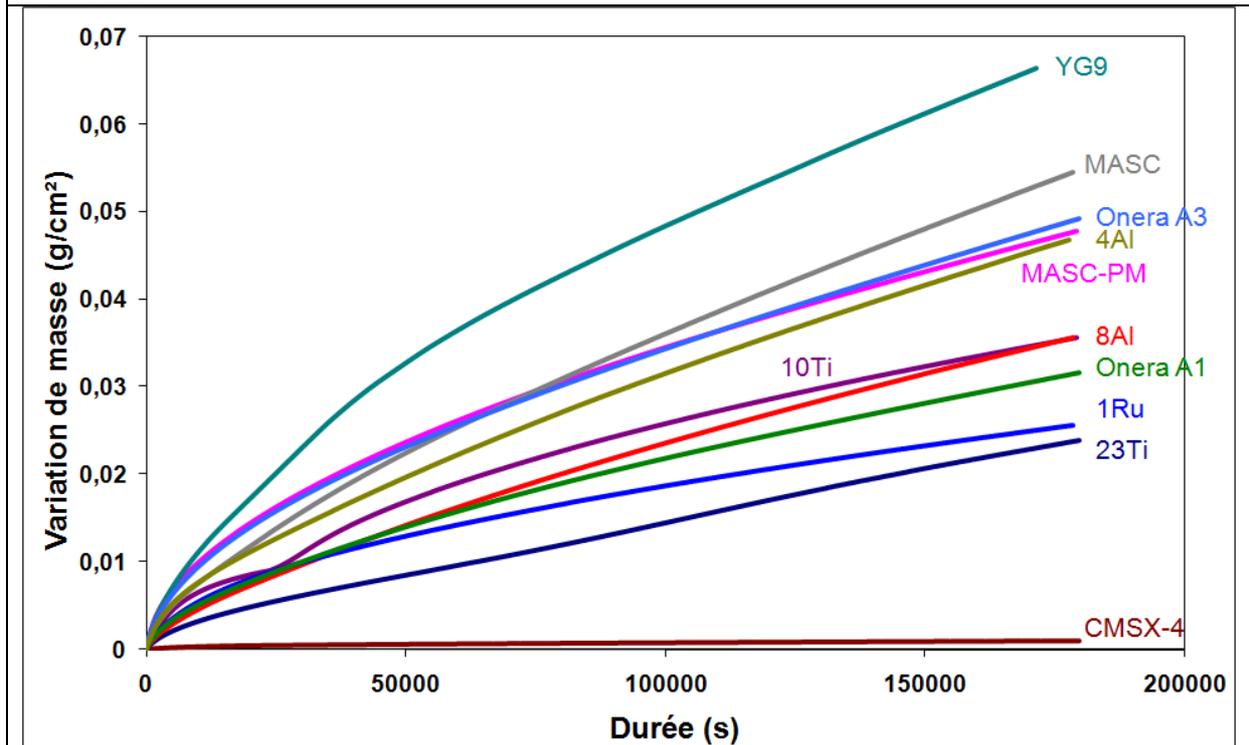
1.1.2.1 Oxydation isotherme à 1100°C et 1200°C

A. Données cinétiques

Les courbes thermogravimétriques obtenues en conditions isothermes à 1100 et 1200°C sont reportées à la Figure V-4.



a. 1100°C



b. 1200°C

Figure V-4 : analyse thermogravimétrique de l'oxydation isotherme des alliages composites de niobium réalisées à (a.) 1100°C et (b.) 1200°C. (Un échantillon testé par composition)

Leur traitement s'est appuyé sur les modèles cinétiques proposés par J. Loriers *et al.* [3] et E. W. Haycock *et al.* [4] pour décrire la loi cinétique d'oxydation du niobium (*du tantale et du cérium également*). Nous avons ainsi envisagé que le comportement intrinsèque des constituants de l'alliage, à savoir la solution solide de niobium d'une part et les siliciures

d'autre part, devait se manifester et devait conduire à une loi cinétique globale paralinéaire liée à l'oxydation rapide et non protectrice de la solution solide de niobium. La morphologie de la couche d'oxyde formée sur le niobium, d'abord compacte puis partiellement fissurée ou poreuse, est schématisée à la

Figure V-5

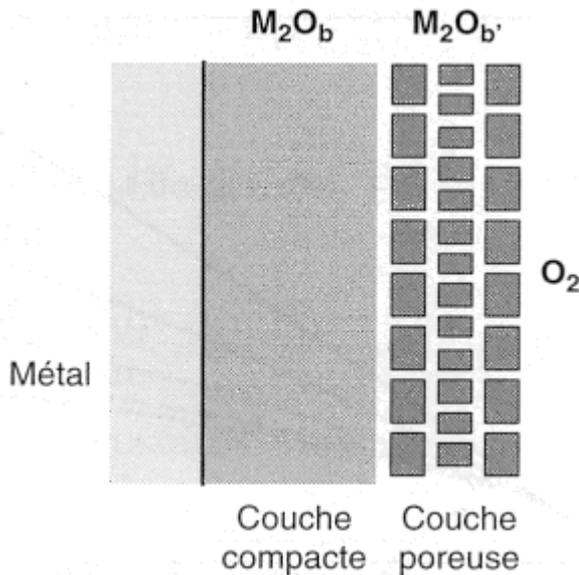


Figure V-5 : Situation dans la couche oxydée (M_2O_b : oxyde compact au contact du métal, $M_2O_{b'}$: oxyde poreux au contact de la phase gazeuse, Δm_1 : masse d'oxygène présente dans la couche compacte M_2O_b , Δm_2 : masse d'oxygène présente dans la couche poreuse $M_2O_{b'}$).

Le modèle de Haycock-Loriers repose sur les hypothèses suivantes :

- Le réseau de l'oxyde M_2O_b se construit à l'interface M- M_2O_b . Sa vitesse d'édification est contrôlée par un processus diffusionnel de constante k_p .
- Le réseau de l'oxyde M_2O_b se détruit par réaction interfaciale à l'interface $M_2O_b/M_2O_{b'}$. Sa vitesse de destruction est contrôlée par un processus interfacial de constante k_l .

Dans ces conditions, si Δm_1 et Δm_2 représentent respectivement les masses d'oxygène présentes à l'instant t dans les couches M_2O_b et $M_2O_{b'}$, la vitesse de croissance de ces couches pourrait être décrite par le système différentiel suivant :

- régime mixte diffusion – réaction interfaciale :

$$\frac{d(\Delta m_1)}{dt} = \frac{k_p}{2\Delta m_1} - k_l \quad \text{Équation 1}$$

- régime pur d'interface :

$$\frac{d(\Delta m_2)}{dt} = f k_l \quad \text{Équation 2}$$

où $f = b'/b$ est le rapport entre les teneurs en oxygène des couches d'oxyde $M_2O_{b'}$ et M_2O_b . Dans le cas du niobium, seul Nb_2O_5 est concerné par ce processus soit $b=b'$, et par conséquent $f=1$.

La résolution analytique conduit à l'expression :

$$\Delta m_1 + \frac{k_p}{2k_1} \ln \left[1 - 2 \frac{k_1}{k_p} \Delta m_1 \right] + k_1 t = 0 \quad \text{Équation 3}$$

De plus, l'intégration de l'équation 2 permet de déterminer Δm_2 :

$$\Delta m_2 = f k_1 t \quad \text{Équation 4}$$

La Figure V-6 représente schématiquement les masses d'oxygène Δm_1 et Δm_2 , respectivement, dans la couche compacte et dans la couche poreuse.

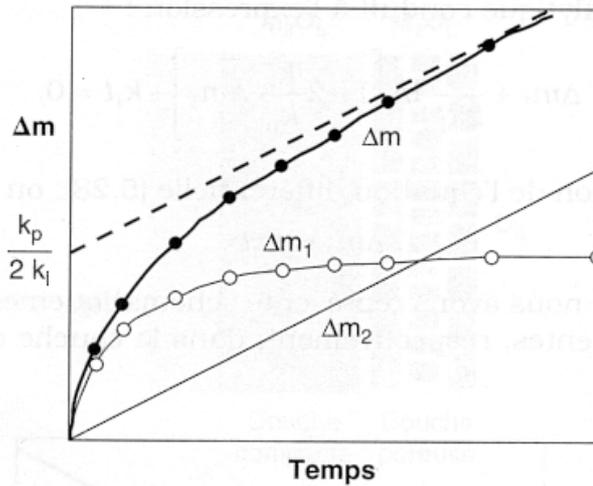


Figure V-6 : Illustration de la loi cinétique paralinéaire liée à la croissance d'une couche interne compacte (régime mixte) et d'une couche externe poreuse (régime d'interface).

La masse totale d'oxygène Δm fixée peut être obtenue en sommant à tout instant Δm_1 et Δm_2 ou par résolution analytique du système d'équations précédent.

La relation suivante est alors obtenue :

$$\Delta m - k_1 (f - 1)t + \frac{k_p}{2k_1} \ln \left[1 - 2 \frac{k_1}{k_p} (\Delta m - f k_1 t) \right] = 0. \quad \text{Équation 5}$$

En outre, il convient de constater que la courbe représentative de Δm est asymptotique à la droite d'équation :

$$\Delta m = f k_1 t + \frac{k_p}{2k_1} \quad \text{Équation 6}$$

et de plus, un développement en série de $\Delta m = f(t)$ montre que la période initiale est bien représentée par une expression de la forme :

$$\Delta m = \sqrt{k_p t} + f k_1 t \quad \text{Équation 7}$$

C'est pourquoi une telle loi est dite paralinéaire (parabolique en début de réaction) ; linéaire lorsque le régime stationnaire est atteint.

Le traitement des courbes thermogravimétriques a été pratiqué en appliquant ce modèle à

$\frac{\Delta m}{S}$, la variation de masse par unité de surface (g/cm^2). Les constantes k_p ($\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$) et k_1 ($\text{gcm}^{-2} \text{s}^{-1}$), ont été déterminées de deux façons :

- graphiquement en traçant la droite asymptotique à la courbe $\frac{\Delta m}{S} = f(t)$ aux longues durées de traitement et en déterminant son équation,
- en trouvant les facteurs adéquats du polynôme $\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p t} + k_l t$ de façon à ce que la courbe $\frac{\Delta m}{S} = f(t)$ soit bien ajustée.

Les caractéristiques cinétiques ainsi calculées sont reportées dans le

Tableau V-3.

		MASC	MASC-PM	4Al	8Al	A1
1100°C	k_p (g ² /cm ⁴ s)	8.10 ⁻⁹	6.10 ⁻⁹	6.10 ⁻⁹	2.10 ⁻⁹	3.10 ⁻⁹
	k_l (g/cm ² s)	*	*	*	*	*
1200°C	k_p (g ² /cm ⁴ s)	6.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁸	3,6.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁹	3,6.10 ⁻⁹
	k_l (g/cm ² s)	1.10 ⁻⁷	*	1.10 ⁻⁷	9.10 ⁻⁸	5.10 ⁻⁸
	k_p (g ² /cm ⁴ s)	6,1.10 ⁻⁹	6. 10 ⁻⁹	4,8.10 ⁻⁹	2,1. 10 ⁻⁹	2,5.10 ⁻⁹
	k_l (g/cm ² s)	2,3.10 ⁻⁷	1,6. 10 ⁻⁷	1,9.10 ⁻⁷	1,6. 10 ⁻⁷	1,2. 10 ⁻⁷
		A3	10Ti	23Ti	1Ru	YG9
1100°C	k_p (g ² /cm ⁴ s)	6.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁸	2.10 ⁻⁹	6.10 ⁻⁸	7.10 ⁻⁹ 1.10 ⁻⁸
	k_l (g/cm ² s)	*	*	*	*	*
1200°C	k_p (g ² /cm ⁴ s)	1.10 ⁻⁹	7.10 ⁻⁹ Accident sur la courbe	Courte durée 7.10 ⁻¹⁰	4.10 ⁻⁹	1,34.10 ⁻⁸
	k_l (g/cm ² s)	6.10 ⁻⁸	*	5.10 ⁻⁸	*	1,2.10 ⁻⁷
	k_p (g ² /cm ⁴ s)	5,9. 10 ⁻⁹	3,4.10 ⁻⁹	9,3.10 ⁻¹⁰	1,73.10 ⁻⁹	1,7.10 ⁻⁸
	k_l (g/cm ² s)	1,8.10 ⁻⁷	1,2.10 ⁻⁷	1,1. 10 ⁻⁷	8,7.10 ⁻⁸	2,5.10 ⁻⁷

Tableau V-3 : synthèse des constantes cinétiques caractéristiques des vitesses d'oxydation des alliages de niobium.

Les valeurs dans les cellules grisées sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'asymptote

$$\frac{\Delta m}{S} = k_l t + \frac{k_p}{2k_l}$$

Légende : * $k_l = 0$; deux $k_p = 2$ régimes paraboliques;

Ainsi, il apparaît clairement qu'à 1100°C le proces sus d'oxydation global est régi par une loi cinétique de type parabolique. A cette température, il semblerait que les alliages testés peuvent être classés en trois sous-groupes caractérisés respectivement par $k_p = 6.10^{-8}$, $k_p =$

$0,8 \cdot 10^{-8}$, et $k_p = 0,2 \cdot 10^{-8} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$. Le report de ces grandeurs dans une représentation d'Arrhénius révèle qu'ils ont des vitesses d'oxydation supérieures à celles de matériaux chromino-, alumino- et silico-formeurs classiquement étudiés et utilisés à haute température (Figure V-7).

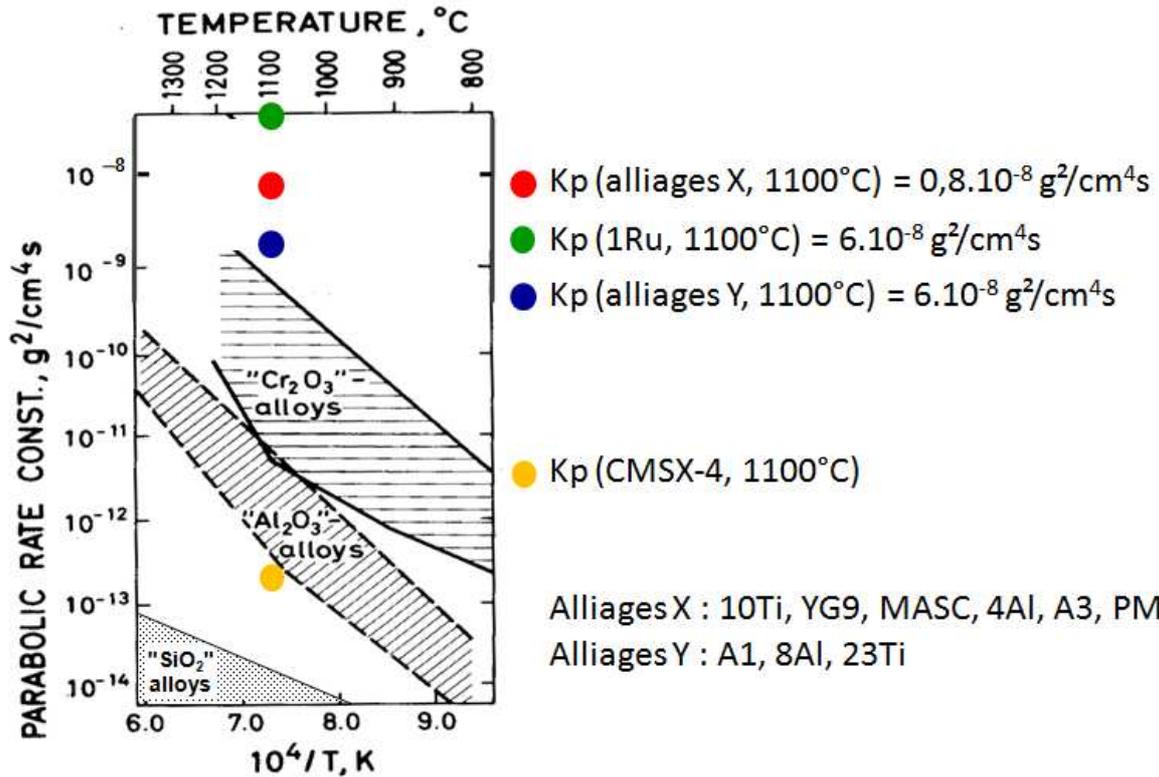


Figure V-7 : Report des valeurs de k_p à 1100°C dans une représentation d'Arrhénius : comparaison des valeurs à celles caractéristiques de l'alliage base nickel de référence CMSX-4 et d'un ensemble d'alliages chromine-, alumine- et silice formeurs [41].

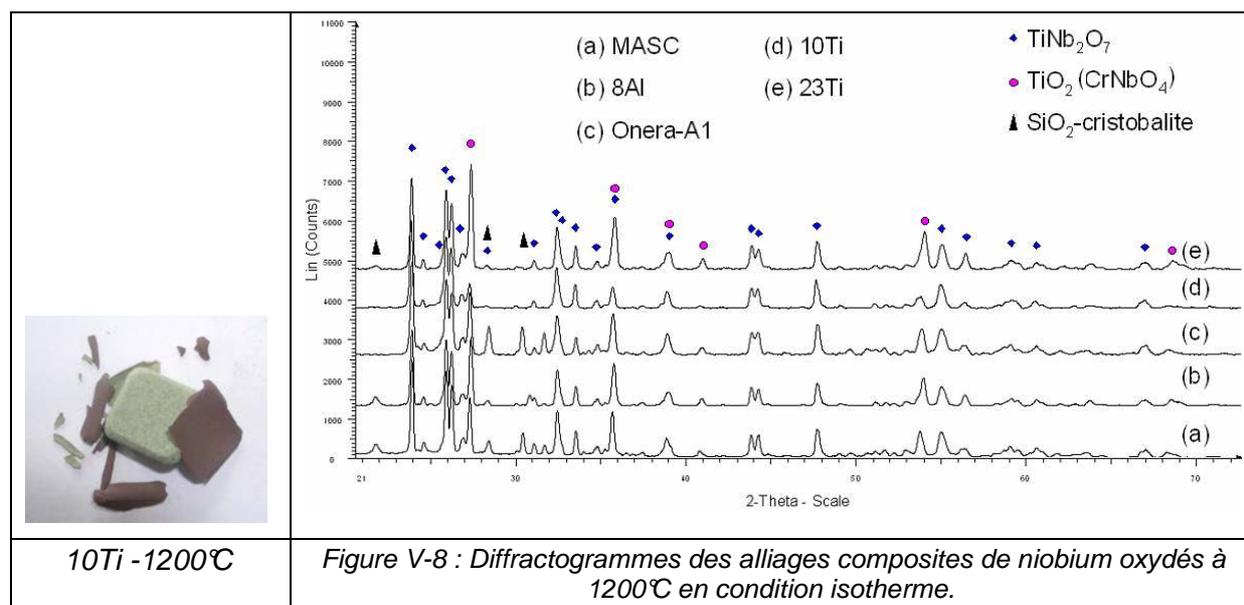
A 1200°C, la description de la cinétique d'oxydation par une loi paralinéaire est plus appropriée. Ceci étant, il convient de signaler que l'application d'une loi parabolique pure permet également de décrire de façon satisfaisante le comportement de certains matériaux (MASC-PM, 10Ti, 1Ru). Or, à l'évidence, la prise de masse de l'alliage YG9 est quasiment linéaire à 50 heures d'oxydation et justifie ainsi la description paralinéaire de la cinétique. Ceci nous amène à conclure qu'en l'état la précision de nos mesures associée à celle de la détermination graphique des grandeurs ne permet pas d'attribuer une plus grande confiance à l'une ou l'autre série de constantes cinétiques (

Tableau V-3), qui par ailleurs s'avèrent du même ordre de grandeur.

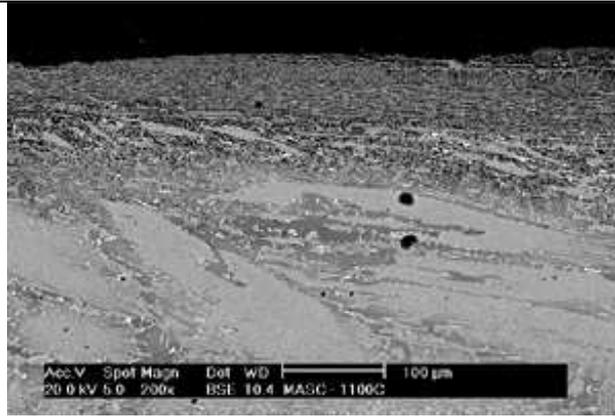
B. Données microstructurales

Dès le refroidissement, les oxydes superficiels se décrochent sous l'effet du choc thermique. Ceci est caractéristique des couches d'oxydes épaisses comme c'est le cas des oxydes de niobium croissant sur le métal pur suivant un régime paralinéaire. Ceci justifie *a posteriori* l'emploi du modèle cinétique employé ci-dessus pour traiter les courbes thermogravimétriques.

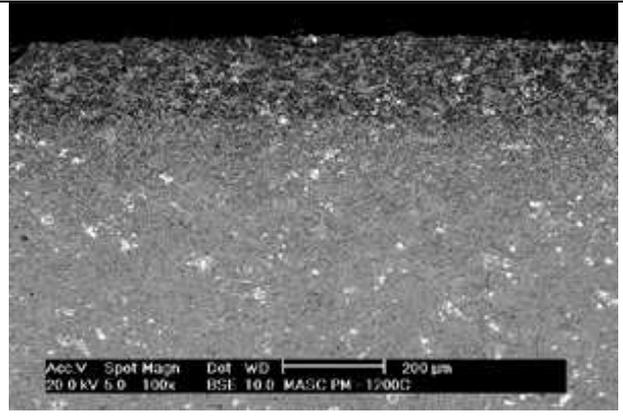
Les oxydes récupérés sont broyés et analysés par DRX. L'oxyde majoritaire est TiNb_2O_7 (pouvant résulter de la réaction en phase solide de Nb_2O_5 et de TiO_2 et dont le diagramme est proche de celui de Nb_2O_5) prouvant que la phase la plus sensible à l'oxydation est la solution solide de Nb contenant du titane (Figure V-8). Le spectre de composés de structure rutile est également représenté dans le diffractogramme. Il doit être sûrement attribué à TiO_2 mais probablement aussi à CrNbO_4 qui est également de structure rutile et présent en faible concentration.



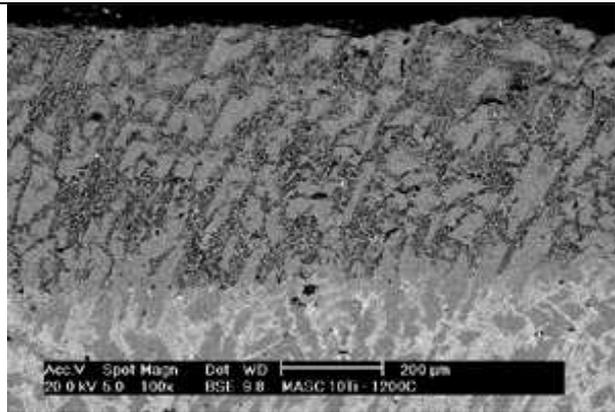
Les alliages oxydés à 1100°C comme à 1200°C présentent un faciès de corrosion particulier mais typique des alliages de niobium. En effet, ceux-ci sont sensibles à la contamination par l'oxygène qui pénètre en profondeur dans les matériaux grâce à la diffusion par les sites interstitiels de la solution solide cubique centrée ainsi que par les joints de grains. Cette morphologie caractéristique est illustrée par la *Figure V-9* représentant les sections des alliages oxydés pendant 50 heures de maintien à 1100°C et/ou 1200°C.



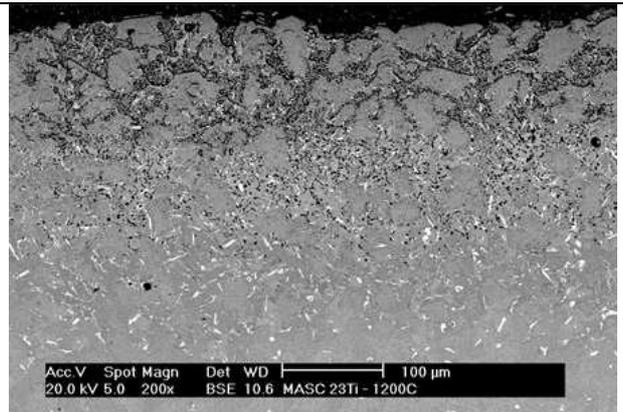
MASC 1100°C



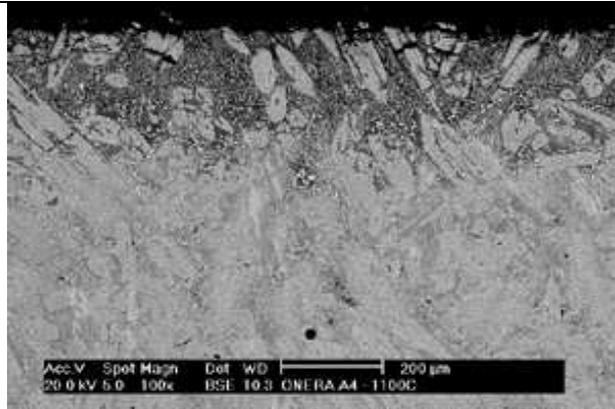
MASC-PM 1200°C



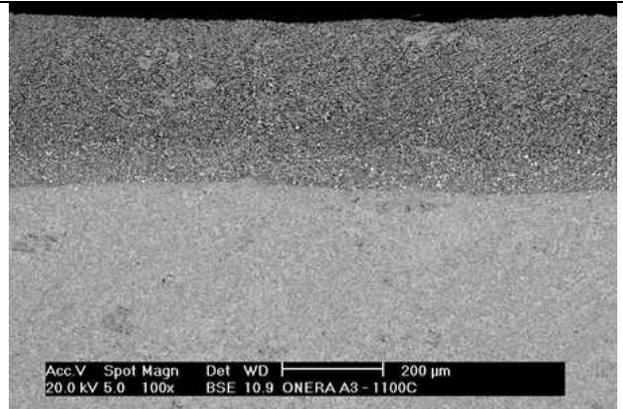
10Ti 1200°C



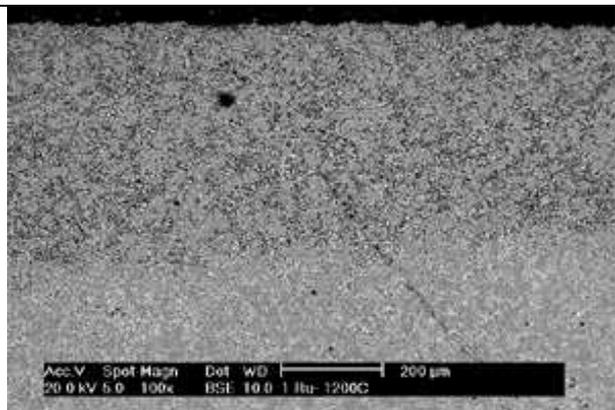
23Ti 1200°C



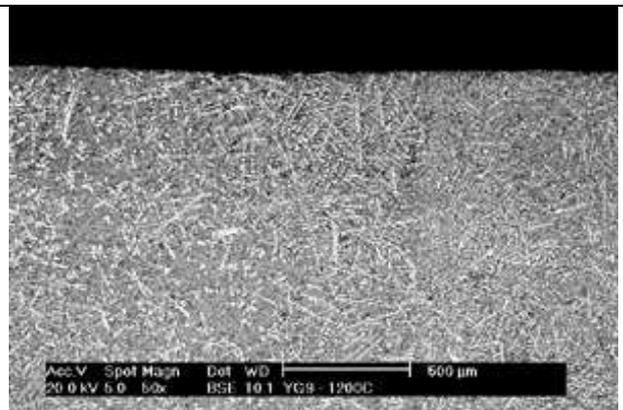
A1 1100°C



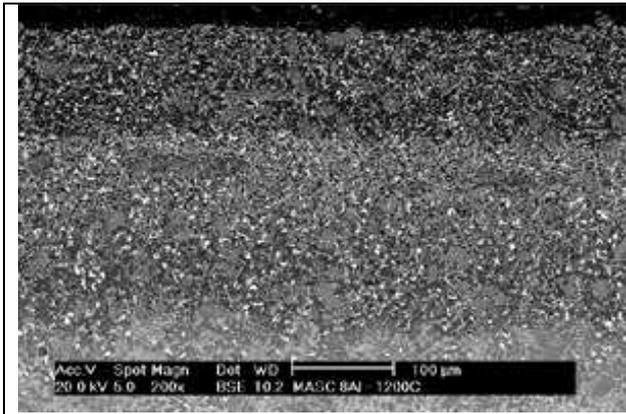
A3 1100°C



1Ru 1200°C



YG9 1200°C



8 Al 1200°C

Figure V-9 : Morphologie caractéristique des alliages oxydés après 50h à 1100°C ou 1200°C.

Le contraste prononcé de la partie superficielle des alliages observé en microscopie électronique à balayage est lié à la présence d'oxygène qui diminue localement le numéro atomique moyen de l'alliage

- Les épaisseurs des zones superficielles enrichies en oxygène de chaque alliage sont reportées dans le Tableau V-4 pour les deux températures d'oxydation isotherme.

	MASC	MASC-PM	4Al	8Al	A1	A3	10Ti	23Ti	1Ru	YG9
1100°C	126	169	162/ 253	63/ 169	230	346	248	108/ 206	Pas de contraste	Pas de contraste
1200°C	/	124/177/ ???605	267	315	365	607/ 690	511	146/ 100	466	126

Tableau V-4 : Profondeur de pénétration de l'oxygène en micromètres après 50h.

- Concernant la nature des oxydes de niobium présents dans cette zone de diffusion et quel que soit l'alliage considéré, il apparaît qu'en fonction de la profondeur de pénétration de l'oxygène, les différentes formes répertoriées de "composés oxydés à base de niobium" sont observées, à savoir : la solution solide saturée en oxygène, les sous-oxydes NbO_2 , les oxydes NbO , NbO_2 et $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Figure V-10).

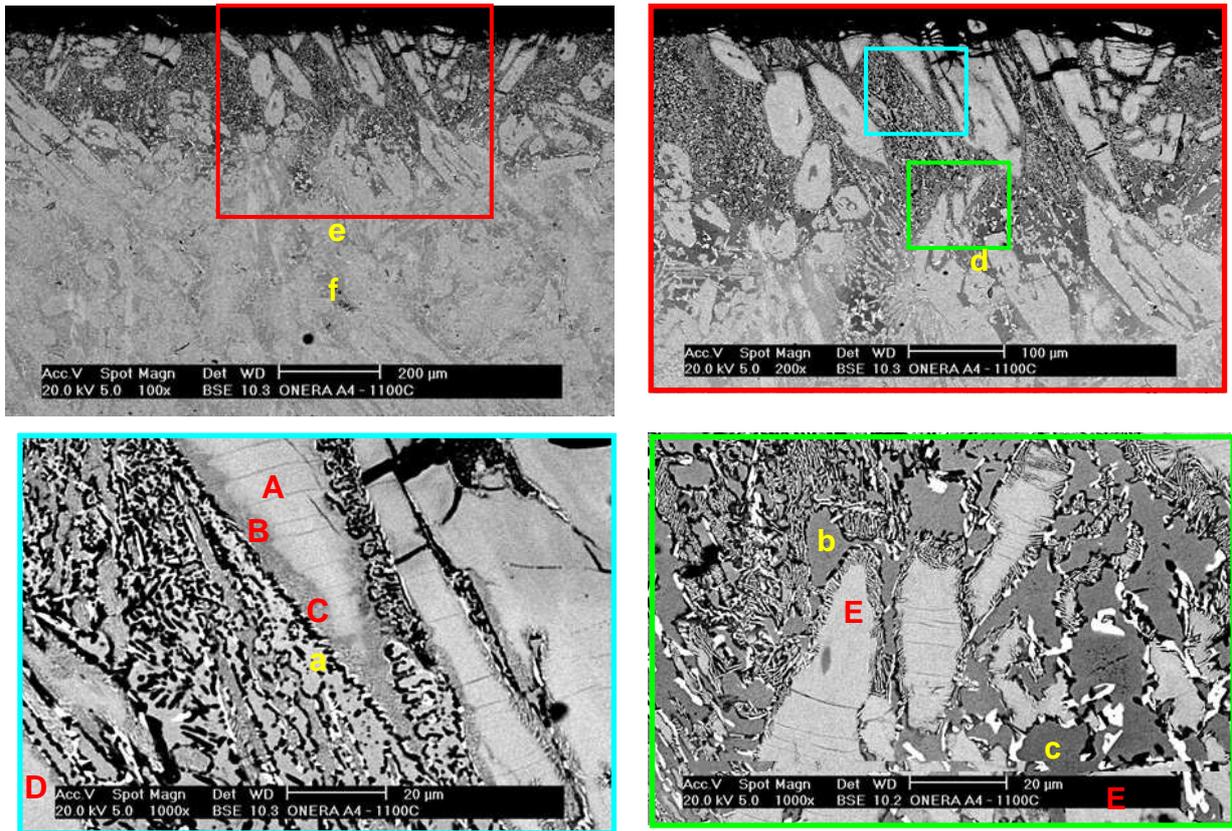


Figure V-10 : alliage A1 oxydé à 1100°C pendant 50 h en condition isotherme

Les analyses à la microsonde réalisées dans cette partie superficielle permettent de visualiser précisément l'évolution des teneurs élémentaires :

- la pénétration de l'oxygène doit être associée à la décroissance des teneurs en Hf et Nb de la solution solide (Figure V-11) tandis qu'elle n'affecte pas dans un premier temps la composition des siliciures de type M_5Si_3 (Figure V-12).
- Hf contenu dans la solution solide semble s'oxyder de façon prioritaire. Il serait ainsi un agent protecteur de l'oxydation en retardant l'oxydation massive de l'alliage.
- dans un deuxième temps, lorsque la saturation en oxygène est atteinte localement, c'est à dire que la solution solide de Nb est saturée en oxygène, que HfO_2 puis les différents sous-oxydes et oxydes de Ti et enfin ceux de Nb se sont formés, les siliciures commencent à s'oxyder en formant HfO_2 en périphérie de grains et des oxydes mixtes de Nb et Ti sous forme d'aiguilles imbriquées les unes dans les autres.
- l'expansion volumique locale de l'alliage liée à l'enrichissement en oxygène (*i.e.* augmentation du paramètre de la solution solide de Nb et rapports de Pilling et Bedworth > 1 pour Nb_2O_5 , TiO_2 , SiO_2) produit des contraintes qui occasionnent le morcellement des

crystallites d'oxydes¹ et surtout la fissuration des siliciures. Le front de fissuration se propage parallèlement à celui de pénétration de l'oxygène.

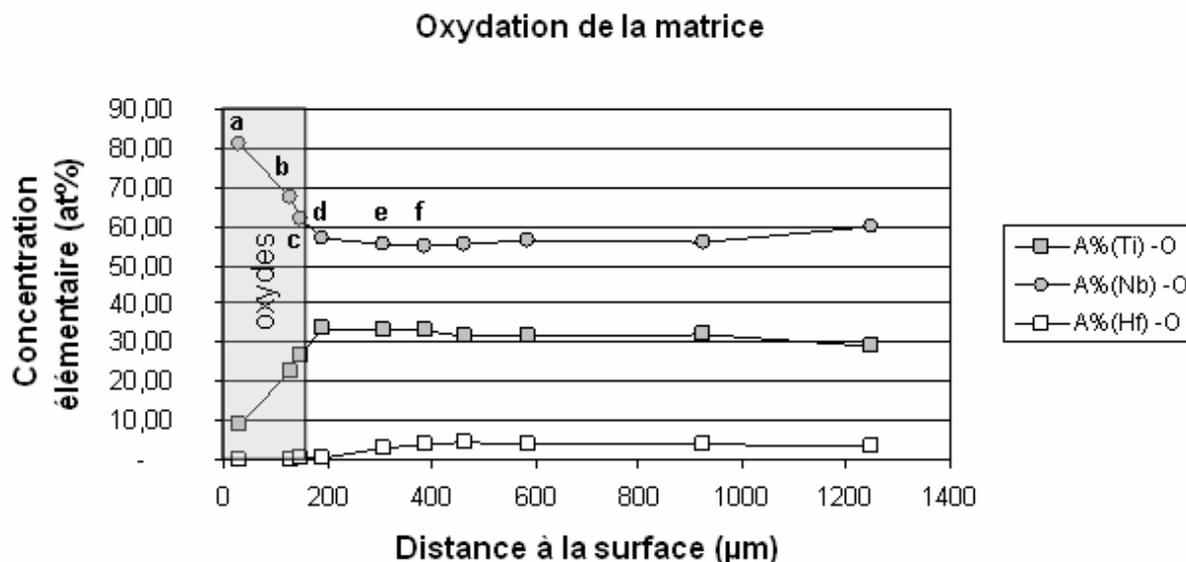


Figure V-11 : Gradient de Hf dans la solution solide de Nb_{SS} de l'alliage A1 oxydé à 1100°C pendant 50 h en condition isotherme

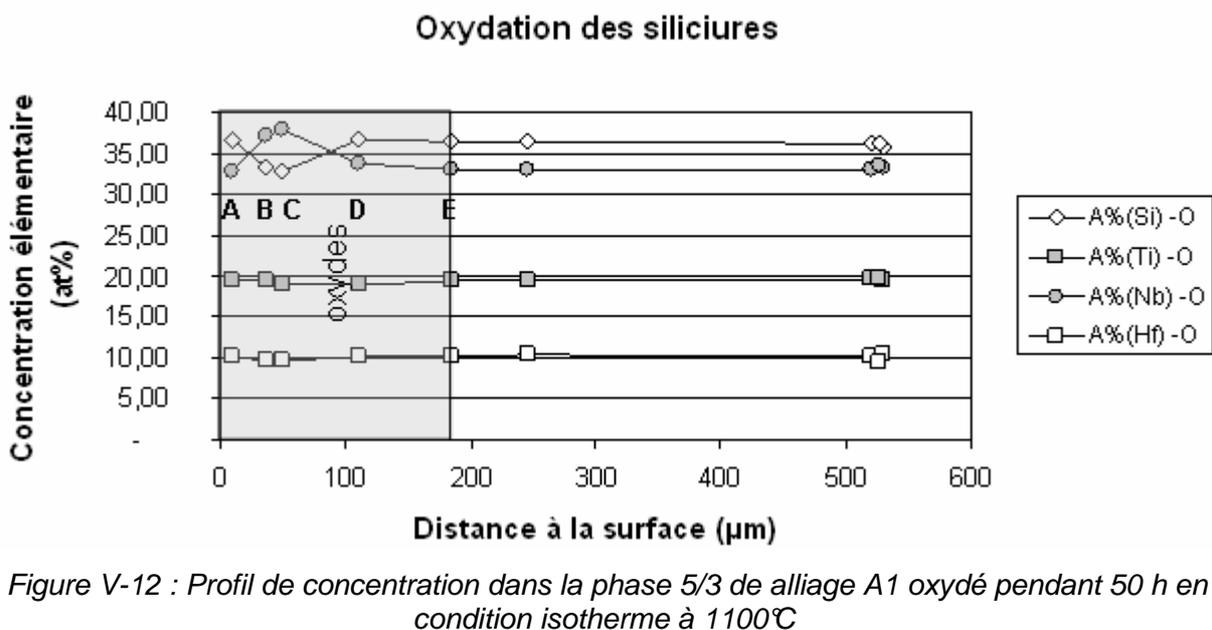


Figure V-12 : Profil de concentration dans la phase 5/3 de alliage A1 oxydé pendant 50 h en condition isotherme à 1100°C

1.1.2.2 Oxydation cyclique à 815°C

A. Données Cinétiques

Les essais d'oxydation cyclique sont menés dans l'air à 815°C car cette température s'est avérée critique pour cette famille d'alliages de niobium composites au regard du phénomène de peste [5]. Les résultats de ces mesures sont reportés à la Figure V-13.

¹ Cette caractéristique rend difficile l'analyse précise par microsonde électronique

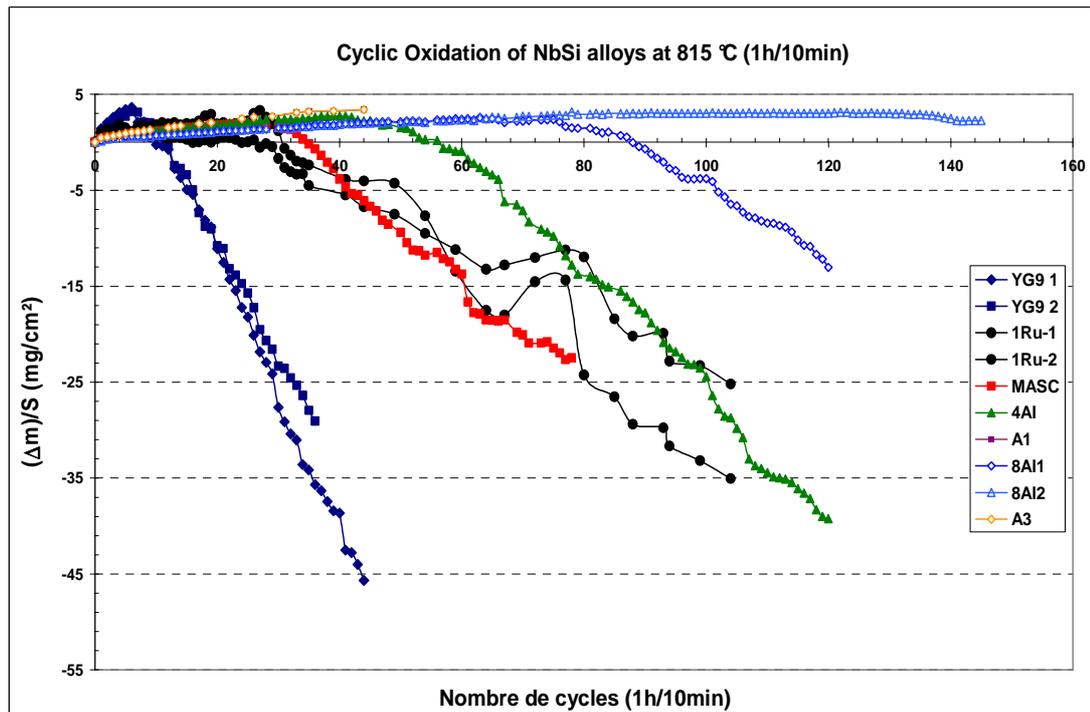


Figure V-13 : oxydation cyclique des alliages composites de Nb. Le cycle correspond à un maintien de 1h à 815°C dans l'air suivi d'une trempe et d'un maintien de 10 minutes à 25°C.

Le comportement général des matériaux testés peut être décrit de la façon suivante :

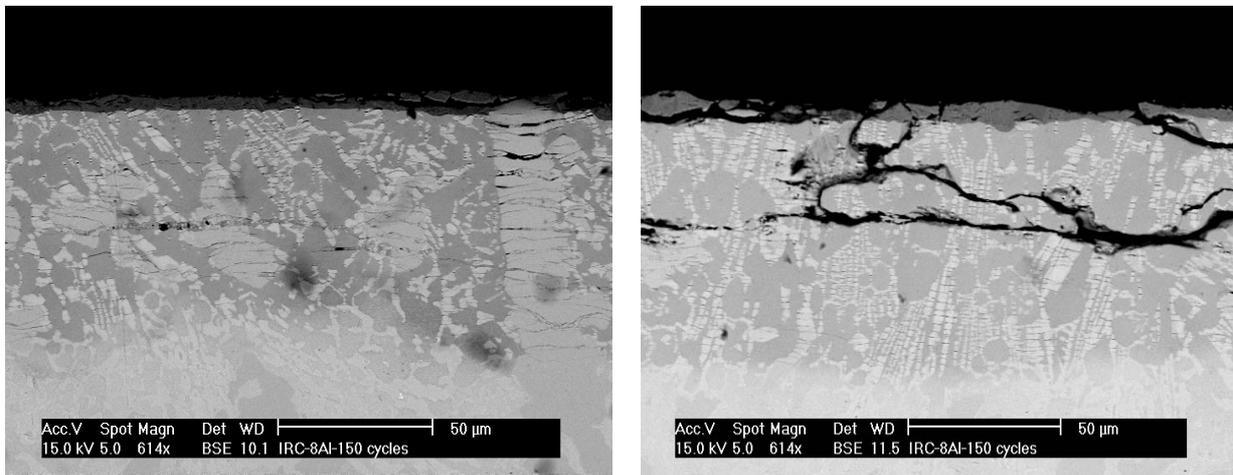
- au cours d'une première étape, les alliages s'oxydent et se caractérisent par une prise de masse liée à la formation d'oxydes *a priori* protecteurs dans la mesure où la variation de masse s'amortit au cours du temps.
- quand la prise de masse atteint une valeur critique, une deuxième étape se met en place au cours de laquelle le matériau subit une dégradation catastrophique et irréversible : une perte de masse linéaire se produit alors. Les oxydes deviennent pulvérulents et l'alliage est ruiné par le phénomène de peste. La morphologie caractéristique d'alliages subissant cette dégradation est illustrée par la Figure V-14.



Figure V-14 : trois alliages composites de Nb ayant subi le même nombre de cycles à 815°C. De gauche à droite : les alliages MASC, 4Al et 8Al sont de plus en plus résistants au test d'oxydation. Les deux premiers alliages et particulièrement l'alliage MASC sont en cours de dégradation par la "peste".

B. Aspect microstructural de l'oxydation

Les sections métallographiques révèlent des faciès de corrosion qui présentent certaines similitudes avec ceux observés précédemment à plus haute température. L'oxyde de surface n'est ni adhérent ni continu : de nombreuses desquamations sont visibles. Toutefois, la proportion de zones où l'oxyde persiste à la surface des alliages est plus importante qu'après le refroidissement des échantillons depuis 1100 ou 1200°C. La composition de la couche d'oxyde superficielle dépend de la composition initiale de l'alliage. L'oxyde majoritaire reste $TiNb_2O_7$ et SiO_2 -cristobalite ainsi que $NbAlO_4$ sont observés en proportions variables en fonction des teneurs initiales de Si et Al dans l'alliage considéré. La surface de l'alliage est soumise à la pénétration de l'oxygène dont le front est matérialisé d'une part par des contrastes prononcés de la solution solide localisée à cet endroit, et d'autre part par le front de fissuration du siliciure qui se développe parallèlement à celui de l'oxygène (Figure V-15).



a.

b.

Figure V-15 : Alliage composite 8Al ayant subi 150 cycles d'oxydation à 815°C. (a) mise en évidence des fissures dans M_5Si_3 ; (b) propagation des fissures et "macrocracks" ruinant l'alliage

Contrairement à la situation à haute température, les dégâts occasionnés par la fissuration sont plus sévères, comme le montrent la Figure V-15(b) ainsi que les mesures de variation de masse au cours du temps d'oxydation.

L'ensemble de ces caractérisations mettent en exergue l'effet du couplage des contraintes mécaniques, liées aux chocs thermiques, et chimiques liées à l'oxydation haute température. Il s'avère ainsi que l'alliage YG9 dont la matrice est constituée par le siliciure fragile M_5Si_3 est le moins résistant au phénomène de peste tandis que les autres, constitués d'une matrice ductile, la solution solide de niobium, sont résistants et d'autant plus qu'ils contiennent de fortes teneurs de Si et Al promoteurs de couches d'oxydes couvrantes et adhérentes.

1.1.3 Discussion

L'étude qui a été menée a permis de mettre en évidence un certain nombre de points nouveaux concernant l'oxydation des alliages composites du système Nb-Ti-Si-Al-Cr-Hf-X. Ceux-ci sont maintenant discutés en détail.

Le premier commentaire qu'il convient de faire est que la résistance à l'oxydation de l'ensemble des nuances testées est médiocre et reste problématique s'il s'agit d'envisager une application haute température. Les valeurs des constantes cinétiques reportées dans le

Tableau V-3 et la Figure V-4 montrent que ces alliages sont encore loin de pouvoir égaler l'alliage base nickel de référence CMSX4. L'impossibilité de former une couche d'oxyde compacte « imperméable » à l'oxygène et adhérente au substrat est la raison de cet état de fait qui se traduit par une pénétration de l'oxygène en profondeur dans l'alliage. Les caractérisations métallographiques des faciès d'oxydation prouvent que les siliciures constitutifs de l'alliage composite présentent une très bonne résistance à l'oxydation, et conduisent à conclure, en accord avec l'ensemble des chercheurs du domaine [6,7,8,9,10,11], que la solution solide de niobium (Nb_{SS}) est responsable de la grande oxydabilité de ces matériaux.

La caractérisation de son comportement critique nécessite de considérer en premier lieu les influences de la composition et de la microstructure. Au sein des alliages considérés, l'étude comparative des solutions solides nécessite toutefois de sélectionner un certain nombre d'entre elles dans le panel d'échantillons mis à disposition par le consortium ULTMAT. En effet, si les alliages MASC, MASC-PM, 4Al, 8Al et 23Ti semblent comparables (Tableau V-1), il n'en va pas de même des alliages restant dans la mesure où :

- YG9 n'est pas constitué d'une matrice de Nb_{SS} ; Nb_{SS} est sous forme de gros grains proeutectiques dont la microstructure et la composition sont totalement différentes de celles des autres Nb_{SS} étudiées ici (Tableau V-1) ;
- Ru introduit dans l'alliage 1Ru un niveau de concentration électronique par atome [12] qui déstabilise l'oxygène interstitiel dans Nb_{SS} , et de plus, le faible nombre d'échantillons mis à disposition ne permet pas de trancher sur l'effet du métal noble (positif à 1200°C et négatif à 1100°C, cf Figure V-4) ;
- ONERA A1 et ONERA A3 sont difficiles à comparer simplement aux autres alliages dans la mesure où la variation de la teneur en Si par rapport à la composition de référence MASC entraîne une redistribution de Ti et Si dans Nb_{SS}

mais également une modification des équilibres dans le matériau en stabilisant Nb_3Si .

Une fois ces précautions prises et en signalant que le **même procédé d'élaboration** devrait **produire la même microstructure pour des systèmes de composition proche**, on peut émettre l'hypothèse que la proportion de Nb_{SS} doit conditionner la résistance à l'oxydation isotherme à haute température. Ceci semble corroboré par la relation sensiblement linéaire qui existe entre le taux de Nb_{SS} et la prise de masse maximum après 50 heures d'oxydation isotherme à 1100 et 1200°C (Figure V-16).

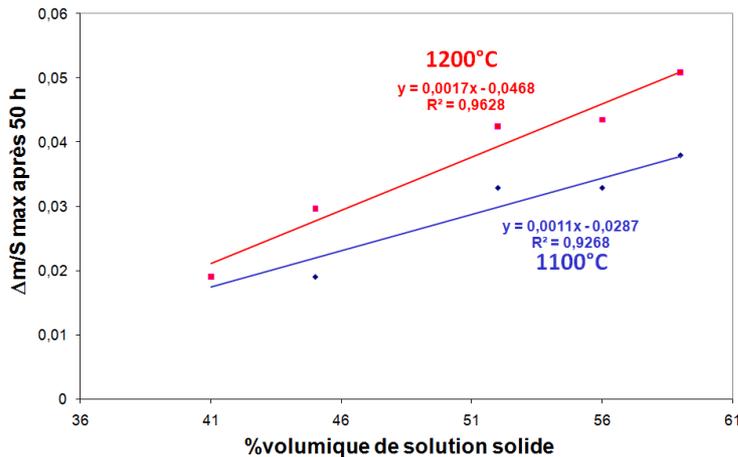


Figure V-16 : Influence du taux de solution solide de Nb sur la prise de masse maximum après 50 heures d'oxydation isotherme à 1100 et 1200°C

Si l'on s'intéresse particulièrement au test d'oxydation isotherme mené à 1100°C en rappelant que la cinétique d'oxydation de tous les alliages peut être décrite par une régime parabolique, on peut remarquer que la prise de masse maximum après oxydation est également corrélée à la taille du paramètre de maille de Nb_{SS} , à l'exception

de l'alliage $10Ti^2$ (Figure V-17). En reportant les valeurs de l'ensemble des constantes cinétiques paraboliques k_p dans le graphe proposé par E.S.K. Menon *et al.* [8], il apparaît d'une part que les vitesses d'oxydation des alliages testés dans cette étude sont bien caractéristiques des composites Nb_{SS}/Nb_5Si_3 , et d'autre part que l'énergie d'activation déduite des mesures à 1100°C et 1200°C est du même ordre de grandeur que celle qui caractérise la diffusion de l'oxygène dans le niobium pur (Figure V-18). Ainsi, il semblerait que la réaction d'oxydation soit limitée cinétiquement par la diffusion de l'oxygène élémentaire dans Nb_{SS} qui est "pourtant" substituée par un grand nombre d'éléments.

² l'écart à la linéarité doit relever de la variabilité de l'échantillonnage.

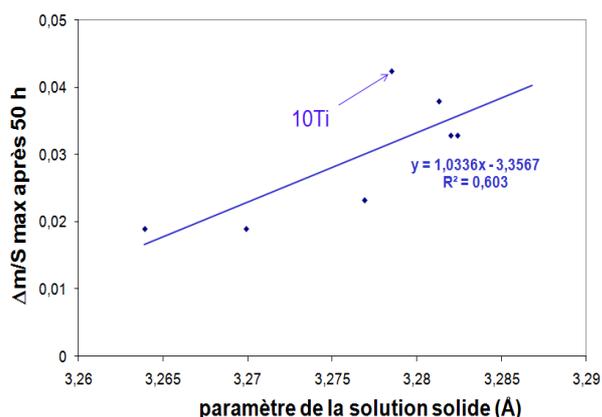


Figure V-17 : Influence du paramètre de maille initial de Nb_{ss} (Tableau V-2) sur la prise de masse maximum des alliages après 50 heures d'oxydation à 1100°C (le paramètre est déterminé par DRX)

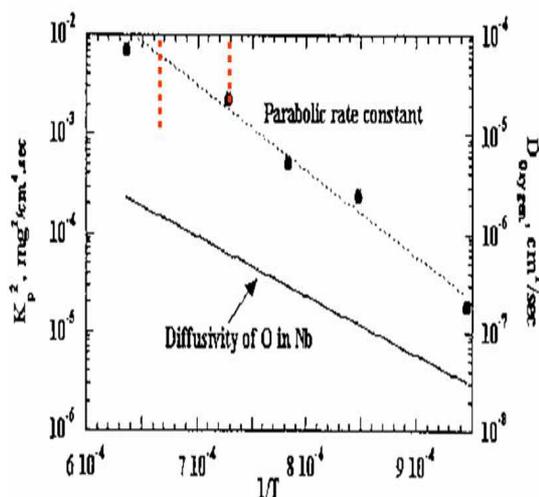


Figure V-18 : Représentation d'Arrhénius proposée par E.S.K. Menon et al. [8] ; la courbe en pointillés est relative à l'alliage $Nb_{25,99}Ti_{12,6}Si_{4,94}Ge_{1,92}Al_{1,9}Hf_{6,73}Cr_{0,43}Sn$, celle en trait plein est caractéristique de la diffusion de "O" dans Nb pur selon Per Kofstad [13], les pointillés rouges représentent les deux intervalles comprenant les valeurs de k_p déterminées au cours de cette étude.

A ce stade, il faut noter que la microstructure ne doit pas être sans incidence sur la migration de l'oxygène en permettant sa diffusion moléculaire à travers les joints de grains et les macro-défauts tels que les fissures. C'est pour cette raison qu'aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la profondeur de pénétration de l'oxygène et le paramètre cristallin de Nb_{ss} , ou les valeurs des constantes cinétiques ou la prise de masse maximum après oxydation. En effet, l'expansion volumique de 183% liée à la transformation $Nb \Rightarrow Nb_2O_5$ crée des court-circuits de diffusion par ouverture de fissures (Figure V-9) dont la proportion est difficilement prévisible et contrôlable. Au sujet de la microstructure, on peut également signaler que l'alliage MASC-PM élaboré par métallurgie des poudres se distingue de son homologue MASC par des tailles de grains sensiblement plus fines (Figure V-9) mais qui ne semblent pas avoir d'incidence marquée sur la résistance à l'oxydation ($K_p^{1100}(\text{MASC-PM})/K_p^{1100}(\text{MASC})=0,75$).

Pour finir avec l'aspect cinétique de l'oxydation isotherme, on peut se référer à la Figure V-19 qui révèle l'influence bénéfique de l'introduction respective de Al et de Si à l'alliage de référence MASC. Elle se traduit par la diminution des valeurs de K_p^{1100} qui, de plus, peuvent être corrélées à la proportion de Nb_{ss} .

Dans ces deux cas, l'oxydabilité marquée de la solution solide est une fois de plus mise en exergue et le rôle de la composition de Nb_{SS} s'avère prépondérant.

Il ressort que la résistance à l'oxydation est fonction de l'effet synergique des éléments

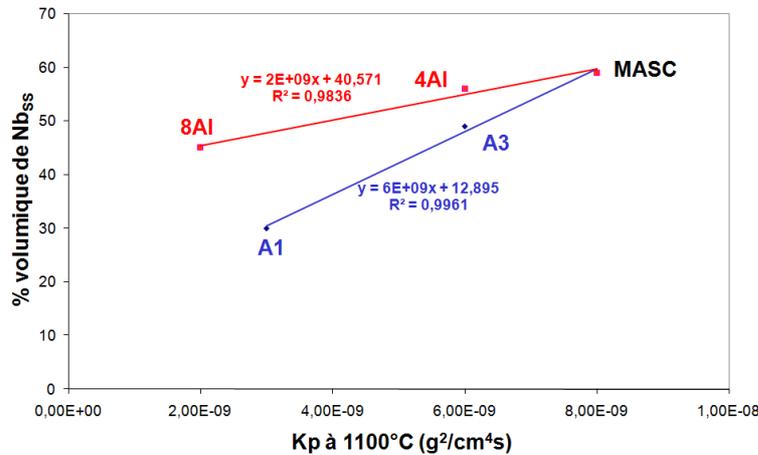


Figure V-19 : relation entre le taux de Nb_{SS} et la vitesse d'oxydation à 1100°C des alliages composites ONERA et Al

réputés protecteurs, à savoir Cr, Al, et/ou des éléments "getter" d'oxygène, à savoir Ti et Hf. Le rôle des éléments d'addition est particulièrement remarquable : alors que Al se distribue dans les trois phases constitutives, Si se trouve majoritairement dans les siliciures, induisant même la formation de M₃Si et provoque le remaniement total de la composition de Nb_{SS} en

augmentant de 60% la teneur en Cr et en diminuant de 50% celle de Al. Au final, les meilleures performances de l'alliage le plus riche en Si semblent indiquer que la protection induite par Cr au travers de la formation de NbCrO₄ est la plus efficace. Ceci est en accord avec les données de la littérature et notamment avec les conclusions de K.S. Chan [11]. Par ailleurs, celui-ci propose un modèle prédictif de la tenue à l'oxydation des alliages composites sur la base de fractions volumiques critiques et de tailles critiques des phases, qu'il valide d'ailleurs avec un jeu particulier de données expérimentales [14]. Cependant, cette approche prédictive ne paraît pas raisonnable au vu des résultats précédents. En effet, devant les complexités de la composition des alliages et des évolutions microstructurales en cours d'oxydation, il paraît illusoire d'entreprendre une quelconque estimation alors que le diagramme de phases multiélémentaire n'est pas connu avec suffisamment de précision pour présumer de l'influence de l'ajout d'un élément particulier, il en est de même des coefficients de diffusion élémentaire et, enfin, les constantes cinétiques paraboliques liées à la croissance des oxydes (*et utilisée dans ce modèle*) ne conviennent pas à la gamme de températures et aux phases considérées.

L'analyse microstructurale de l'ensemble des alliages étudiés indique clairement plusieurs propriétés caractéristiques des alliages composites de niobium dont la plupart sont signalées par les autres auteurs [15,16,17,18,19,20,21].

L'oxydation du niobium pur (cf chapitre 2) apparaît comme un processus complexe dépendant de la gamme de températures et de la pression d'oxygène [22,13,23]. Les propriétés du processus d'oxydation des alliages étudiés dérivent des caractéristiques

intrinsèques de Nb améliorées toutefois par la présence des éléments d'alliages : entre 815°C et 1200°C, la seule forme allotropique α -Nb₂O₅ est observée, les oxydes *a priori* stoechiométriques NbO₂ et NbO sont présents et enfin les sous-oxydes de composition NbO_x et TiO_z sont également stabilisés à l'intérieur de l'alliage où la pression d'oxygène est la plus faible. La taille très petite de ces derniers rend impossible leur analyse. Le faible nombre d'échantillons disponibles n'a pas permis d'effectuer des essais de courte durée mais la caractérisation métallographique des zones oxydées les plus profondes peut aider à la proposition d'un mécanisme réactionnel. Il semblerait que l'oxygène diffuse et sature Nb_{ss} dans un premier temps : ce processus est rendu plus difficile comparativement à Nb pur grâce aux éléments d'alliage tels que Ti qui tendrait à diminuer le paramètre cristallin et donc la taille des sites interstitiels [24]. Quand la saturation est atteinte, les éléments avides d'oxygène tels que Ti, Hf, Cr, Al participent à la formation des oxydes. Dans un premier temps, HfO₂ se formerait et éviterait une pénétration rapide de l'oxygène dans l'alliage. Les particules précipitent alors dans Nb_{ss}. Puis³, il semblerait que TiO_z puis NbO_x se forment. A la surface de l'alliage, ceux-ci se transforment progressivement à mesure qu'ils s'oxydent en NbO, NbO₂ et Nb₂TiO₇ tandis que la pénétration de l'oxygène dans l'alliage se poursuit. La croissance volumineuse et relativement rapide de l'oxyde superficiel NbTi₂O₇, moins rapide toutefois que Nb₂O₅ dans la mesure où TiO₂ a un rapport de Pilling et Bedworth plus favorable (2,74/Nb₂O₅ et 1,76/TiO₂), provoque des contraintes qui conduisent d'une part à leur fissuration et leur décohésion, et d'autre part à la fissuration des siliciures fragiles. Le front de fissuration de ces composés permet de visualiser celui de pénétration de l'oxygène (Figure V-10). Finalement, il s'avère que l'intensité de l'oxydation est directement liée à la facilité de pénétration de l'oxygène dans l'alliage qui s'intensifie au cours du temps dans la mesure où les contraintes de croissance des oxydes fragmentent les grains. Il convient donc d'atténuer ce processus et en ce sens, Hf joue un rôle majeur dans la série d'alliages étudiée dans la mesure où les oxydes superficiels ne constituent pas une barrière de diffusion à l'oxygène. En effet, NbTi₂O₇ n'est pas couvrant et NbCrO₄ ne se forme pas en quantité suffisante (*il y a trop peu de Cr initialement*), sauf peut-être dans le cas de ONERA A1. Au final, ces oxydes ne sont donc pas protecteurs car ils ne sont pas adhérents du fait de l'existence de contraintes. Celles-ci sont générées en condition isotherme et à haute température par la croissance volumineuse des oxydes, et par le choc thermique en condition cyclique à basse température. Ceci conduit à considérer les sections métallographiques des échantillons traités à 815°C. Leur analyse se résume comme suit : **les caractéristiques mises en évidence lors des essais à haute température se retrouvent et leurs effets négatifs sont exacerbés par les contraintes thermiques.** Les

³ La chronologie est difficile à établir mais ceci serait la tendance

fissures sont plus nombreuses et localisées plus profondément dans l'alliage. Leur propagation et "coalescence" conduisent à des "macrocracks" qui provoquent la **peste des alliages** (Figure V-14). Les résultats de ces tests cycliques font ressortir clairement les effets positifs liés à la présence des éléments d'alliage et notamment à la teneur en Hf.

Enfin quelle que soit la température d'oxydation, une fois que les grains de Nb_{ss} sont recouverts d'une épaisseur importante d'oxyde qui retarde son approvisionnement par les éléments actifs de coeur, les siliciures s'oxydent à leur tour par oxydation préférentielle de Hf qui donne lieu à la précipitation de HfO₂ aux joints de grains de Nb_{ss} et Nb₅Si₃ (Figure V-10).

A la lumière de toutes ces résultats importants, nous pouvons à ce stade proposer une ébauche de mécanisme d'oxydation des alliages composites siliciures de niobium, schématisée Figure V-20. Les différentes étapes qui y sont représentées sont récapitulées ci-dessous :

- (a) Etat initial de l'alliage.
- (b) Dissolution de l'oxygène dans la solution solide de niobium. Le titane et surtout le hafnium s'oxydent préférentiellement. Des grains de HfO₂ (blancs sur la figure) précipitent.
- (c) La dissolution de l'oxygène dans la solution solide s'accompagne de la formation de fissures dans les grains de siliciures.
- (d) Après saturation de la solution solide les oxydes de Nb et Ti se forment pour constituer une couche d'oxyde à la surface.
- (e) Cette couche d'oxyde se fissure également, les grains de siliciures s'oxydent, notamment à leur périphérie par l'oxydation sélective de Hf dont l'oxyde HfO₂ précipitent aux joints de grains.

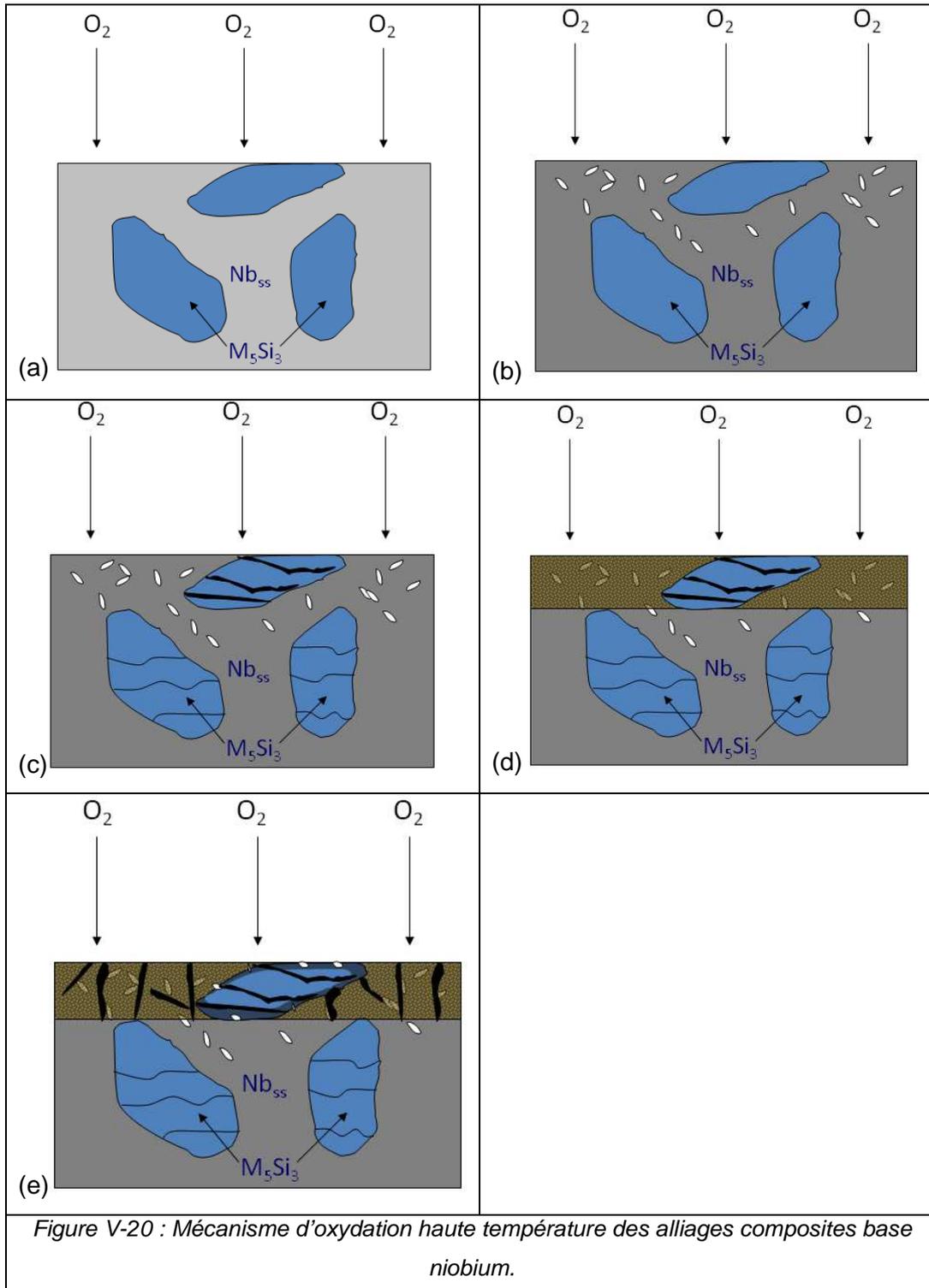


Figure V-20 : Mécanisme d'oxydation haute température des alliages composites base niobium.

1.2 Les alliages intermétalliques monophasés : les siliciures complexes associant des métaux de la première et deuxième séries de transition

La bonne résistance à l'oxydation des grains de siliciures présents dans la microstructure des alliages composites de niobium est à l'origine de l'utilisation des composés siliciures en tant que revêtements protecteurs pour alliages de Nb et Mo. C'est la raison pour laquelle, l'étude plus fine des propriétés à haute température en présence d'air de cette famille de composés est proposée dans les sous-chapitres suivants.

1.2.1 Phase $(\text{Nb,Co,Cr})_7\text{Si}_6$ de la famille des siliciures $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$

(Extrait de l'article parue dans Intermetallics, Volume 16, Issue 4, Pages 498-507 : Kinetics of High Temperature Oxidation of $(\text{Nb, Co, Cr})_7\text{Si}_6$ and $(\text{Nb, Co, Cr})_8\text{Si}_7$ Silicide Compounds)

Résumé

Les composés intermétalliques $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ (isotype de $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$) et $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ (isotype de $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$) ont été étudiés sur le plan de l'oxydation. Les résultats d'oxydation isotherme à 1300°C sont discutés. La volatilisation de la couche externe est caractérisée par l'analyse des courbes thermogravimétriques en se basant sur les courbes dérivées et leur équation qui décrivent les vitesses d'oxydation. $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ est typiquement silice-formeur et sa vitesse d'oxydation suit une loi parabolique de constante $k'_p=6.10^{-13}\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$. $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ s'oxyde en formant une couche duplex $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ mais reste principalement chromine formeur avec une constante d'oxydation parabolique $k'_p= 1,8.10^{-11}\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$ et une constante linéaire de volatilisation égale à $k'_l=1,85.10^{-9}\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$. La transformation de $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ en $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ en cours d'oxydation ralentit la diffusion du chrome vers la surface, entraînant ainsi une diminution de la vitesse de formation de Cr_2O_3 .

1.2.1.1 Introduction

Le souci de développer et d'optimiser les revêtements de siliciures pour le niobium et ses alliages [25, 26, 27, 28, 29] a conduit à étudier de façon extensive le système Nb-Fe-Cr-Si [30]. Les résultats obtenus ont ainsi permis d'acquérir une bonne connaissance des diagrammes ternaires et quaternaires et conduit à choisir les chemins de diffusion qui permettent d'obtenir des revêtements spécifiques constitués de phases sélectionnées pour leurs bonnes propriétés [31]. Dans ce contexte, un nouveau siliciure quaternaire $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$

a reçu une attention particulière [32]. Il a été montré i) que ce composé possède un faible domaine de stabilité et ii) que sa structure cristallographique pouvait être caractérisée par une combinaison de blocs élémentaires de structure type $Zr_4Co_4Ge_7$ et $Nb_2Cr_4Si_5$ [34]. Puisque d'autres composés de type $T_4T'_4Si_7$ et $(T+T')_6Si_5$ sont cités dans plusieurs autres systèmes, des nouveaux siliciures quaternaires $(TT')_7Si_6$, où Nb est substitué par Ti et Fe par Co ou Ni ont été caractérisés d'un point de vue cristallographique et sur le plan du comportement à l'oxydation haute température. Dans le même temps, différents revêtements basés sur des ciments de composition $(TT')_7Si_6$ ($T=Nb+Ti$; $T'=Fe+Cr, Co+Cr, Ni+Cr$) ont été synthétisés et testés en oxydation [33].

Nous rapportons ici les résultats de l'oxydation isotherme à 1300°C des phases $(Nb,Co,Cr)_7Si_6$ et $(Nb,Co,Cr)_8Si_7$ appartenant respectivement aux familles siliciures $(TT')_7Si_6$ et $T_4T'_4Si_7$. **Le but de cette étude est de quantifier leur caractère protecteur et ainsi d'évaluer la possibilité de synthétiser de nouveaux revêtements avec les meilleures phases comme couche superficielle.** Puisque le siliciure $(Nb,Co,Cr)_7Si_6$ se protège par une couche externe de Cr_2O_3 qui a tendance à se volatiliser lorsque la température excède 1000°C, un traitement mathématique des courbes thermogravimétriques est proposé pour estimer à la fois les cinétiques de formation (parabolique) et de volatilisation (linéaire) de l'oxyde de chrome.

1.2.1.2 Résultats

a) Caractérisation métallographique des alliages frittés

D'une manière générale, les alliages préparés par pressage unidirectionnel de poudres élémentaires préallliées sous argon ne présentent quasiment pas de porosité. Ils ne sont toutefois pas monophasés même si la phase recherchée $(TT')_7Si_6$ ou $T_4T'_4Si_7$ est toujours très majoritaire. Ce résultat est probablement la conséquence de l'existence d'un étroit domaine d'homogénéité de chacune des phases. Les caractéristiques microstructurales des alliages testés sont présentées dans le Tableau V-5.

On peut noter la présence de grains de silice d'environ 5 à 10 μm de diamètre dispersés de façon homogène depuis la surface jusqu'au coeur des lingots. D'autres synthèses ayant fait intervenir une étape de préalliage sous vide ont conduit au même résultat que celles réalisées sous atmosphère d'argon.

Composition visée	Type	Résultat DRX	Formule élémentaire	Proportion de phase principale
$Nb_{21,5}Co_{19,3}Cr_{13,8}Si_{45,4}$	$(TT')_7Si_6$	"7/6"	majoritaire: $Nb_{20,8}Co_{20}Cr_{13,1}Si_{46,1}$ minoritaire: $Nb_{23,6}Co_{25,7}Cr_{4,1}Si_{46,6}$ minoritaire: $Nb_{32}Co_{4,2}Cr_{27,8}Si_{36}$	90%
$Nb_{25,66}Co_{25,85}Cr_{1,89}Si_{46,6}$	$T_4T'_4Si_7$	"4/4/7"	majoritaire: $Nb_{26,2}Co_{26}Cr_{1,5}Si_{46,3}$ minoritaire: $NbSi_2$	90%

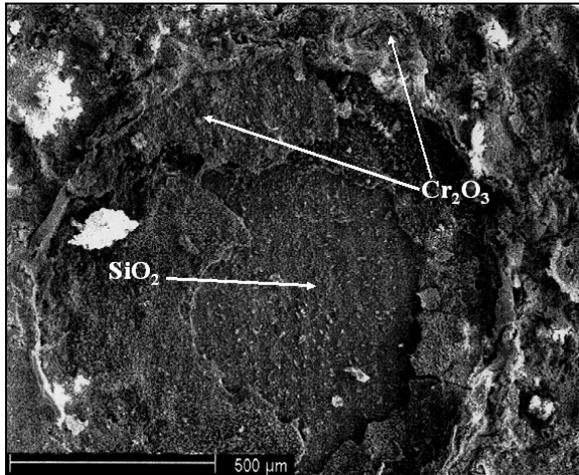
Tableau V-5 : Résultats des synthèses des alliages $(TT')_7Si_6$ et $T_4T'_4Si_7$ (la composition reportée en gras est celle de la phase majoritaire ; toutes les valeurs sont des moyennes de plusieurs mesures).

b) Caractérisation métallographique des alliages $(Nb,Co,Cr)_7Si_6$ oxydés.

Des échantillons du siliciure $(TT')_7Si_6$ ont été observés après plusieurs durées d'oxydation à 1300°C. L'étude métallographique a été difficile en raison de la desquamation importante de la couche d'oxyde au cours du refroidissement des échantillons. Toutefois, l'observation des zones non écaillées montre qu'elles sont constituées d'un oxyde verdâtre très circonvolé (Figure V-20).

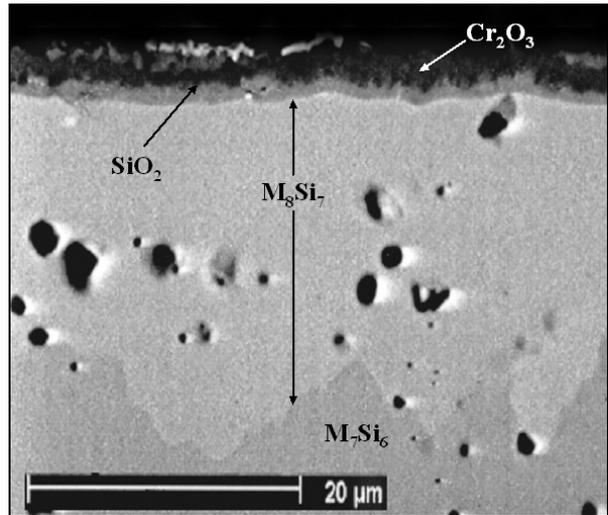
Quelle que soit la durée d'oxydation, les observations des sections métallographiques révèlent les points suivants :

- Lorsque la couche d'oxyde est fine et régulière, elle est composée de Cr_2O_3 circonvolé en surface et d'une fine sous-couche de SiO_2 . Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé la présence de la chromine mais pas celle de la silice, certainement « masquée » par la couche superficielle d'oxyde de chrome. Un siliciure de type $T_4T'_4Si_7$ de formule $Nb_{27,6}Co_{27,1}Cr_{0,8}Si_{44,5}$ est intercalé entre la couche d'oxyde et le substrat $(TT')_7Si_6$. Sa croissance résulte de l'oxydation préférentielle du chrome contenu dans le substrat. Cette morphologie est observée sur 97% du pourtour d'échantillon (Figure V-20).



a.

Figure V-20 : (a) Image MEB (mode SE) de la surface de l'alliage $(TT')_7Si_6$ oxydé à $1300^\circ C$.



b.

(b) Section de l'alliage $(TT')_7Si_6$, protégé par une fine couche mixte Cr_2O_3/SiO_2 après 15 heures d'oxydation à $T=1300^\circ C$, cette microstructure est représentative de 97% de la surface.

- Sur le reste de la surface de l'échantillon, l'oxyde est plus volumineux et très poreux (Figure V-21). Il se compose essentiellement de chromine, de quelques grains de spinelle $CoCr_2O_4$ en surface et, comme précédemment, d'une fine sous-couche de silice. Dans ce cas, une phase siliciure de type $(TT')_5Si_3$ apparaît sous la couche d'oxydes. La composition déterminée à la microsonde électronique est $Nb_{30,15}Co_{27,55}Cr_{4,6}Si_{37,7}$. Sa croissance est la conséquence de l'oxydation sélective du chrome qui est contenu dans la phase minoritaire $Nb_{32}Co_{4,2}Cr_{27,8}Si_{36}$ présente à la surface de l'alliage initial (Tableau V-5).

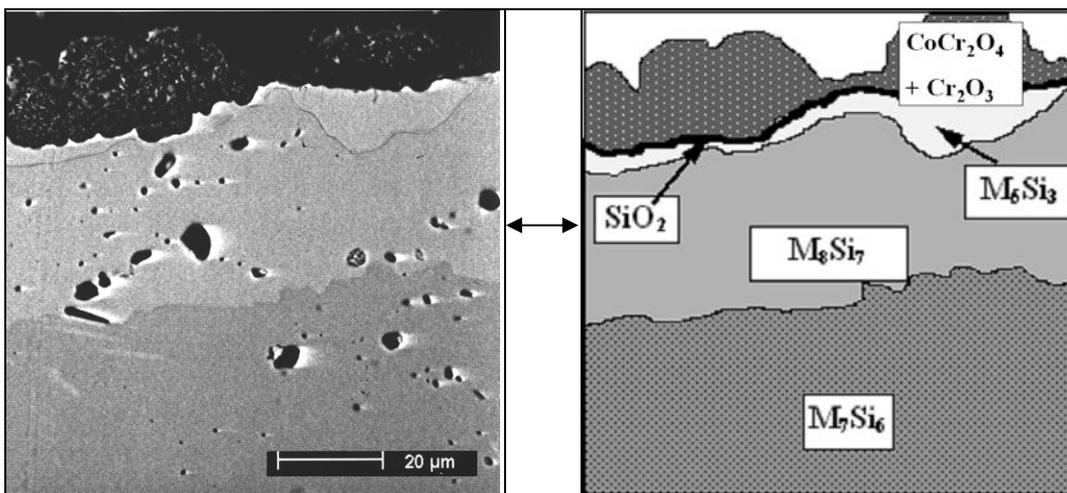


Figure V-21 : Section oxydée de l'alliage $(TT')_7Si_6$, protégé par une épaisse couche de Cr_2O_3 contenant quelques grains de $CoCr_2O_4$ après 15 heures d'oxydation à $T=1300^\circ C$: microstructure représente 3% de la surface de l'échantillon.

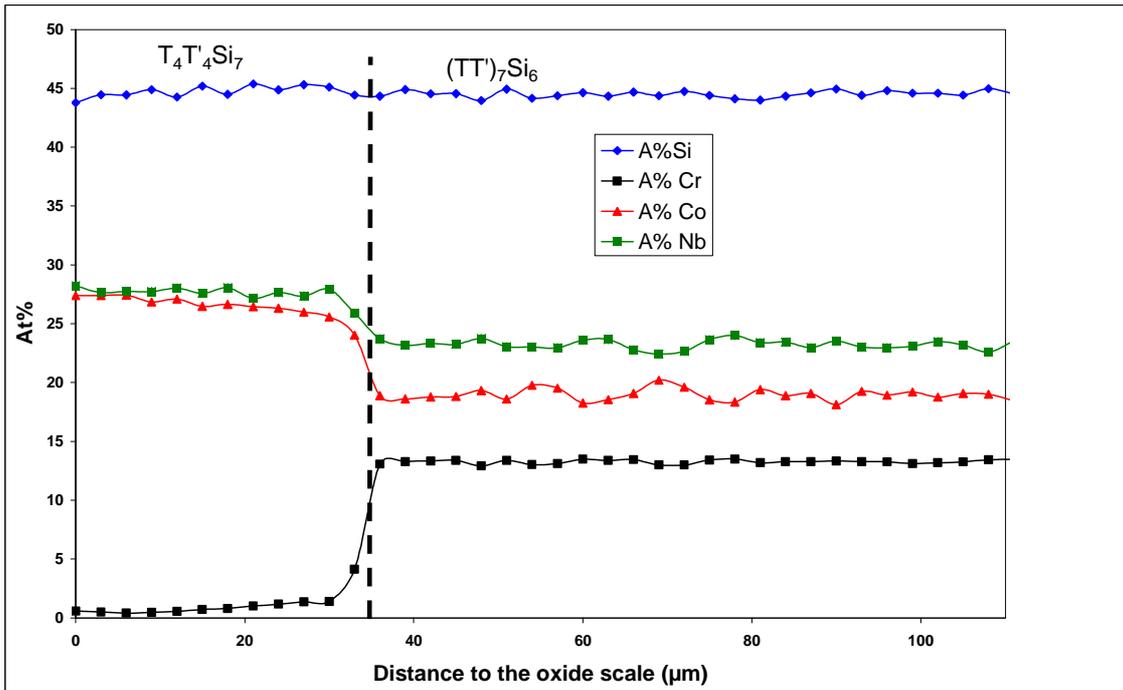


Figure V-22 : Profil élémentaire de concentration mesuré sous la couche d'oxyde après 50 heures d'oxydation du siliciure $(TT')_7Si_6$ à $T=1300^\circ C$.

Un profil WDS (at%) a été réalisé à partir de l'interface silice- $T_4T'_4Si_7$ vers le cœur du substrat. La concentration en chrome décroît régulièrement le long de la phase $T_4T'_4Si_7$ vers la couche d'oxyde, passant de 4 at% à 0 at%. Dans le substrat $(TT')_7Si_6$, la quantité de chrome ne s'écarte pas de la valeur initiale de 13% (Figure V-22).

De plus, la représentation de la variation d'épaisseur de la phase de type $T_4T'_4Si_7$ en fonction de la durée d'oxydation indique que la croissance de cette phase suit une cinétique parabolique (Figure V-23). La constante de croissance parabolique correspondante est égale à $k_{T_4T'_4Si_7} = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

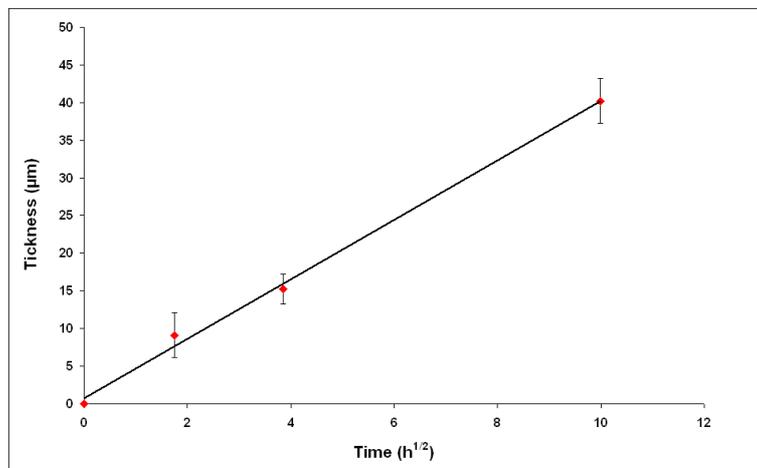
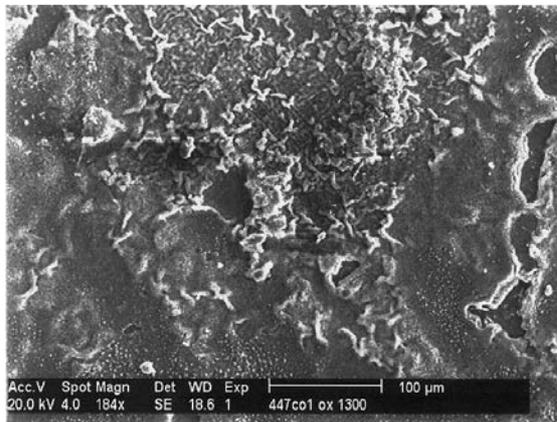


Figure V-23 : Cinétique de croissance de la phase $T_4T'_4Si_7$ durant l'oxydation de $(TT')_7Si_6$ à $T=1300^\circ C$.

c) Caractérisation métallographique des alliages $(\text{Nb,Co,Cr})_8\text{Si}_7$ oxydés

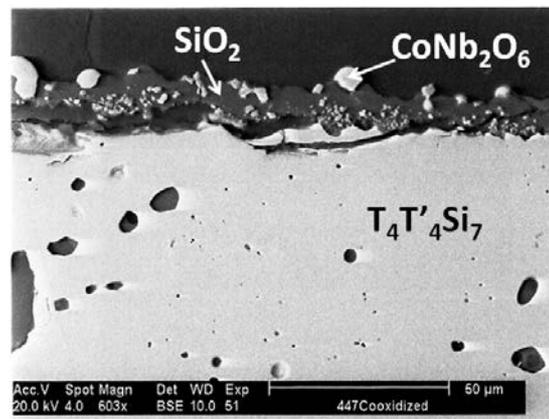
L'oxydation de la phase $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ s'accompagne de l'apparition de la phase de type $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$. Il est donc intéressant d'étudier la cinétique d'oxydation de ce siliciure afin d'apprécier son influence sur celle de la phase $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$.

Après 100 heures d'oxydation à 1300°C, des échantillons de la phase $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$ restent couverts d'une couche compacte d'oxyde. Les analyses EDS et WDS montrent qu'il s'agit majoritairement de silice circonvoluée, avec la présence de quelques grains d'oxyde mixte de niobium et cobalt, ainsi que de chromine (Figure V-24). Les observations MEB suggèrent qu'une partie de la couche de silice est amorphe (aspect vitrifié). Sa faible viscosité à 1300°C lui permet d'enrober les grains de l'oxyde $(\text{Nb,Co})\text{O}_x$ (Figure V-24).



a.

Figure V-24: (a) Observation en surface du siliciure $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$ oxydé à 1300°C.



b.

(b) Section métallographique de la phase $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$ oxydée à 1300°C. La couche superficielle grise est SiO_2 . Elle contient quelques grains de CoNb_2O_6 .

La bosse observée à $2\theta = 8^\circ$ sur le diffractogramme X de la surface de cet échantillon semble confirmer le caractère amorphe de la silice (Figure V-25). De plus, la présence de la forme cristobalite de la silice est également mise en évidence. La coexistence de plusieurs formes allotropiques de la silice a déjà été reportée dans la littérature [34]. En partant de cette observation, on peut penser que la silice formée pendant l'oxydation de l'alliage $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ à l'interface entre la couche de chromine et la phase $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$ est également partiellement amorphe. Cette état de la silice peut faciliter notablement la diffusion de l'espèce Cr^{III} dont la solubilité est faible (mais non nulle), alors qu'elle est nulle dans les formes cristallisées comme la cristobalite ou la tridymite [35].

Le profil WDS ne révèle aucun changement de phase sous la couche d'oxyde.

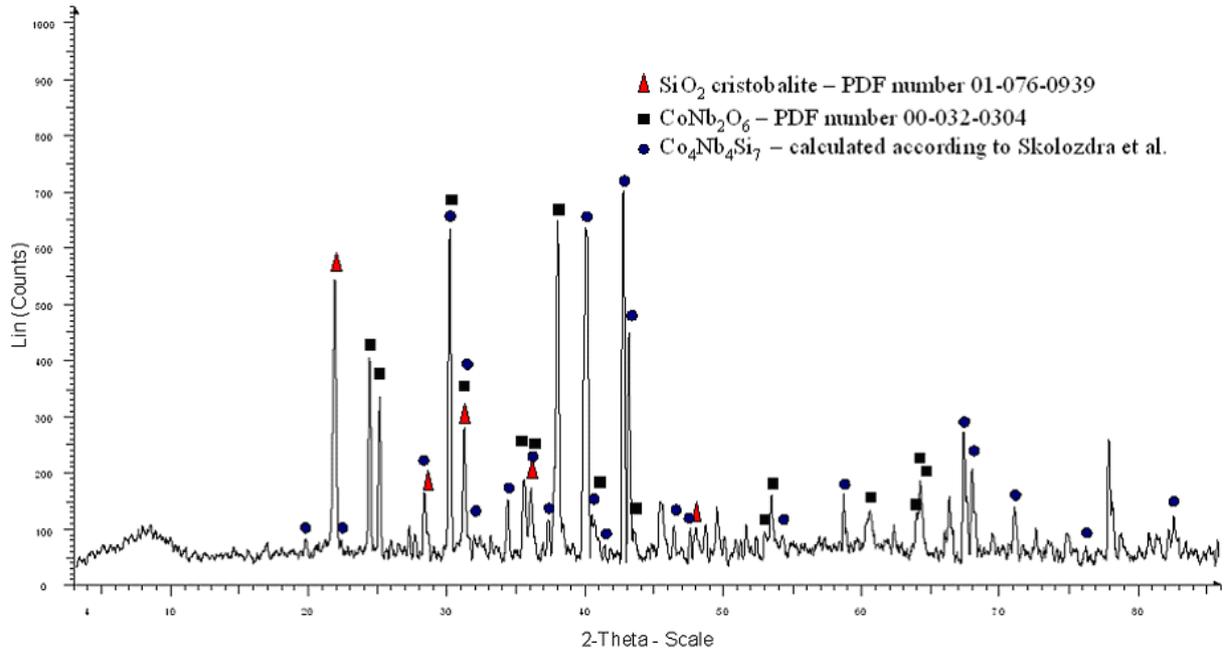


Figure V-25 : Diffractogramme du siliciure $T_4T'_4Si_7$ oxydé à $T=1300^\circ C$. Le spectre de $Co_4Nb_4Si_7$ a été calculé selon Skolozdra [36]

d) Résultats thermogravimétriques

- $(Nb,Co,Cr)_7Si_6$

Les courbes thermogravimétriques obtenues pour trois échantillons différents du même lingot de l'alliage $(TT')_7Si_6$ à $1300^\circ C$, et nommés respectivement 76Co1, 76Co3 et 76Co32, sont représentées à la Figure V-26. Elles présentent toutes une allure identique avec :

- une rapide prise de masse atteignant un maximum compris entre 21 et 48 heures (75000 à 170000 secondes) d'oxydation,
- puis une perte de masse continue, quasiment linéaire.

Les prises de masse maximales mesurées au maximum de chaque courbe thermogravimétrique sont reportées dans Tableau V-6 :

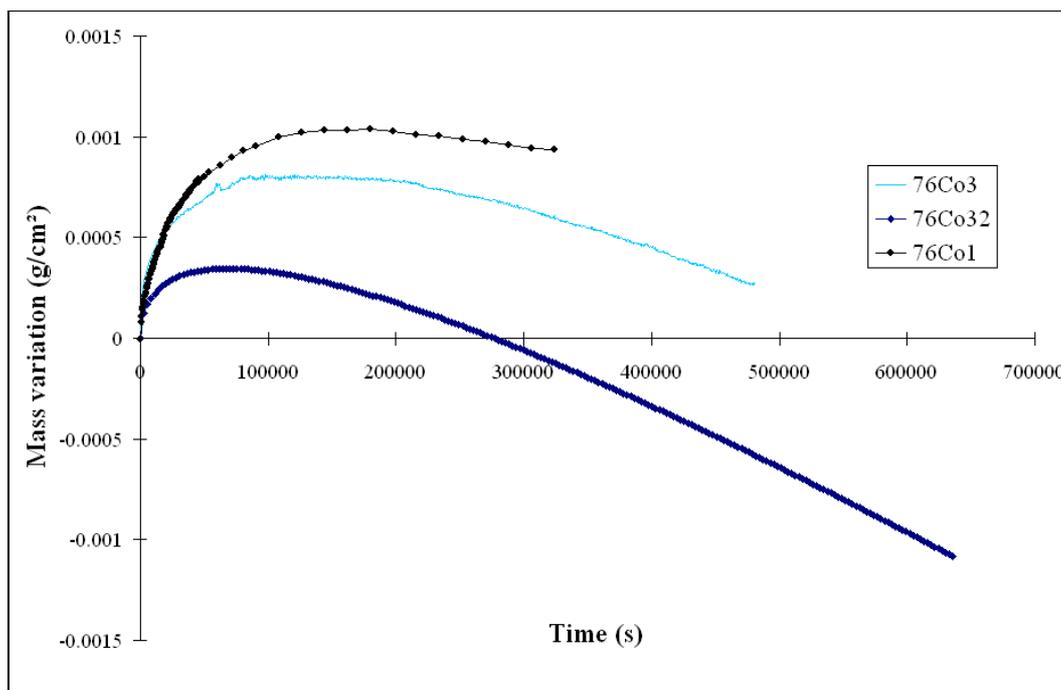


Figure V-26 : Courbes thermogravimétriques des trois échantillons de l'alliage $(TT')_7Si_6$ oxydés à $T=1300^\circ C$: courbes expérimentales.

Echantillon	Durée pour atteindre $(\Delta m/S)_{\max i}$ (s)	$(\Delta m/S)_{\max i}$ (mg/cm ²)
76Co1	180 000	1.00
76Co3	84 862	0.80
76Co32	70 000	0.35

Tableau V-6 : Gains de masse maximum mesurés pour les échantillons de $(TT')_7Si_6$ (où S est la surface de l'échantillon testé, Δm la variation de masse).

Ces valeurs sont faibles, mais elles peuvent varier du simple au triple. La raison de cette disparité des résultats doit être reliée à la quantité effective de chrome disponible à la surface de l'alliage. Cette dernière dépend essentiellement de la proportion de phases minoritaires superficielles ($Nb_{23,6}Co_{25,7}Cr_{4,1}Si_{46,6}$ et $Nb_{32}Co_{4,2}Cr_{27,8}Si_{36}$, Tableau V-5).

De plus, les différences obtenues peuvent être également expliquées par l'étape initiale d'oxydation transitoire qui se produit lors de la montée en température dans le four et durant laquelle des oxydes instables tels que $CoCr_2O_4$ peuvent se former.

Traitement mathématique des courbes thermogravimétriques (Détermination des constantes d'oxydation et de volatilisation) :

Pour calculer la vitesse d'oxydation du siliciure de type $(TT')_7Si_6$, nous avons considéré que ce siliciure est essentiellement chromine formeur. Mais contrairement à Al_2O_3 qui se développe à la surface des alliages alumine formeurs oxydés à haute température, la chromine n'est pas stable lorsque la température de traitement est trop élevée. Ainsi, quand la température excède $1000^\circ C$, l'oxyde Cr_2O_3 est sujet à un phénomène de volatilisation : la partie externe de la couche de chromine s'oxyde pour donner CrO_3 , oxyde volatile. Par conséquent, la cinétique d'oxydation des alliages chromine formeurs à très haute température doit être décrite, comme suggéré par plusieurs auteurs, en tenant compte à la fois de la vitesse de prise de masse due à la formation de la chromine, et de la volatilisation de cette dernière due à son oxydation en CrO_3 [37, 38].

- Vitesse de croissance de Cr_2O_3 :

En ce qui concerne la formation de Cr_2O_3 , le gain de masse correspond à la pénétration de l'oxygène dans le substrat. La vitesse d'oxydation est limitée par la diffusion à l'état solide des atomes et/ou des ions intervenant dans la réaction. Dans la couche de chromine, le coefficient de diffusion de l'ion O^{2-} est de trois ordres de grandeur inférieur à celui de Cr^{3+} ($D_{Cr^{3+}}/D_{O^{2-}} = 10^3$) [39]; la vitesse de formation de Cr_2O_3 est donc imposée par la vitesse de diffusion de l'ion Cr^{3+} . De plus, à $1300^\circ C$, la diffusion volumique prédomine sur les diffusions intergranulaire et par court-circuits.

Dans ces conditions, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique comme le prévoit la théorie de Wagner [40] et est décrite par l'Équation 8 :

$$\boxed{}$$

Équation 8

où x est l'épaisseur en cm, k_{pe} la constante parabolique, exprimée en cm^2/s , et t la durée (en s) rapportée au régime stationnaire du phénomène d'oxydation à $1300^\circ C$.

- vitesse de vaporisation de Cr_2O_3 :

La vaporisation de Cr_2O_3 se produit à l'interface oxyde/gaz avec une vitesse constante. La cinétique de ce mécanisme conduisant à la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde est décrite par l'Équation 9. La perte de masse rapportée à la masse initiale de l'échantillon ne correspond qu'à la perte de Cr présent dans le substrat.



Équation 9

où k_{le} est la constante linéaire (cm/s).

En combinant les équations l'Équation 8 et l'Équation 9, la variation d'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du temps est donnée par l'Équation 10, dont l'intégration conduit à l'Équation 11 :



Équation 10



Équation 11

où C est la constante d'intégration. Celle-ci peut être calculée en utilisant les conditions limites suivantes : $x = 0$ à $t = 0$. Ensuite l'Équation 11 devient :



Équation 12

Puisque la vitesse de croissance décroît au cours du temps, elle peut éventuellement conduire à la situation où la vitesse d'approvisionnement en Cr^{3+} de l'interface oxyde/gaz est contrebalancée par la vitesse de perte de Cr^{3+} par vaporisation de CrO_3 . En annulant l'Équation 10, cette épaisseur limite peut être donnée par :



Équation 13

Quand la couche d'oxyde atteint cette épaisseur limite, l'Équation 12 ne peut plus être utilisée pour décrire la cinétique d'oxydation.

De plus, si l'on considère la variation de masse due à la fixation d'ions O^{2-} par la couche d'oxyde en cours de croissance, l'Équation 10 devient :

$$\frac{d \frac{\Delta m_{\text{oxyde}}}{S}}{dt} = \frac{k_p'}{\frac{\Delta m_{\text{oxyde}}}{S}} - k_l'$$

Équation 14

Où:

$$\frac{\Delta m_{\text{oxide}}}{S} = x \times \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \times \frac{3 \times M_{\text{O}^{2-}}}{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} = x \times A \quad \text{Équation 15}$$



Équation 16



Équation 17

Et S représente la surface oxydée (cm^2), $\Delta m_{\text{oxide}}/S$ la variation de masse liée à la fixation de O^{2-} (g/cm^2), k'_p , la constante parabolique ($\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}^1$) et k'_l la constante linéaire de volatilisation ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}^1$), $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ la masse volumique de Cr_2O_3 (g/cm^3), $M_{\text{O}^{2-}}$ la masse molaire de l'oxygène (g/mol) et $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ la masse molaire de Cr_2O_3 (g/mol).

D'autre part, comme la variation de masse globale de l'alliage suivie expérimentalement par thermogravimétrie, , représente en fait la différence entre le gain de masse dû à la fixation d'ions O^{2-} et la diminution de masse due à la perte de Cr, étant donné que $\Delta m = m_t - m_0$ où m_t est la masse instantanée de l'échantillon et m_0 sa masse initiale. La variation de masse totale observée par thermogravimétrie est donc donnée par l'équation :



Équation 18

où  représente la variation de masse associée à la perte de chrome (g/cm^2) et est donnée par l'Équation 19 :

$$\frac{\Delta m_{\text{Cr}}}{S} = k''_l t = k'_l t \times \frac{2 \times M_{\text{Cr}}}{3 \times M_{\text{O}^{2-}}} = k'_l t \times B \quad \text{Équation 19}$$

avec M_{Cr} la masse molaire du chrome (g/mol).

La combinaison des Équation 14, Équation 18 et Équation 19 conduit à l'Équation 20.

Équation
20

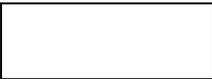
Finalement, la différentiation partielle de l'Équation 20 nous donne :



Équation
21

La représentation de  en fonction de  conduit à une fonction linéaire avec k_p' pour pente et $k_l'(1+B)$ comme ordonnée à l'origine, si k_l' est bien choisie.

Résultats quantitatifs:

Avant de procéder au traitement des données par la méthode exposée précédemment, les courbes thermogravimétriques représentées sur la Figure V-27 sont "lissées" par un polynôme de la forme  qui permet de s'affranchir des imperfections d'enregistrement liées à la grande sensibilité (μg) de la thermobalance (la procédure ne fut pas nécessaire pour l'échantillon 7/6Co32). Les courbes expérimentales et ajustées sont représentées sur la Figure V-27.

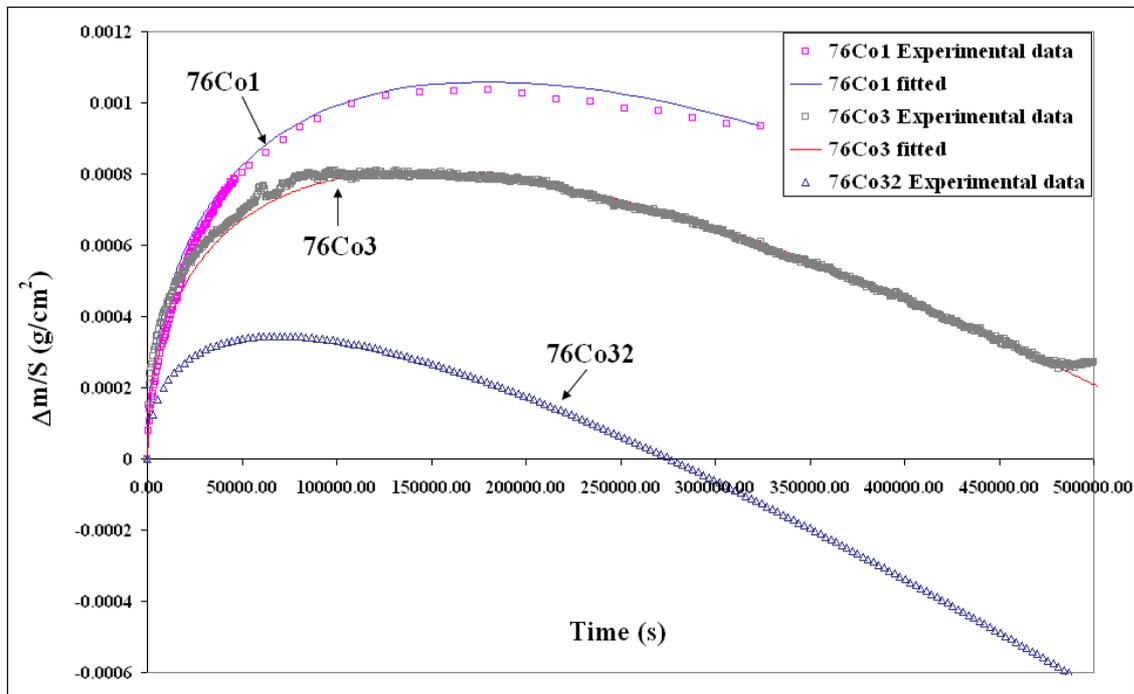


Figure V-27 : Courbes thermogravimétriques pour les trois alliages $(TT')_7\text{Si}_6$ à $T=1300^\circ\text{C}$: courbes expérimentales et lissées.

Les représentations graphiques $\square = f(\square)$ pour les trois échantillons

7/6Co, ainsi que les droites correspondant aux meilleurs affinements sont reportées à la Figure V-28.

Les valeurs des constantes cinétiques d'oxydation et de volatilisation pour les trois échantillons d'alliage $(TT')_7Si_6$ oxydés à 1300°C sont quant à elles reportées dans le Tableau V-7.

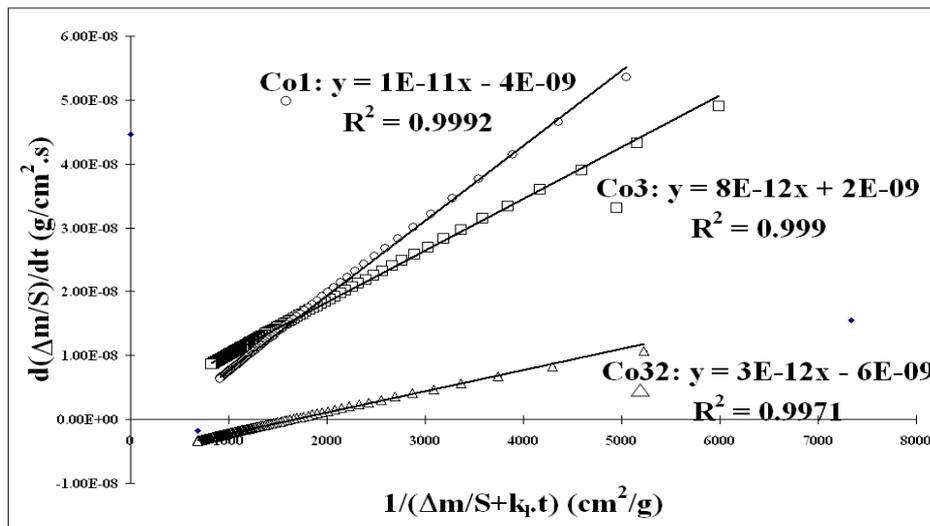


Figure V-28: Représentation de \square en fonction de \square pour les échantillons 7/6Co1, 7/6Co3, 7/6Co32.

Echantillons	Durée d'oxydation (h)	k'_p (g^2/cm^4s)	k'_l (g/cm^2s)
76Co1	90	2.10^{-11}	$1,85.10^{-9}$
76Co3	275	$1,8.10^{-11}$	$1,85.10^{-9}$
76Co32	175	6.10^{-12}	$1,85.10^{-9}$

Tableau V-7 : constantes paraboliques et linéaires déterminées pour les alliages $(TT')_7Si_6$ oxydés à 1300°C.

- $(Nb,Co,Cr)_8Si_7$:

La courbe thermogravimétrique de l'alliage M_8Si_7 enregistrée à $T=1300^\circ\text{C}$ est reportée à la Figure V-29. Elle montre un gain de masse continu au cours du temps.

Le même traitement mathématique que celui utilisé pour $(TT')_7Si_6$ a été mis en œuvre pour cet échantillon.

La courbe peut être affinée avec une loi parabolique simple et caractérisée par $k'_p = 9.2 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4.\text{s}$ et évidemment $k'_i = 0$.

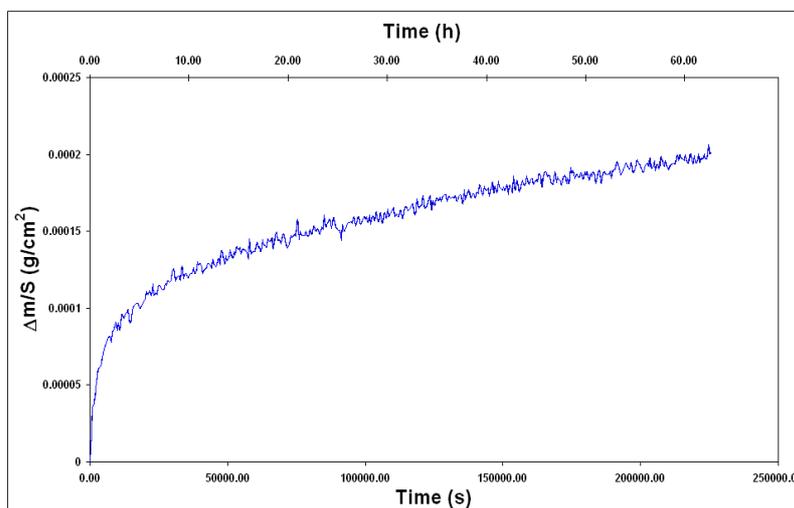
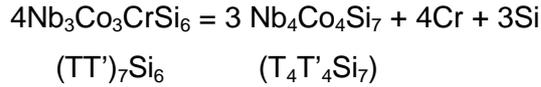


Figure V-29 : Courbe thermogravimétrique pour le siliciure $T_4T'_4Si_7$ oxydé à 1300°C .

1.2.1.3 Discussion

Le siliciure $(TT')_7Si_6$ contenant 12 at% de chrome est principalement chromine formeur. La valeur moyenne de la constante parabolique déterminée grâce aux résultats thermogravimétriques obtenus est de $k'_p=1,5 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2/\text{cm}^4.\text{s}$. En la plaçant dans un diagramme $\ln(K_p)=f(1/T)$ (Figure V-30), on peut comparer cette valeur à celles d'alliages typiquement Cr_2O_3 -, Al_2O_3 - et SiO_2 - formeurs [41].

Même si l'alliage est essentiellement chromine formeur, sa constante parabolique à 1300°C est à mi-chemin entre celles des alliages typiquement Cr_2O_3 - et SiO_2 -formeurs. Ce résultat pourrait être expliqué par la présence, entre la source de chrome (alliage substrat) et la couche de chromine, d'une couche de silice ainsi que de la phase $T_4T'_4Si_7$. Ces deux couches pourraient jouer le rôle de barrière de diffusion et, selon les constantes cinétiques de croissance calculées, il apparaît que $T_4T'_4Si_7$ est la plus influente. Ainsi, la modification structurale de la phase $(TT')_7Si_6$ en $T_4T'_4Si_7$ se produit *via* une modification de la composition qui demande la libération de chrome et de silicium comme indiqué dans l'Équation 22. Puis, ces éléments doivent diffuser à travers la phase $T_4T'_4Si_7$ pour être oxydés à la surface.



Équation 22

Puisque la croissance de $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$ lors de l'oxydation de $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ est parabolique avec $k_{\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7} = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, il est donc raisonnable de penser que l'étape limitante de la transformation de phase est la diffusion solide des éléments et notamment du chrome. Par conséquent, comme $k'_{\text{pe}} = 5,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $k_{\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7} = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ sont très proches, on peut déduire que le processus limitant de la réaction d'oxydation est la diffusion du chrome dans la matrice métallique proche de la surface.

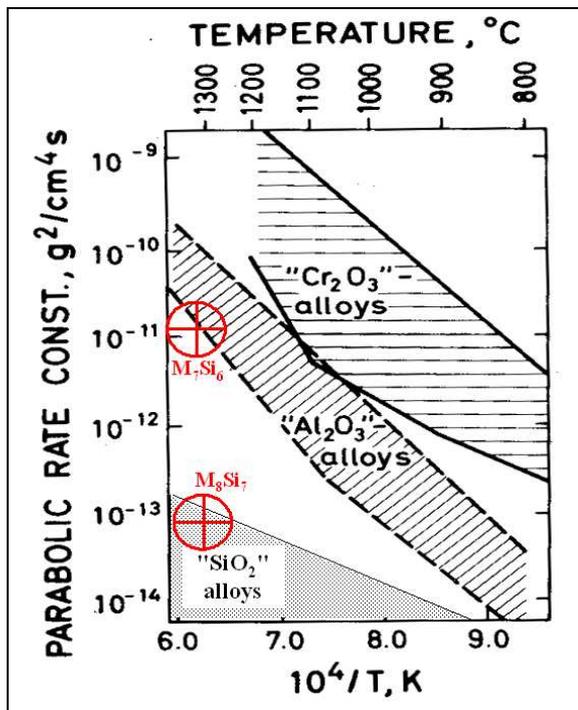


Figure V-30 : Domaines de valeurs de k_p pour les alliages chromine, silice et alumine formeurs [41].

Concernant maintenant les constantes linéaires de volatilisation obtenues avec le traitement mathématique des courbes thermogravimétriques des alliages $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$, elles sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature pour CrO_3 [42, 43]. De plus, elles ont environ la même valeur que celle obtenue en opérant un essai d'oxydation isotherme dans les mêmes conditions d'une pastille compactée de chromine pure ($k'_1(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ ou $k'_1(\text{Cr}) = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ associées respectivement à la perte de chromine et à celle de l'équivalent en chrome) (Figure V-31). Il est à noter que seuls les ordres de grandeurs doivent être pris en compte pour comparer les différentes valeurs de constantes de vaporisation à température identique, comme cela est souligné par de nombreux auteurs [44, 45].

Les pertes de masse sont fortement dépendantes des flux de gaz dans le tube laboratoire de la thermobalance et une comparaison rigoureuse des valeurs obtenues avec des équipements différents n'est pas significative.

Par ailleurs, les deux siliciures $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ et $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$ sont connus pour être des phases fragiles. Toutefois, comme cela est révélé par la Figure V-21, la transformation de phase qui se produit pendant l'oxydation n'entraîne pas la formation de fissures pour les raisons suivantes :

- Les coefficients de dilatation thermique (CTE en anglais) de $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ et $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$ sont très proches. A la Figure V-32, l'évolution des coefficients de dilatation thermique des deux siliciures en fonction de la température est représentée, entre 800°C et 1300°C. A 1300°C, qui est la température retenue pour les essais d'oxydation, le CTE du siliciure $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ est égal à $15 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, tandis que celui de l'alliage $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$ est de $13 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Le faible écart entre ces deux valeurs permet d'expliquer l'absence d'une forte fissuration pendant les chocs thermiques, comme cela est mentionné par Huntz *et al.* [46].

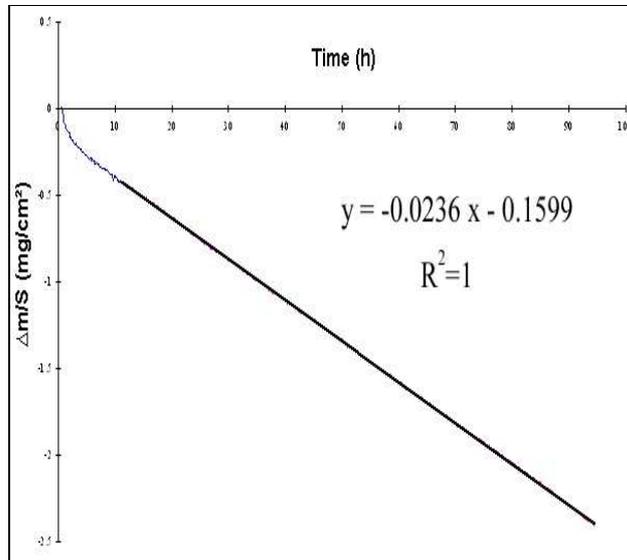


Figure V-31 : Résultat de l'oxydation d'une pastille de Cr_2O_3 à 1300°C. (La surface calculée tient uniquement compte des dimensions de la pastille, et non de sa porosité.)

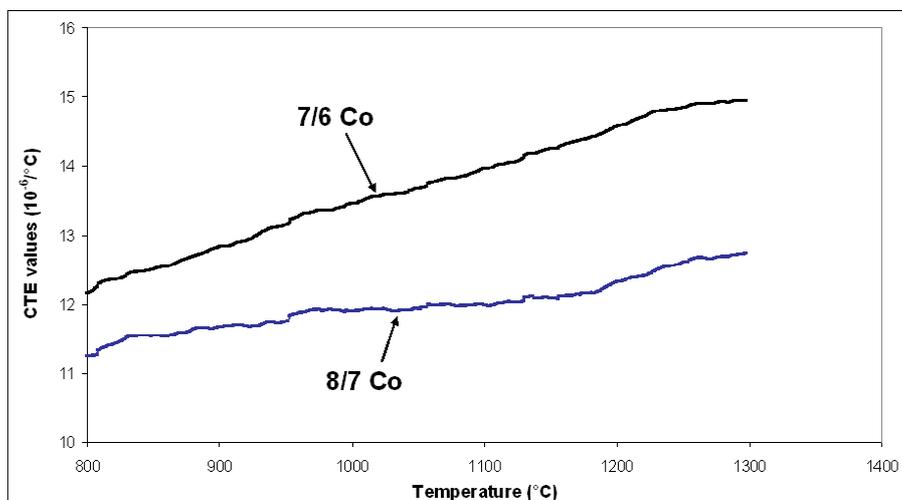


Figure V-32 : Evolution des coefficients de dilatation thermique en fonction de la température pour les alliages $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ et $\text{T}_4\text{T}'_4\text{Si}_7$.

En comparaison avec le comportement en oxydation du siliciure $Nb_3Fe_3CrSi_6$ [47,48], dans lequel le fer a été substitué par le cobalt pour cette étude, l'oxydation de $Nb_3Co_3CrSi_6$ présente plusieurs différences :

- La couche de $Nb_{4-x}Co_4Cr_xSi_7$ croît plus rapidement au cours de l'oxydation de $Nb_3Co_3CrSi_6$ que $Nb_{4-y}Fe_4Cr_ySi_7$ au cours de l'oxydation de $Nb_3Fe_3CrSi_6$ ($k_{Nb_{4-y}Fe_4Cr_ySi_7} = 2.10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ déduit de la Figure V-34 et [47]).
- La concentration en chrome dans le siliciure M_7Si_6 au cobalt ($Co-M_7Si_6$) est plus élevée que celle du composé homologue au fer ($Fe-M_7Si_6$). Cette concentration diminue de manière continue à travers la couche M_8Si_7 jusqu'à la couche d'oxyde en passant de 4 at% à 0 at% (Figure V-33).

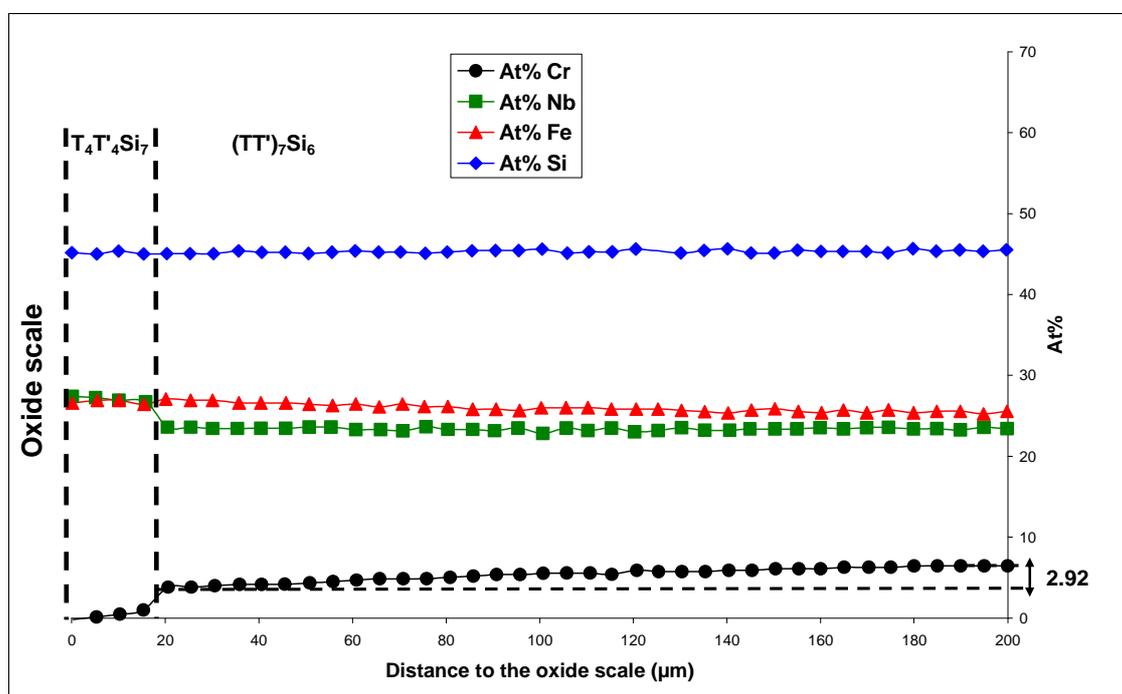


Figure V-33 : Evolution de la teneur en chrome après 50 heures d'oxydation à 1300°C de la phase $Nb_3Fe_3CrSi_6$ [47].

- Un gradient de chrome apparaît dans la phase $Fe-M_7Si_6$ en cours d'oxydation [47]. Celui-ci s'établit entre le cœur et l'interface M_7Si_6 / M_8Si_7 (Figure V-34). En parallèle, la teneur en fer augmente le long de la zone appauvrie en chrome. Ce cas de Figure V-n'est pas observé avec le composé $Co-M_7Si_6$ pour lequel la concentration en Cr reste constante (Figure V-34).
- Finalement, ces observations suggèrent que $Nb_3Fe_3CrSi_6$ possède un domaine de stabilité autorisant des fluctuations de la concentration en Cr, à la différence de $Nb_3Co_3CrSi_6$ qui semble plutôt être un composé ponctuel. D'autre part, la transformation de phase de $(TT')_7Si_6$ en $T_4T'_4Si_7$ durant le traitement d'oxydation est retardée dans $Nb_3Fe_3CrSi_6$, comparativement à $Nb_3Co_3CrSi_6$. Ainsi, lorsque la couche d'oxyde croît, la concentration en Cr dans $Nb_3Fe_3CrSi_6$ atteint 4 at% avant que le changement structural ne se produise alors

qu'elle reste constante et environ égale à 13% dans $Nb_3Co_3CrSi_6$ qui se transforme instantanément en $Nb_4Co_4Si_7$ dès que le chrome disparaît de la phase. La contraction de volume associée à la modification cristallographique est par conséquent également retardée. Ce retard pourrait être bénéfique pour la résistance à l'oxydation d'un revêtement constitué d'une superposition de siliciures contenant majoritairement (*forte épaisseur*) la phase $(TT')_7Si_6$.

Ceci est corroboré par les résultats d'oxydation cyclique de revêtements contenant respectivement les phases $(TT')_7Si_6$ avec Co et Fe : les revêtements au fer résistent à plus de 100 cycles d'une heure à 1100°C sous air, alors que les performances de leurs homologues au cobalt sont de 40 à 80 cycles [30,31,32].

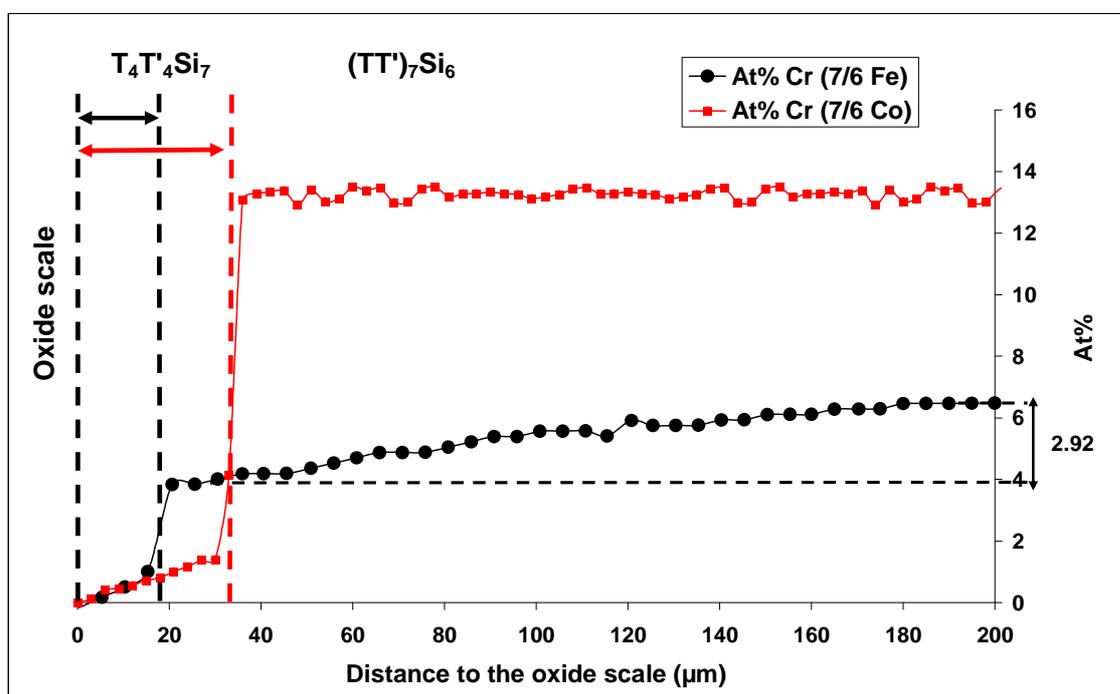


Figure V-34 : Comparaison de l'évolution du Cr entre les deux siliciures de type $(TT')_7Si_6$, $Nb_3Fe_3CrSi_6$ et $Nb_3Co_3CrSi_6$ après 50 h d'oxydation à 1300°C.

i. Conclusion

L'étude de l'oxydation de $Nb_3Co_3CrSi_6$ à 1300°C sous air a mis en évidence son comportement chromine formeur et sa transformation en la phase $M_4M'_4Si_7$ dans la zone superficielle appauvrie en Cr. De plus, les vitesses de formation et de vaporisation de la couche de Cr_2O_3 qui protège $Nb_3Co_3CrSi_6$ ont été évaluées grâce à un traitement graphique des courbes thermogravimétriques. La différence entre les deux composés de la famille des siliciures " $(TT')_7Si_6$ " pourrait être expliquée par des domaines de stabilité de solution solide différents fonction de la teneur en Cr. Une étude complémentaire sur la diffusion du chrome

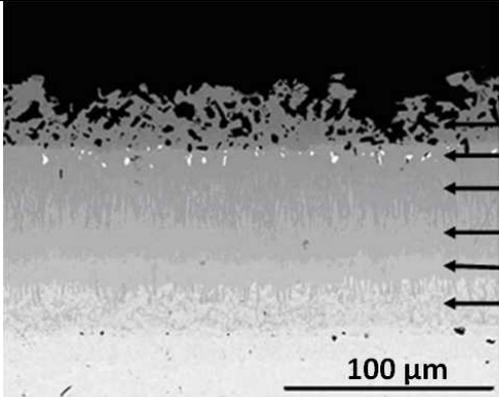
dans chacune des phases devrait permettre dans l'avenir de compléter la connaissance de cette famille de siliciures.

Ces investigations sur le siliciure de type M_7Si_6 ont été réalisées pour permettre de futures optimisations des revêtements de siliciures pour le niobium et ses alliages. Ainsi, il apparaît que la transformation M_7Si_6 en $M_4M'_4Si_7$ n'est pas préjudiciable d'un point de vue thermomécanique, au vu des valeurs de coefficients de dilatation des deux phases et de l'absence de fissures qui auraient pu se produire suite à la transformation. La phase $M_4M'_4Si_7$ est un composé silice formeur à 1300°C qui ralentit donc la vitesse d'oxydation du substrat M_7Si_6 en formant une double barrière de diffusion au Cr d'une part entre M_7Si_6 et la couche d'oxydes, et d'autre part entre $M_4M'_4Si_7$ et Cr_2O_3 grâce à la formation de SiO_2 .

Ce type de travail de synthèse et de caractérisation de composés siliciures complexes, présenté dans ce chapitre 1.2.1. a également été mené sur d'autres siliciures de Nb avec le même objectif. Les résultats sont présentés dans le sous-chapitre 1.2.2. suivant de façon synthétique sous la forme de tableaux.

1.2.2 Phases intermétalliques constituant le revêtement pour alliages MASC avant optimisation

La matrice d'échantillons à étudier est une série de composés siliciures formés dans un des revêtements pour alliages de niobium après pack cimentation (et qui sera plus longuement présenté dans la partie VI). Les alliages sont nommés PiNb en allant de la surface du revêtement vers le substrat et leurs compositions sont notées dans le Tableau V-suivant. L'objectif est une nouvelle fois de caractériser ces phases et d'identifier les plus intéressantes pour constituer de futurs revêtements optimisés :

	P1Nb - 1Nb-15Ti-15Cr-23Fe-46Si
	P2Nb - 5Nb-10Ti-12Cr-22Fe-12Al-39Si
	P3Nb - 14Nb-20Ti-13Cr-12Fe-6Hf-35Si
	P4Nb - 14Nb-8Ti-6Cr-24Fe-3Hf-45Si
	P5Nb - 20Nb-11Ti-3Cr-20Fe-4Hf-42Si
	P6Nb - 32Nb-17Ti-1Cr-3Fe-5Hf-42Si

Les essais de synthèse des phases P3, P5 et P6 se sont révélés infructueux. A plusieurs reprises, il n'a pas été possible d'obtenir des échantillons majoritairement monophasés. De

plus, le hafnium figurant dans les compositions considérées a été substitué par du niobium afin d'éviter le danger lié à la manipulation de poudres pyrophoriques.

Les tests d'oxydation n'ont pas été réalisés à 815°C car ces composés ne sont pas sensibles au phénomène de peste comme l'ont montré les travaux antérieurs réalisés au laboratoire [49,50] ainsi que les plus récents. Ces derniers montrent que les revêtements sont quasiment inaltérés par oxydation alors que le substrat est ruiné par la peste (Figure V-35).

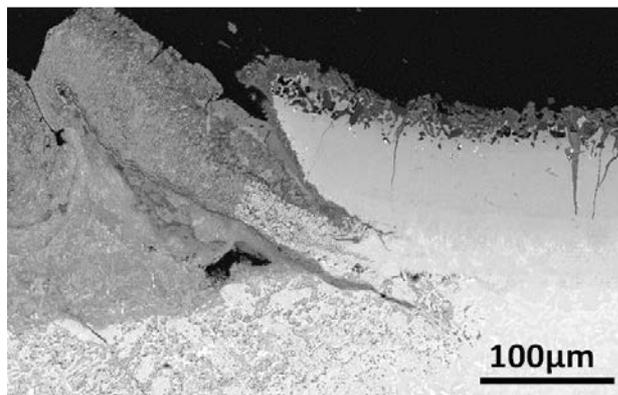


Figure V-35 : Alliage composite de niobium protégé par un dépôt multicouche de siliciures complexes de Ti, Fe, Cr et Nb exposé à des tests d'oxydation cyclique à 815°C.

Les zones grises à gauche de l'image illustrent l'oxydation catastrophique du substrat par peste après rupture locale du revêtement.

La zone grise horizontale à droite de la précédente représente le revêtement quasiment non affecté par l'oxydation.

Les résultats de l'ensemble des tests de caractérisation de ces alliages avant oxydation sont synthétisés dans le Tableau V-8.

		P1Nb	P2Nb	P4Nb
Phases DRX Prototype et isotype	Majoritaire	$V_6Si_5/Nb_2Cr_4Si_5$	$V_6Si_5/Nb_2Cr_4Si_5$	$Nb_3Fe_3CrSi_6$
	Minoritaires	$TiFeSi_2$	$TiFeSi_2$ $Ti_5Si_3 - D8_8$	$TiFeSi_2$
Microstructure Après élaboration	Majoritaire	$Nb_5Ti_{12}Cr_{15}Fe_{23}Si_{45}$	$Nb_{4,7}Ti_{11,9}Cr_{18,9}Fe_{19,7}(Al_{1,1}Si_{44,9})^*$	$Nb_{15+x}Ti_{7-x}Cr_6Fe_{25}Si_{46}$ ($0 \leq x \leq 5$).
	Minoritaires	$(Nb_{16}Ti_8Cr_4)Fe_{23}Si_{49}$	$(Nb_8Ti_{15}Cr_4)Fe_{24}(Al_7Si_{42})$ $(Nb_{17}Ti_{10}Al_7)Cr_4Fe_{28}Si_{35}$ Al_2O_3	$Nb_{12}Ti_{12}Cr_3Fe_{24}Si_{49}$
ATD		Fusion : 1328°C	Transformation de phase 1278°C Fusion: 1378°C	Transformation de phase : 1278°C Sans fusion
ρ (g.cm ⁻³)		4,96	5,35	5,61
CTE moyen (10 ⁻⁶ K ⁻¹) 1100<T<1200°C		14,1	13,2	12,77

*Tableau V-8 : caractéristiques microstructurales, domaine de stabilité thermique et coefficient de dilatation moyen (CTE) des siliciures complexes ; * : Al et Si se distribuent sur les mêmes sites structuraux a priori.*

La variation avec la température des coefficients de dilatation du substrat IRC-MASC et des phases constitutives du revêtement est représentée à la Figure V-36. Il apparaît ainsi que les valeurs s'écartent de celle caractéristique du substrat à mesure que les phases concernées se trouvent en partie superficielle du revêtement. Cette situation est intéressante car elle permet aux matériaux multicouches d'accommoder les contraintes thermiques.

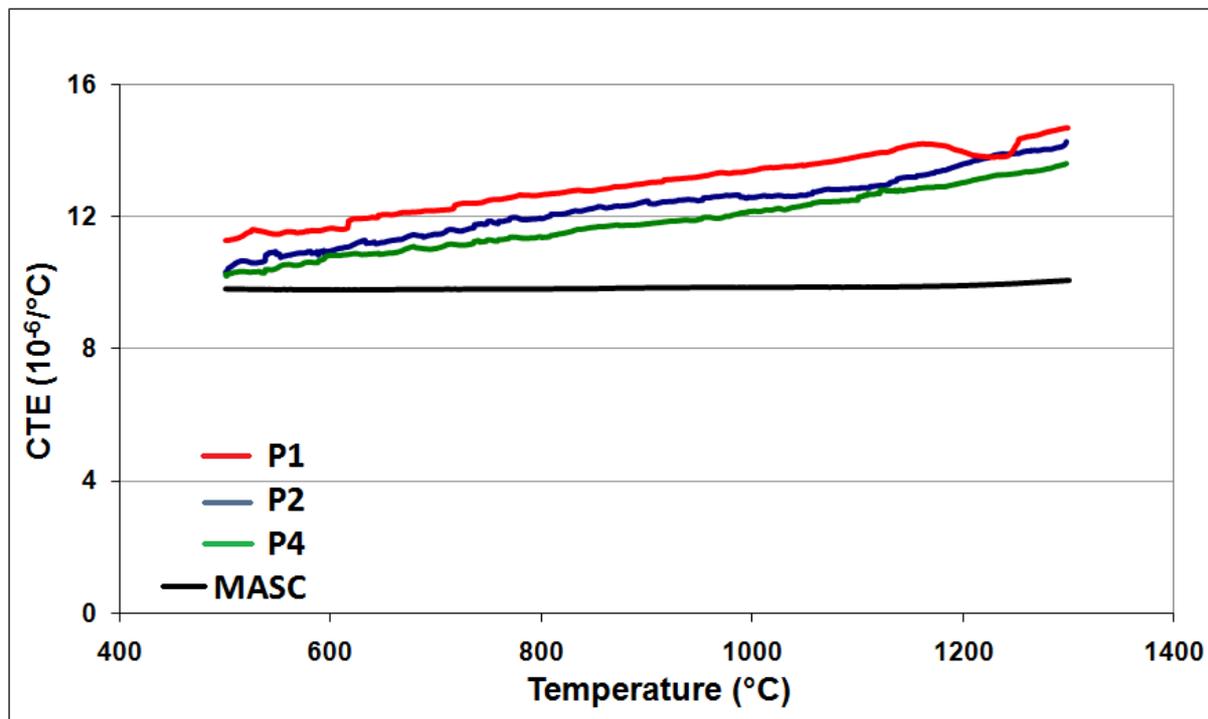


Figure V-36 : coefficients de dilatation du substrat IRC-MASC et de trois phases du revêtement.

Les résultats des tests d'oxydation isotherme sont reportés dans le Tableau V-9.

Dans le cas de la phase P1Nb, la zone de diffusion liée à l'appauvrissement superficiel en Cr et Si induit par l'oxydation a une épaisseur qui varie de 7 à 20 μm pour un temps de traitement de 50h respectivement à 1100 $^{\circ}\text{C}$ et 1200 $^{\circ}\text{C}$. En estimant que la croissance de cette couche est régie par une loi parabolique logiquement associée aux processus de diffusion élémentaire à l'état solide, l'énergie d'activation liée à la transformation peut être estimée à 176 kJ/mol. Elle est très différente de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation, notamment inférieure d'un facteur 3,8, tendant à montrer que le facteur limitant de la croissance de la couche d'oxyde est probablement la diffusion ionique dans l'épaisseur de la couche d'oxyde duplex $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$.

		P1Nb	P2Nb	P4Nb
Qualité de la couche		adhérente	adhérente	adhérente
Composition des oxydes (sonde et DRX)		Cr ₂ O ₃ -SiO ₂ (+ "TiFeSi ₂ ")	Duplex Cr ₂ O ₃ //α-Al ₂ O ₃	1100°C - 1200°C : non identifiés-trop fins 1300°C : Cr ₂ O ₃
Microstructure de l'alliage sous l'oxyde		6/5=>TiFeSi ₂ (Nb,Ti) ₁ Fe ₁ Si ₂ pas de fissures	6/5=>7/6 7/6=(Nb ₁₀ Ti ₁₄)Cr ₄ Fe ₂₆ Si ₄₆ pas de fissures	1100°C – 1200°C : pas de transf. 1300°C : (Nb,Ti) ₁ Fe ₁ Si ₂ pas de fissures
1100°C	k _p (g ² /cm ⁴ s)	2,5.10 ⁻¹³	2.10 ⁻¹³	2.10 ⁻¹⁴
1200°C	k _p (g ² /cm ⁴ s)	1.10 ⁻¹²	3.10 ⁻¹²	4.10 ⁻¹³
1300°C	k _p (g ² /cm ⁴ s)	5,2.10 ⁻¹⁰	2.10 ⁻¹¹	Δm/s = (3.10 ⁻¹³ .t) ^{0,5} + 5,5.10 ⁻⁹ .t
	k _i (g/cm ² s)	1,4.10 ⁻⁷	0	
Energie d'activation	(kJ/mol)	675	747	556
	(kcal/mol)	162	179	133

Tableau V-9 : caractéristiques des alliages oxydés : transformation microstructurale, composition du ou des oxydes, loi cinétique caractéristique.

La morphologie de la couche d'oxyde se développant sur la phase P2Nb est relativement originale dans le cas des siliciures. Son existence mérite d'être soulignée et est illustrée par la Figure V-37. La réalisation de revêtements comportant cette phase en surface permettrait de bénéficier de comportements intéressants dans les atmosphères oxydantes complexes rencontrées par les turbines aéronautiques : Cr₂O₃ serait potentiellement résistant aux phases condensées comme NaSO₄ (liquide) et CMAS_(liquide) tandis que Al₂O₃ serait particulièrement résistant à l'oxydation par l'air éventuellement chargé en vapeur d'eau.

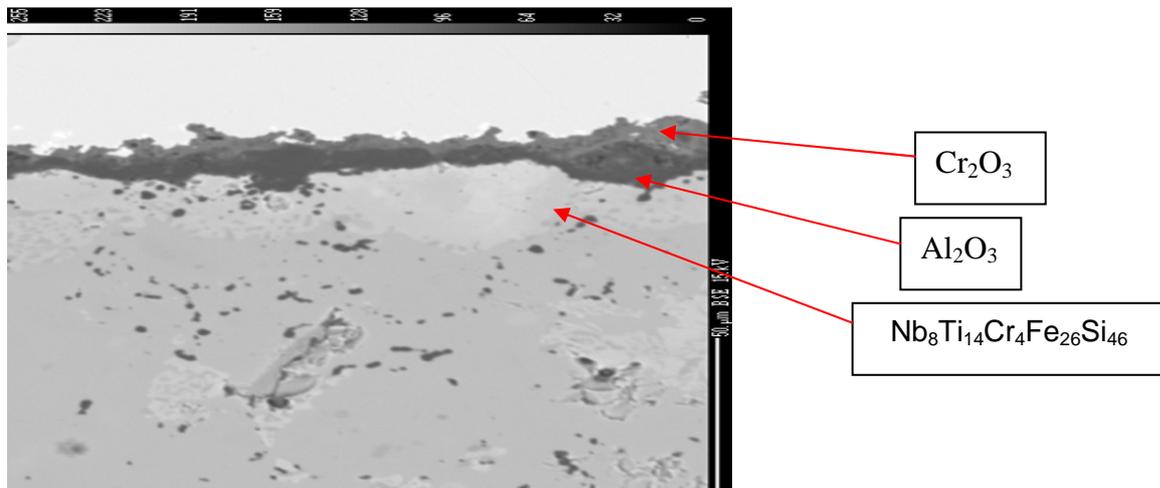


Figure V-37 : couche duplex Al₂O₃/Cr₂O₃ se développant sur l'alliage P2Nb. Aucune fissure n'est à signaler dans la partie supérieure du substrat.

Concernant l'alliage P4Nb de la famille des siliciures M_7Si_6 présentée dans le sous-chapitre 1.2.1., il se caractérise par une cinétique d'oxydation particulièrement faible qui lui confère ainsi une remarquable stabilité microstructurale au cours du traitement d'oxydation à 1100°C et 1200°C. L'élaboration de revêtements comportant cette phase en surface permettrait d'obtenir d'excellentes performances en atmosphère peu humide.

Afin de comparer les constantes cinétiques des composés siliciures P1Nb, P2Nb et P4Nb, leurs valeurs de K_p ont été reportées sur un diagramme $\ln(k_p)=f(1/T)$. En considérant les résultats du Tableau V-9 et afin de ne pas trop surcharger la figure, les points caractéristiques de P2Nb à 1100°C et 1200°C ont été confondus avec ceux de P1Nb à ces deux températures (Figure V-38).

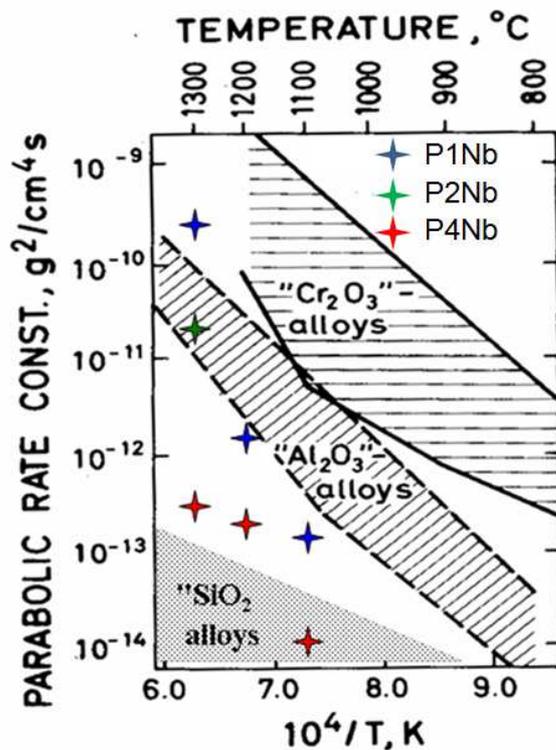


Figure V-38 : Constantes paraboliques des phases P1Nb, P2Nb et P4Nb. Les valeurs de K_p à 1100°C et 1200°C sont quasiment identiques pour P1Nb et P2Nb.

2 Les alliages à base de molybdène

Dans ce chapitre, comme pour le précédent, seront présentées successivement les caractéristiques des alliages composites bases Mo tout d'abord, envisagés comme matériaux de structure, puis celles d'alliages siliciures complexes, destinés quant à eux à constituer les revêtements protecteurs pour ces mêmes composites bases Mo.

2.1 Les alliages polyphasés riche en molybdène : composites Solution Solide de Mo-intermétalliques Mo_3Si - Mo_5SiB_2

2.1.1 La matrice d'échantillons : caractérisation avant traitement d'oxydation.

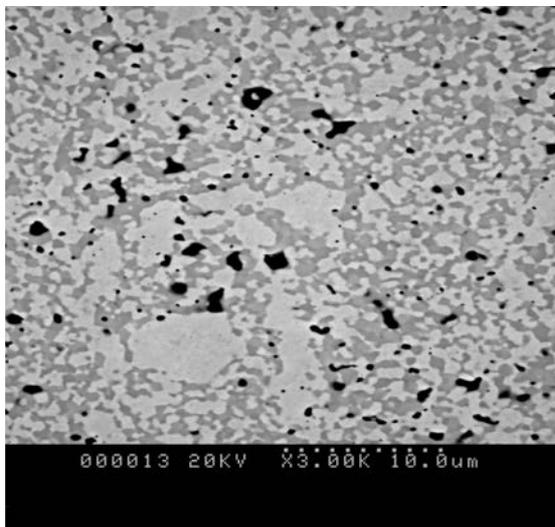
Les compositions des deux alliages testés sont reportées dans le Tableau V-10. Elles comportent les valeurs nominales ainsi que celles des phases constitutives des échantillons. Elles ont été développées par Plansee A.G. et l'université Otto Von Guericke de Magdeburg [51]. L'élaboration des alliages par métallurgie des poudres a été réalisée par Plansee A.G. Leur microstructure est caractérisée par une matrice constituée de la solution solide de molybdène dans laquelle précipitent deux siliciures de compositions types Mo_3Si et Mo_5SiB_2 -T2. Les morphologies types de ces alliages sont révélées par la Figure V-39.

L'alliage 1 est caractérisé par une microstructure très fine (*taille de grain de l'ordre de 1 μm*) et une localisation exclusive de Nb dans le composé intermétallique Mo_5SiB_2 (mesure par microsonde électronique). Cette dernière caractéristique est conforme aux résultats des travaux de Sakidja *et al.* [52] (Figure V-40) et va à l'encontre de ce qui était recherché, à savoir un durcissement de la solution solide de Mo par effet substitutionnel dans le but d'améliorer la résistance au fluage du composite.

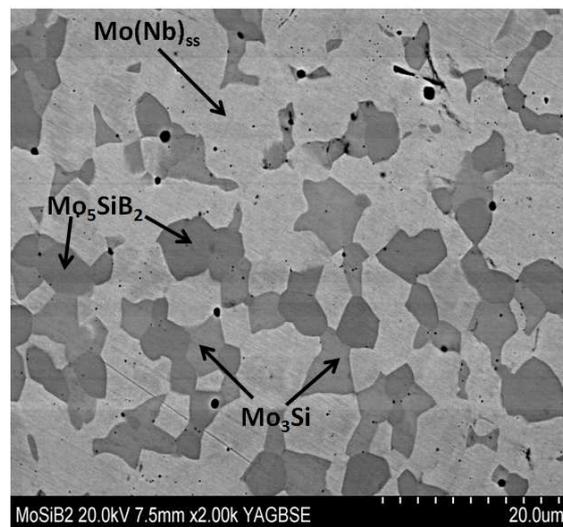
L'alliage 2 a alors été mis au point pour pallier les déficiences de l'alliage précédent. Le niobium a été éliminé et le durcissement recherché par l'intermédiaire d'une fine dispersion de La_2O_3 (ODS). De plus, la taille de grain a été augmentée pour contribuer à l'amélioration de la résistance au fluage (*taille de grain de l'ordre de 7 μm*).

Dénomination de l'alliage	Composition nominale	Composition moyenne des phases de la microstructure		
		Solution solide (Matrice)	Mo ₃ Si	M ₅ SiB ₂ - T ₂
Alliage 1	Mo-2,7Nb 8,9Si-7,7B	Mo _{92,1} Nb _{0,9} Si _{1,3} B _{5,7}	Mo ₃ Si	Mo _{52,6} Nb _{14,9} Si _{15,5} B _{17,0}
Alliage 2	Mo-8,9Si- 7,7B + La ₂ O ₃	Mo _{88,9} O _{7,5} Si _{3,7} B _{0,0}	Mo _{73,42} O _{4,0} Si _{22,6} B ₀	Mo _{63,2} O _{1,8} Si _{12,2} B _{22,7}

Tableau V-10 : Composition des phases constitutives des alliages composites de molybdène (la voie métallurgie des poudres utilisée a conduit à une légère contamination par l'oxygène).

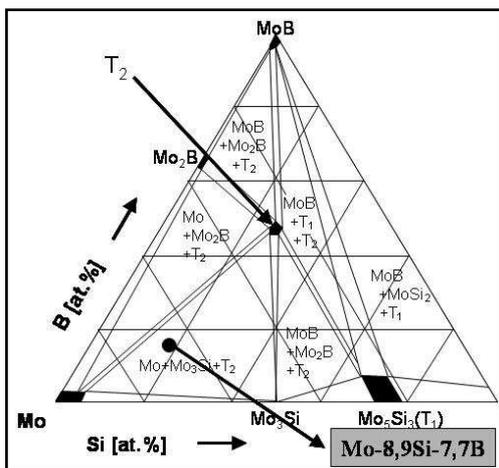


A

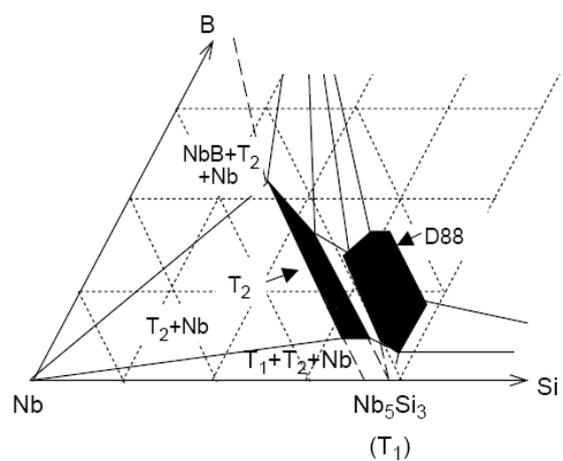


b

Figure V-39 : microstructure des alliages composites de Mo; (a) alliage 1 et (b) alliage 2 contenant La₂O₃



A



B

Figure V-40 : diagrammes de phases à 1600°C relatifs aux systèmes (a) Mo-Si-B [53] et (b) Mo-Nb-Si-B [52]. Nb étend les domaines de solution solide de Mo₅SiB₂ (T₂) et de Mo₅Si₃-D₈₈.

2.1.2 Etude du comportement en oxydation

a) Oxydation cyclique à 1100°C et 1200°C

Ces alliages n'ont pas été testés en thermobalance dans la mesure où ils sont majoritairement constitués de la solution de molybdène dont l'oxydation en MoO_3 volatile risquerait de contaminer la tête de mesure après condensation.

Données Cinétiques

- Après seulement 4 cycles d'une heure à 1100°C, l'alliage 1 est complètement dégradé : les échantillons sont collés à la nacelle d'alumine avec laquelle ils ont formé un verre borosilicaté. Celui-ci n'est pas couvrant et n'a pas permis d'éviter la volatilisation importante et continue de MoO_3 (Figure V-41). L'analyse par diffraction des rayons X a révélé l'existence majoritaire de MoO_2 et MoO_3 . Aucun oxyde de Nb, de Si et B n'a pu être détecté (Figure V-42).
- Un essai à plus haute température, 12 cycles à 1200°C, a confirmé l'impressionnante oxydabilité de cet alliage.



5 mm

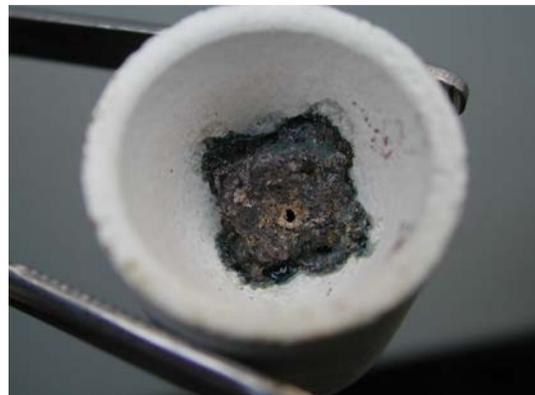


Figure V-41 : alliage 1 testé en condition cyclique à (a) 1100°C durant 4 heures et (b) 1200°C durant 12 heures (sublimation complète de la plaquette).

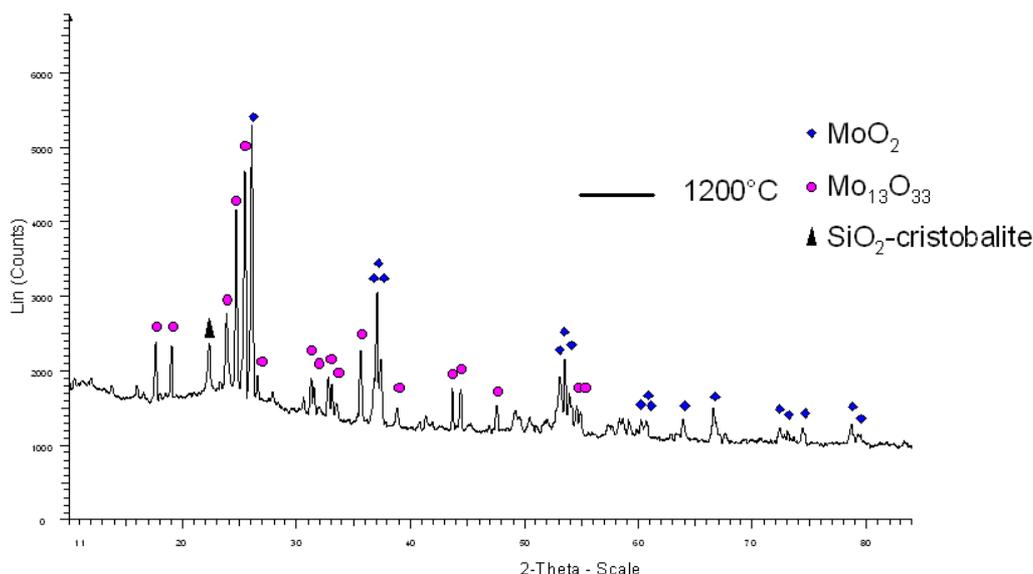


Figure V-42 : Oxydes identifiés à 1200°C ; MoO_2 (PDF number : 01-086-0135) ; $\text{Mo}_{13}\text{O}_{33}$ (PDF number : 01-082-1930).

- L'alliage 2 testé dans les mêmes conditions cycliques à 1100°C s'est avéré relativement plus résistant mais la perte de masse initiale, linéaire en fonction du temps, perdue durant 120 heures. Elle atteint une valeur très importante qui ne laisse pas présager l'obtention d'un état passif à plus long terme.

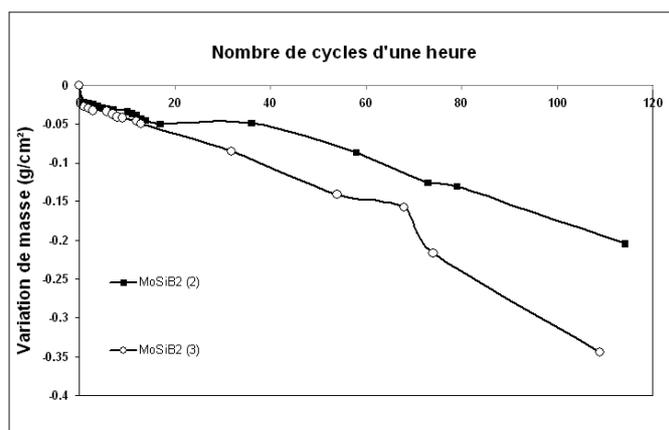


Figure V-43 : oxydation cyclique à 1100°C de l'alliage 2. La perte de masse continue et importante est liée à la volatilisation des oxydes de bore et de molybdène.

b) Oxydation cyclique à 700°C

A. Données Cinétiques

La prise de masse moyenne par unité de surface est très importante, jusqu'à 300 mg/cm² (Figure V-44). Après environ une cinquantaine de cycles, le stade de "breakaway" est atteint pour certains échantillons, les plus résistants atteignent 120 cycles. Il faut signaler que la sublimation de l'oxyde de molybdène MoO_3 se produit simultanément et se manifeste par la présence d'aiguilles de MoO_3 dans les parties froides du dispositif.

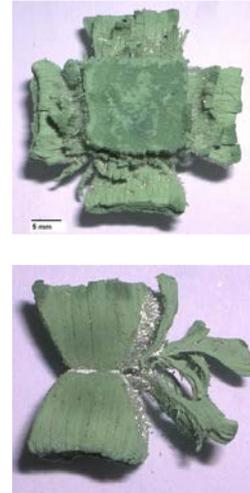
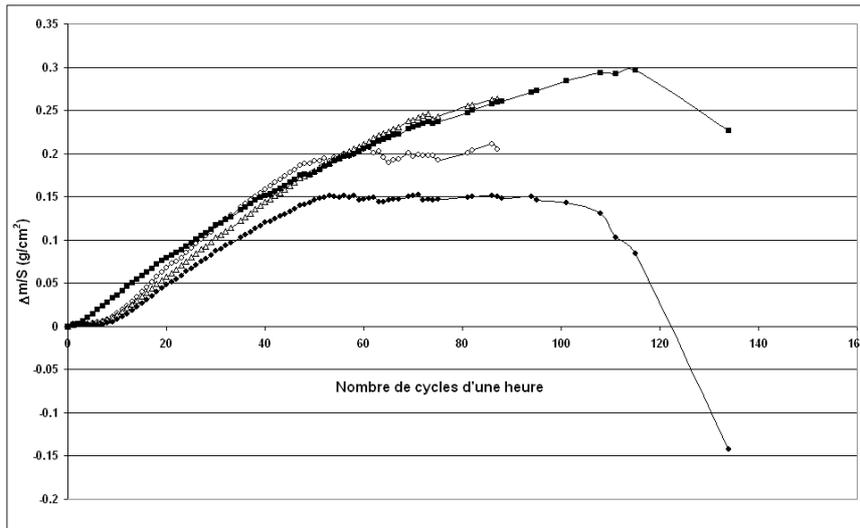


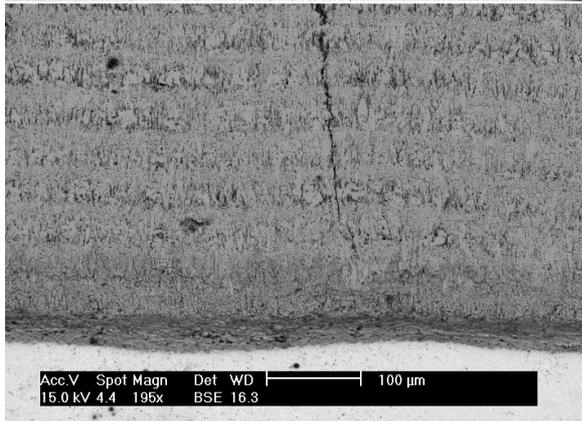
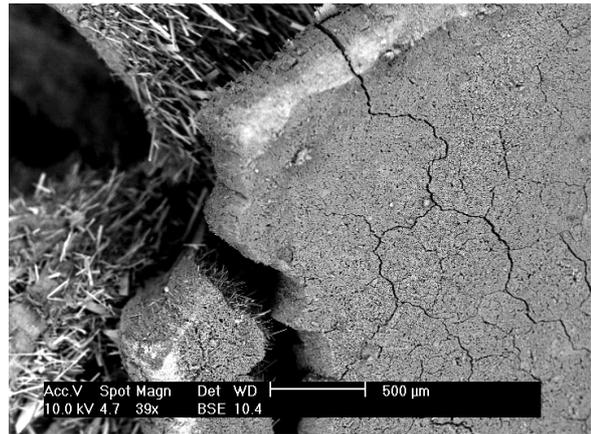
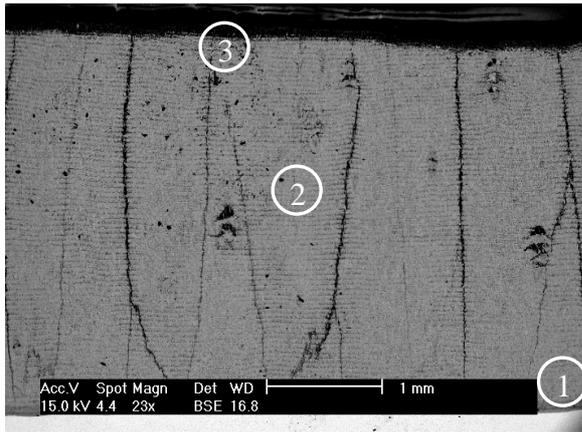
Figure V-44 : oxydation cyclique dans l'air à 700°C de l'alliage 1.

L'analyse par diffraction des rayons X des oxydes décrochés et broyés révèle qu'il s'agit principalement de MoO_3 , ainsi que de SiO_2 en faible quantité.

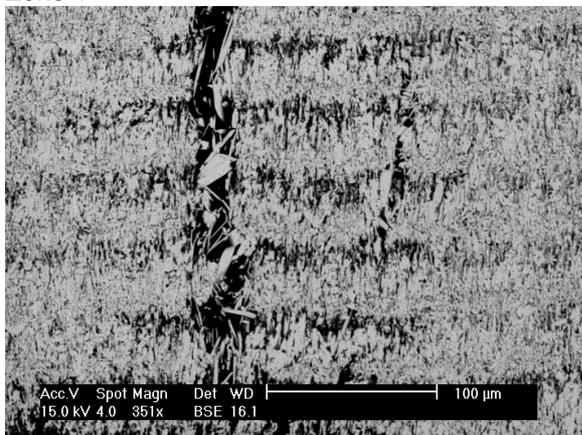
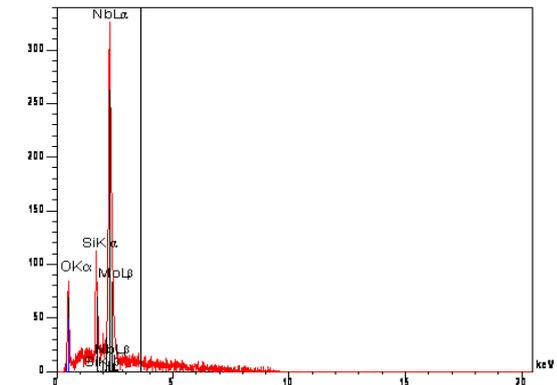
B. Données microstructurales

L'observation au microscope électronique à balayage d'un échantillon oxydé pendant 80 cycles d'une heure montre une épaisse couche d'oxyde de plusieurs millimètres d'épaisseur. Cette couche très poreuse contient de nombreuses fissures transversales qui permettent à l'oxygène de l'air de réagir avec le substrat (Figure V-45). D'autre part, les micrographies mettent distinctement en évidence les couches d'oxyde formées à chaque cycle, donnant ainsi à l'ensemble un aspect « feuilleté ». Trois zones peuvent être identifiées.

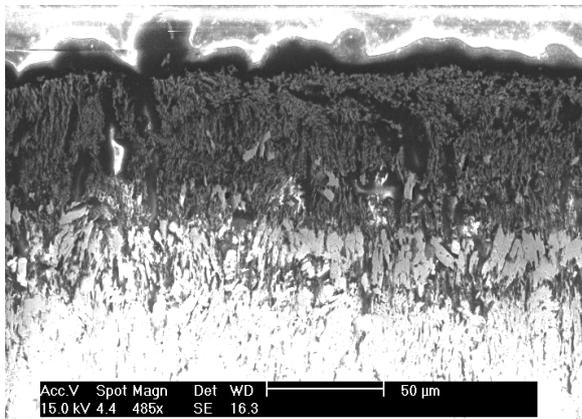
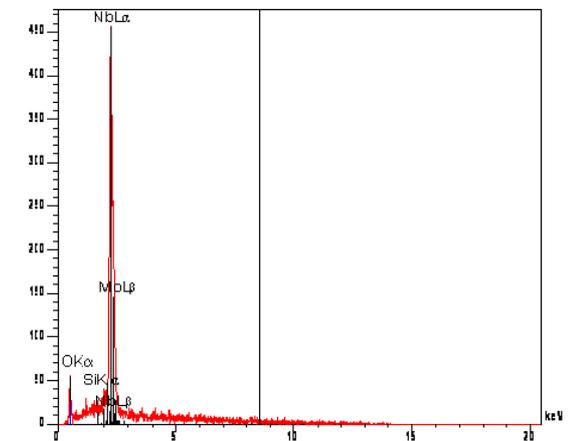
- La zone 1, à l'interface entre l'oxyde et le substrat contient majoritairement de l'oxyde de molybdène (MoO_3), mais également de la silice SiO_2 .
- La zone 2 qui constitue l'essentiel de la couche ne contient que MoO_3 .
- La zone 3, à l'extrême surface de la couche se révèle être un mélange des deux oxydes, contenant plus de silice que la zone 1. A l'interface entre la zone riche en silice et MoO_3 de la zone 2, un autre oxyde de molybdène, probablement MoO_2 , de fine épaisseur est détecté (Figure V-45).



Zone 1



Zone 2



Zone 3

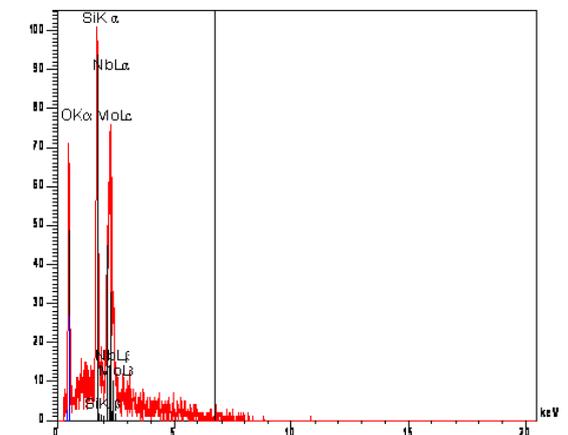


Figure V-45: images en section des différentes zones de la couche d'oxyde d'un échantillon oxydé 87 cycles à 700°C, et spectres EDS correspondants.

L'oxyde de molybdène forme donc des aiguilles dont l'accumulation ne permet pas l'édification d'une couche compacte et passivante.

c) Oxydation cyclique à 815°C

A. Données Cinétiques

Comme à 700°C, l'oxydation se manifeste par la compétition entre la prise de masse liée à la formation d'oxydes de silicium, bore et molybdène et la perte de masse liée à la volatilisation de MoO_3 . Les deux alliages se distinguent cependant puisque l'alliage 1 se caractérise par une prise de masse initiale alors que l'alliage 2 présente une perte de masse initiale suivie d'une étape durant laquelle la masse reste constante. La destruction irréversible se manifeste ensuite par une perte de masse brusque et importante (Figure V-46).

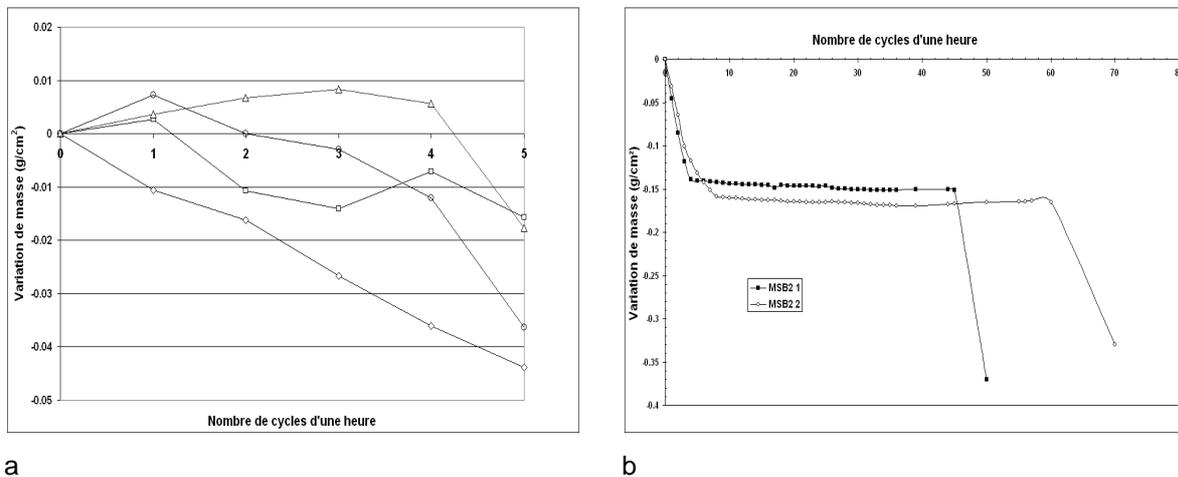


Figure V-46 : Oxydation cyclique dans l'air à 815°C. (a) de l'alliage 1, (b) de l'alliage 2.

L'oxyde majoritaire identifié par DRX est MoO_3 (Figure V-47).

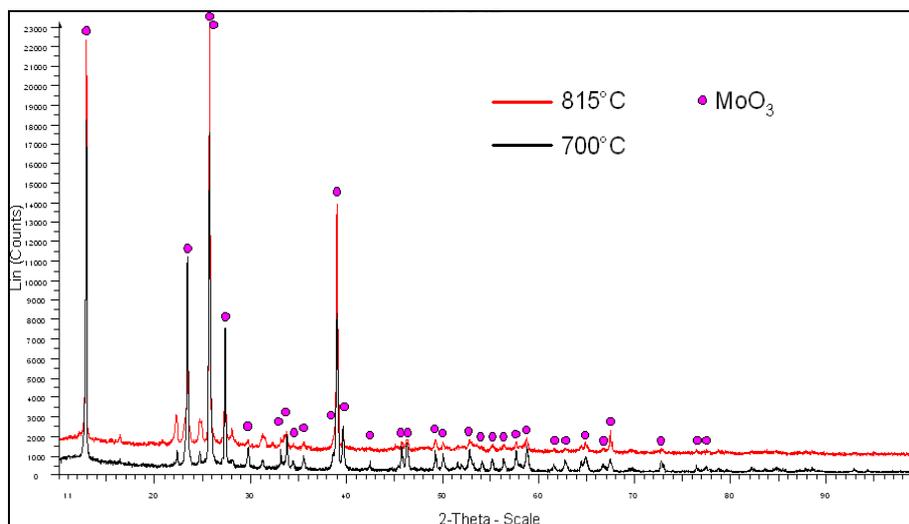


Figure V-47 : oxyde détecté après oxydation des alliages 1 et 2 : MoO_3 (PDF number : 00-035-0609) est le seul oxyde cristallisé.

B. Données microstructurales

Comme à 700°C, la couche d'oxyde est stratifiée et non protectrice. Deux phases oxydées de morphologies et contrastes différents sont identifiées. Il s'agit d'un verre boro-silicaté non couvrant présent en surface d'échantillon et MoO_3 entre cette couche et le substrat (Figure V-48).

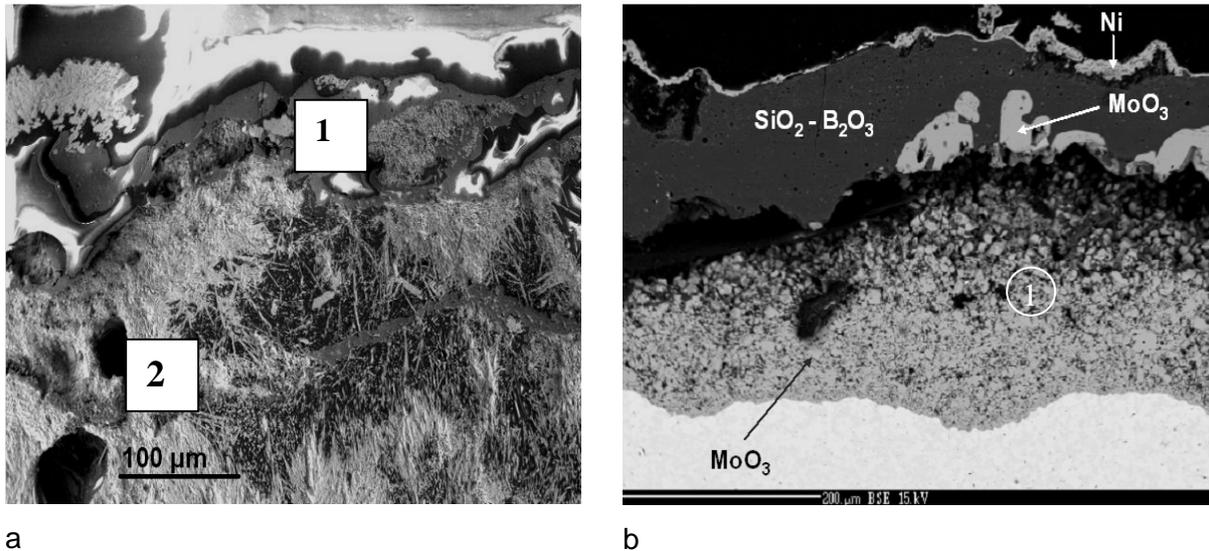


Figure V-48 : Oxydation cyclique dans l'air à 815°C.
 (a) de l'alliage 1 : comme à 700°C l'oxyde est stratifié ; 1= $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$; 2 = MoO_3 ,
 (b) de l'alliage 2 : une couche compacte d'une verre borosilicaté surmonte MoO_3 poreux.

2.1.3 Discussion

La résistance à l'oxydation de l'alliage de première génération est largement inférieure à celle des alliages de compositions voisines rapportés dans la littérature [54,55]. Ces derniers résultent d'une synthèse par fusion et non par métallurgie des poudres et ne contiennent pas de niobium. La microstructure très fine de l'alliage de première génération étudié ici, qui résulte de la métallurgie des poudres, offre une multitude de chemins de diffusion à l'oxygène qui réagit avec un substrat dont la résistance à la dégradation n'est pas améliorée par la présence de Nb, intrinsèquement peu résistant à l'oxydation.

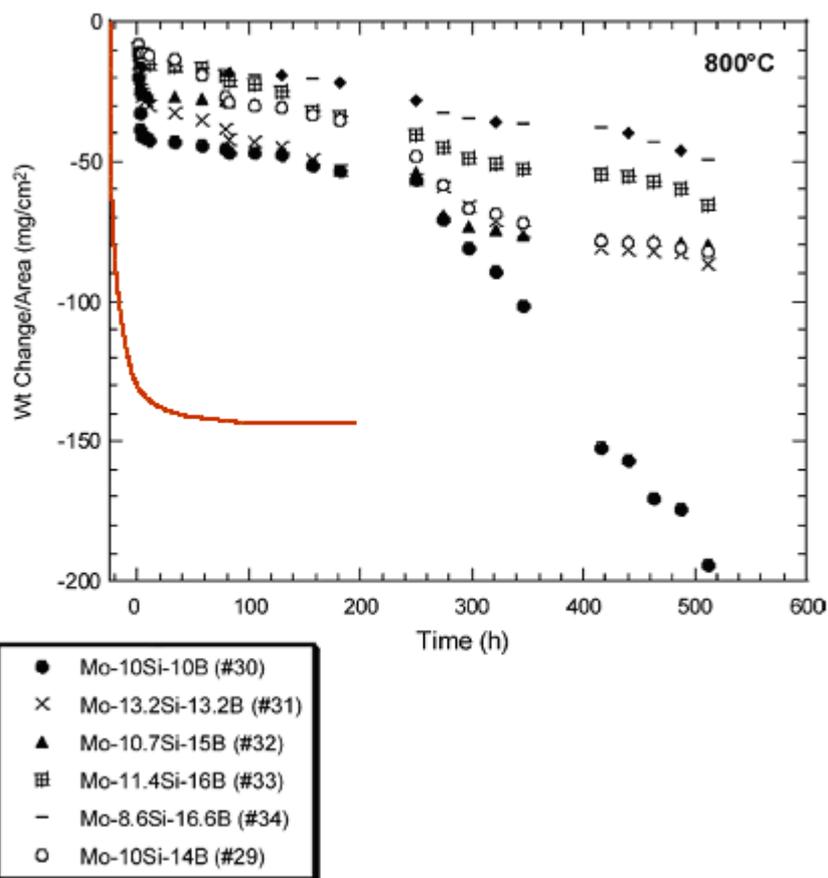


Figure V-49 : Variation de la masse des alliages composites de Mo oxydés en conditions cycliques à 800°C (54) et 815°C (présente étude - courbe rouge).

compte de la faible résistance à l'oxydation de ce premier alliage développé par le consortium ULTMAT.

Les effets bénéfiques de la présence de B_2O_3 à basse température ne permettent pas de compenser les dégâts relatifs à la vaporisation de MoO_3 mais, au contraire, la multitude de chemins de diffusion permet la formation d'un verre boro-silicaté très fluide en profondeur dans le substrat qui finalement se "ramollit" [56,57]. Cette situation catastrophique est aggravée par l'augmentation de température. La Figure V-49 permet de se rendre

2.2 Les alliages intermétalliques monophasés : les siliciures complexes associant des métaux de la première et deuxième séries de transition

Comme dans le cas des alliages de niobium, nous nous sommes dans un deuxième temps intéressés à des siliciures complexes de Mo afin d'établir une base de données nécessaire au développement de nouveaux revêtements protecteurs. Pour ce faire, les phases intermétalliques constituant le revêtement déposé par packcementation à partir d'un alliage donneur Fe-Cr-Si sur alliages MoSiB (voir le chapitre suivant pour plus de détails concernant ce revêtement) ont été synthétisées sous la forme d'alliages monophasés par métallurgie des poudres (voir partie III, chapitre 1.3.). Leur composition dans le revêtement mesurée par microsonde électronique est donnée par le Tableau V-11 et leurs caractéristiques avant oxydation sont reportées dans le Tableau V-12.

Composition de la phase	Dénomination	<i>Tableau V-11 : composition des siliciures de molybdène identifiés dans les revêtements non optimisés pour alliage MoSiB.</i>
$\text{Mo}_{3,38}\text{Nb}_{0,10}\text{Fe}_{25,98}\text{Cr}_{32,28}\text{Si}_{36,99}\text{B}_{1,27}$	P1Mo	
$\text{Mo}_{5,5}\text{Fe}_{24,6}\text{Cr}_{27,4}\text{Si}_{41,7}\text{B}_{0,6}$	P2Mo	
$\text{Mo}_{9,37}\text{Nb}_{0,46}\text{Fe}_{25,50}\text{Cr}_{23,21}\text{Si}_{40,59}\text{B}_{0,96}$	P3Mo	
$\text{Mo}_{36,83}\text{Nb}_{1,36}\text{Fe}_{14,17}\text{Cr}_{7,30}\text{Si}_{35,26}\text{B}_{5,06}$	P4Mo	
$\text{Mo}_{57,45}\text{Nb}_{2,39}\text{Fe}_{1,73}\text{Cr}_{0,23}\text{Si}_{36,51}\text{B}_{1,82}$	P5Mo	
$\text{Mo}_{59,68}\text{Nb}_{2,10}\text{Fe}_{1,09}\text{Cr}_0\text{Si}_{23,14}\text{B}_{14,82}$	P6Mo	

		P1Mo	P2Mo	P3Mo
Phases DRX Prototype/ isotype	Majoritaire	$\text{D8}_m\text{-W}_5\text{Si}_3/\text{Cr}_5\text{Si}_3$	$\text{Nb}_3(\text{Nb}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{Cr}_6\text{Si}_8$	$\text{Nb}_3(\text{Nb}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{Cr}_6\text{Si}_8$
	Minoritaires	$\text{D8}_8\text{-Mn}_5\text{Si}_3/\text{Fe}_5\text{Si}_3$ cristobalite	B20-FeSi cristobalite	//
Microstructure Après élaboration	Majoritaire	$\text{Mo}_{2,2}\text{Cr}_{37,2}\text{Fe}_{24,9}\text{Si}_{37}$	$\text{Mo}_{5,6}\text{Nb}_{0,4}\text{Fe}_{25,2}\text{Cr}_{27,1}\text{Si}_{42,2}$	$\text{Mo}_{14,7}\text{Nb}_{0,7}\text{Fe}_{22,9}\text{Cr}_{19,2}\text{Si}_{41,5}\text{B}_{0,1}$
	Minoritaires	$\text{Mo}_{13}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Si}_{37}\text{B}_3$ SiO_2	$\text{Fe}_{34}\text{Cr}_{16}\text{Si}_{50}$ SiO_2	$\text{Mo}_{19}\text{Nb}_1\text{Fe}_{19}\text{Cr}_{22}\text{Si}_{37}\text{B}_2$
ATD		Transformation de phase : 1300°C Fusion: 1400°C	Transformation de phase : 1320°C Fusion: 1375°C	Sans fusion > 1400°C
ρ (g.cm ⁻³)		5,99	5,87	6,49
CTE moyen (10 ⁻⁶ K ⁻¹) 1100<T<1200°C		15,0	15,1	13,1

		P4Mo	P5Mo	P6Mo
Phases DRX Prototype/ isotype	Majoritaire	D8 ₈ -Mn ₅ Si ₃ /Fe ₅ Si ₃	D8 _m -W ₅ Si ₃ /Mo ₅ Si ₃	T2-Mo ₅ SiB ₂
	Minoritaires	T2-Mo ₅ SiB ₂ (Mo,Fe) ₃ Si cristobalite	B20-FeSi cristobalite	Mo ₂ B
Microstructure Après élaboration	Majoritaire	Mo _{34,1} Nb _{1,3} Fe _{13,3} Cr _{7,4} Si _{33,3} B _{9,1}	Mo ₃₉ Nb ₆ Fe ₆ Cr ₃ Si ₃₂ B ₁₄	Mo _{59,68} Nb _{2,10} Fe _{1,09} Si _{23,14} B _{14,82}
	Minoritaires	Mo ₄₄ Fe ₄ Cr ₇ Si ₁₁ B ₃₀ Mo ₂₆ Nb ₂ Fe ₃₃ Cr ₃ Si ₂₇ B ₆ SiO ₂	Mo ₄₀ Fe ₂ Cr ₁₅ Si ₁₃ B ₃₀ SiO ₂	//
ATD		Transformation de phase : 1385°C Fusion > 1400°C	Transformation de phase : Fusion > 1500°C	Sans fusion > 1400°C
ρ (g.cm ⁻³)		7,02	7,38	6,13
CTE moyen (10 ⁻⁶ K ⁻¹) 1100<T<1200°C		11,8	9,7	8,64

Tableau V-12 : caractéristiques microstructurales, domaine de stabilité thermique et coefficient de dilatation moyen (CTE) des siliciures complexes de Mo.

La variation des coefficients de dilatation du substrat MoNbSiB et des différentes phases constitutives du revêtement est représentée à la Figure V-36. Il apparaît ainsi que les valeurs s'écartent de celle caractéristique du substrat à mesure que les phases concernées se trouvent en partie superficielle du revêtement, permettant ainsi d'adapter les matériaux multicouches au cyclage thermique.

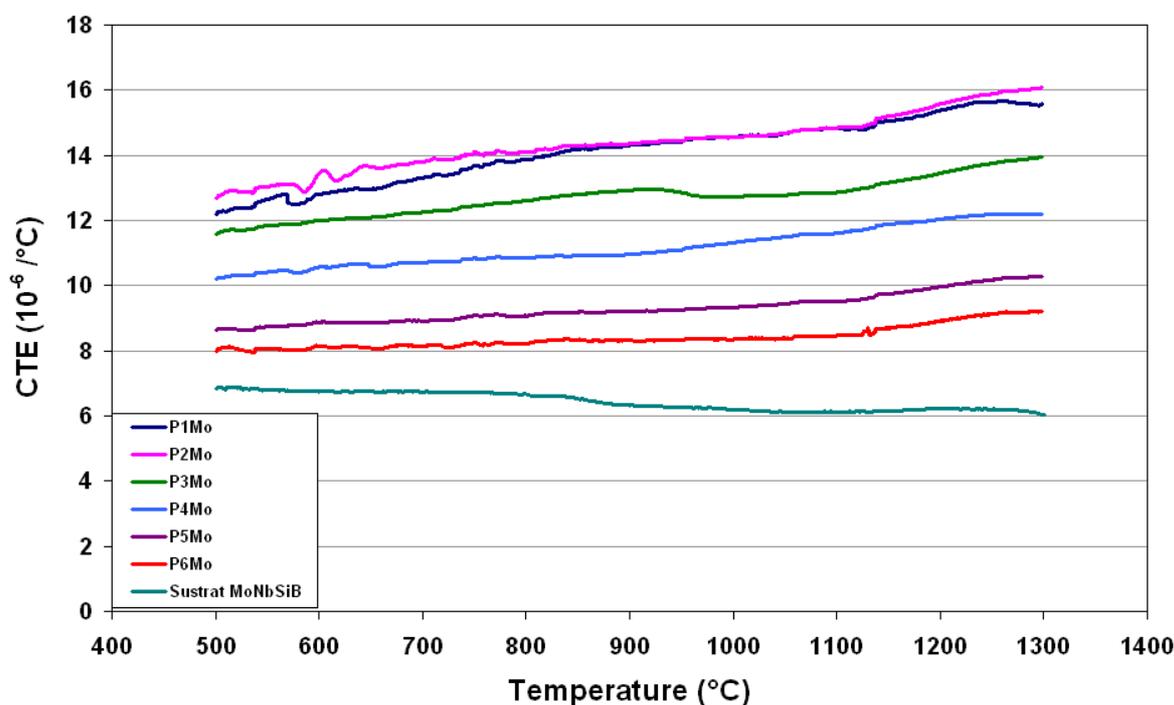


Figure V-50 : évolution du coefficient de dilatation en fonction de la température des phases constitutives d'un revêtement déposé sur l'alliage MoSiB.

Les résultats des tests d'oxydation sont reportés dans le Tableau V-9.

		P1Mo	P2Mo	P3Mo
Qualité de la couche		adhérente	adhérente	adhérente
Composition des oxydes (sonde et DRX)		Cr ₂ O ₃ SiO ₂ : cristobalite et triclinique	Cr ₂ O ₃ SiO ₂ : cristobalite et triclinique	Cr ₂ O ₃ SiO ₂ : cristobalite et triclinique
Microstructure de l'alliage sous l'oxyde		Pas de zone de diffusion intermédiaire	Pas de zone de diffusion intermédiaire	Pas de zone de diffusion intermédiaire
1100°C	Kp (g ² /cm ⁴ s)	3*10 ⁻¹³	5*10 ⁻¹³	3*10 ⁻¹³
1200°C	Kp (g ² /cm ⁴ s)	2*10 ⁻¹²	3*10 ⁻¹²	1*10 ⁻¹²
1300°C	kp (g ² /cm ⁴ s)	3*10 ⁻¹⁰ : initial (long terme = linéaire)	9*10 ⁻¹²	2*10 ⁻¹¹
$\Delta m/S=(k_p.t)^{0,5} + K_i*t$	K _i (g/cm ² s)	//	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸
Energie d'activation	(kJ/mol) Kcal/mol	357 85	260 62	372 89

		P4Mo	P5Mo	P6Mo
Qualité de la couche		adhérente	adhérente	adhérente
Composition des oxydes (sonde et DRX)		Cr ₂ O ₃ SiO ₂ : cristobalite et triclinique	Cr ₂ O ₃ SiO ₂ : cristobalite et triclinique	SiO ₂ + B ₂ O ₃ amorphe
Microstructure de l'alliage sous l'oxyde		1100°C : pas de zone de diff. 1200°C : T2 1300°C : T2	Pas de zone de diffusion intermédiaire	Mo _{SS}
1100°C	Kp (g ² /cm ⁴ s)	(4.10 ^{-14*t}) ^{0,5} +1.10 ^{-10*t} (a partir de 16h)	4*10 ⁻¹²	volatilisation
1200°C	Kp (g ² /cm ⁴ s)	6*10 ⁻¹⁴	volatilisation	volatilisation
1300°C	kp (g ² /cm ⁴ s)	5.10 ⁻¹³ (a partir de 12h)	volatilisation	volatilisation
$\Delta m/S=(k_p.t)^{0,5} + K_i*t$	K _i (g/cm ² s)	2.10 ⁻⁹	Pas de zone de diffusion intermédiaire	Pas de zone de diffusion intermédiaire
Energie d'activation	(kJ/mol) Kcal/mol	223 53	Pas de zone de diffusion intermédiaire	Pas de zone de diffusion intermédiaire

Tableau V-13 : caractéristiques des alliages oxydés : transformation microstructurale, composition du ou des oxydes, loi cinétique caractéristique.

Les valeurs des constantes paraboliques d'oxydation sont reportées dans un diagramme $\ln(k_p)=f(1/T)$ afin de pouvoir les comparer avec les constantes d'alliages typiquement chromino-, alumino- et silico-formeurs (Figure V-51).

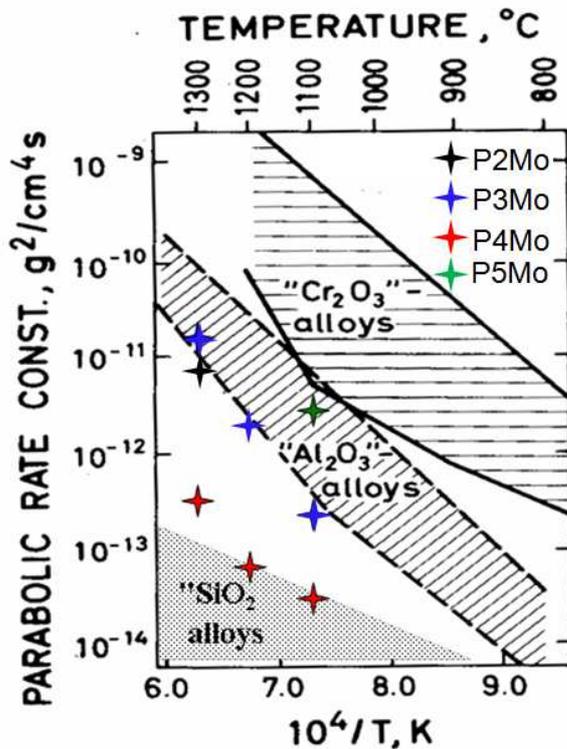
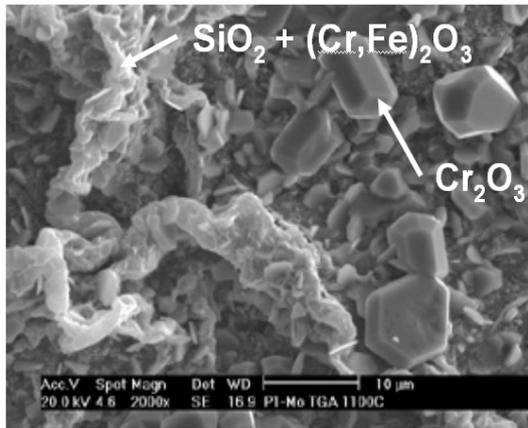
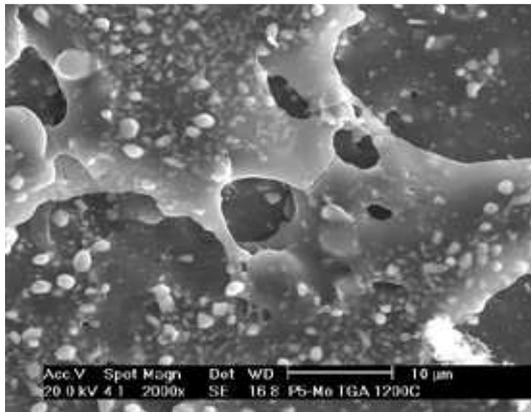
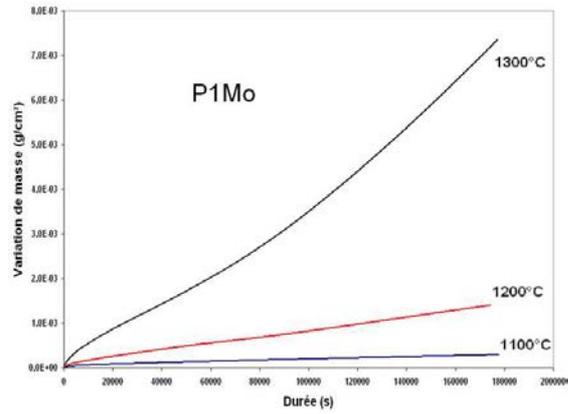


Figure V-51 : Constantes paraboliques des phases P1Mo, P2Mo, P3Mo, P4Mo et P5Mo. Les valeurs de k_p à 1100°C et 1200°C sont quasiment identiques pour P1Mo, P2Mo et P3Mo.

Les faciès d'oxydation caractéristiques de cette famille d'alliages sont représentés à la Figure V-52. Les composés dont les phases majoritaires sont dépourvues de B (P1Mo, P2Mo, P3Mo) présentent des oxydes superficiels parfaitement cristallisés et une cinétique de réaction caractérisée par une prise de masse continue entre 1100°C et 1300°C. Les phases riches en bore (P4Mo, P5Mo, P6Mo) se recouvrent d'oxydes dont la tendance à la vitrification augmente avec la teneur en bore. Les thermogrammes présentent des pertes de masse liées à la vaporisation de MoO_3 et de B_2O_3 d'autant plus marquées que la température et la teneur en bore augmentent.



P1Mo - 1100°C



P5Mo-1200°C : film amorphe de $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

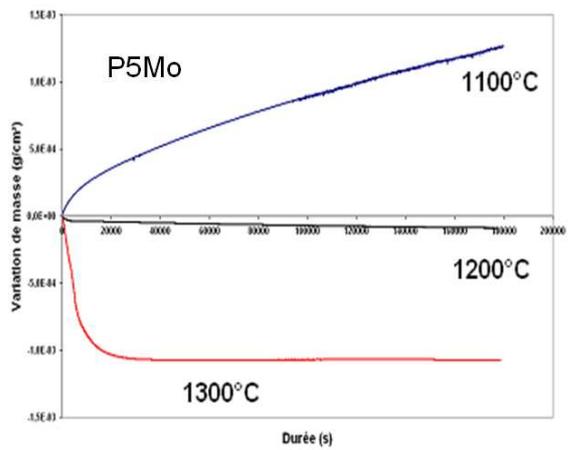


Figure V-52 : vues de la surface des alliages P1Mo et P5Mo oxydés à 1300°C pendant 50 heures en conditions isothermes.

Summary

This part, which constitutes an important contribution to the European ULTMAT contract allowed to characterise the oxidation behaviour of a number of new silicide alloys: (Nb-Nb₅Si₃) *in situ* composites with (Ti-Hf-Cr-Al-Ru) substitutions and (Mo-Mo₃Si-Mo₅Si₃) with (B-Nb) substitutions and La₂O₃ addition. The kinetics of oxidation reactions have been measured at 815°C, 1100°C and 1200°C (sometimes 1300°C).

Concerning the Nb-alloys, the metallographic characterisations allowed to determine the degradation mechanisms and to show the effect of respective alloying elements:

- The Nb_{ss} phase is the most sensitive to the oxidation and the volumic expansion associated to the oxides formation leads to the ruine of the material at 815°C,
- Hf plays a key role as an oxygen “getter”,
- Al is distributed in both typical phases of the alloys and contributes to decrease the oxidation rates, though no specific oxide which could be responsible for that was detected,
- Si seems to be more effective than Al for oxidation protection. First, the increase of Si content leads to decrease of the Nb_{ss} volume fraction. Secondly, silicon does not dissolve in the solid solution matrix but contributes to increase the Cr solubility in Nb_{ss} which becomes more resistant to oxidation due to CrNbO₄ formation,
- all the characteristics have been correlated to physico-chemical data.

Concerning the Mo-alloys, the well-known positive effect of boron has been noticed and the negative one of a too fine microstructure has been evidenced. The toughening effect of Nb on the solid solution has not been obtained, since this element dissolves preferentially in the Mo₅SiB₂ silicide.

Finally, the assessment of a database relative to the characteristics of complex Nb- and Mo-silicides has been initiated. These compounds are not widely investigated from a fundamental aspect because of their complex compositions (Nb,Ti,Mo)_xFe_yCr_z(Si,B)_p. The database contains oxidation rate constants at 1100°C, 1200°C and 1300°C, structural data, transition temperatures, thermal expansion coefficients. These compounds are very resistant to high temperature oxidation and can be selected as constituents of protecting coatings on Nb- and Mo-based *in situ* composites.

Références bibliographiques pour la partie V :

-
- ¹ Yang, Chang, Zhao, Bewlay, *Intermetallics*, (2003)
- ² J.-C. Zhao, B.P. Bewlay, M.R. Jackson and L.A. Peluso, 2001CRD090, June 2001, Class 1 Copyright © 2001 The Minerals, Metals and Materials Society. Used with permission
- ³ J. Loriers, *C.R. Acad. Sci.* 231, 522-524 (1950).
- ⁴ E. W. Haycock, *J. Electrochem. Soc.* 106, 771-775 (1959)
- ⁵ ULTMAT Technical Meeting , Paris, April 2004 .
- ⁶ J. Geng, P. Tsakirooulos, G. Shao, *Intermetallics* 15(3), (2007) 270-81.
- ⁷ J. Geng, P. Tsakirooulos, G. Shao, *Intermetallics* 15(1), (2007) 69-76.
- ⁸ E. S. K. Menon, M.G. Mendiratta and D. M. Dimiduk, in: *Structural Intermetallics*, K. J. Hemker, D. M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J. M. Larsen, V. K. Sikka, M. Thomas and J. D. Whittenberger (eds.), TMS, Warrendale, PA 591-600 (2001).
- ⁹ M.G. Mendiratta and D. M. Dimiduk, *Metall. Trans.*, 24A, 501 (1993).
- ¹⁰ B. P. Bewlay, M. R. Jackson, H. A. Lipsitt, *Metall. Mater. Trans.*, 27A, 3801 (1996).
- ¹¹ K. S. Chan, *Metall. Mater. Trans.*, 35A, 589-597 (2004). *Metall. Mater. Trans.*, 35A, 589-597 (2004)
- ¹² R.T. Bryant, *J. Less-Common Metals*, 4 (1962) 772
- ¹³ P. Kofstad, "High Temperature oxidation of metals", John Wiley & Sons, Inc., New York, (1966) 147-227.
- ¹⁴ K. S. Chan, *oxidation of Metals*, vol.61, Nos 3/4 (2004)
- ¹⁵ E. S. K. Menon, M.G. Mendiratta and D. M. Dimiduk, in: *Structural Intermetallics*, K. J. Hemker, D. M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J. M. Larsen, V. K. Sikka, M. Thomas and J. D. Whittenberger (eds.), TMS, Warrendale, PA 591-600 (2001).
- ¹⁶ M.G. Mendiratta and D. M. Dimiduk, *Metall. Trans.*, 24A, 501 (1993).
- ¹⁷ B. P. Bewlay, M. R. Jackson, H. A. Lipsitt, *Metall. Mater. Trans.*, 27A, 3801 (1996).
- ¹⁸ K. S. Chan, *Metall. Mater. Trans.*, 35A, 589-597 (2004).
- ¹⁹ P. R. Subramanian, M.G. Mendiratta, D. M. Dimiduk and M. A. Stucke, *Mater. Sci. Engg.*, A239-240, 1 (1997).
- ²⁰ D. M. Dimiduk, M.G. Mendiratta and P.R. Subramanian, in: *Structural Intermetallics*, R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P. L. Matrin, D.B. Miracle and M. V. Nathal (eds.), TMS, Warrendale, PA, p 619 (1993).
- ²¹ Y. Murayama and S. Handa, *Sci. Tech. Advan. Mater.*, 3, 145-156 (2002).
- ²² C. Catella, Thèse de l'Université UHP de Nancy I, (1971)
- ²³ A. S. Khanna, *Introduction to High temperature Oxidation and Corrosion*, ASM
- ²⁴ J.-C. Zhao, B.P. Bewlay, M.R. Jackson and L.A. Peluso, 2001CRD090, June 2001, The Minerals, Metals and Materials Society. Used with permission
- ²⁵ J. Wittenauer, *Journal Of Metals* 7 (August) (1990).
- ²⁶ J. Geng, P. Tsakirooulos, G. Shao, *Intermetallics*, 270 (2007)
- ²⁷ J. Geng, P. Tsakirooulos, *Intermetallics*, 382 (2007)
- ²⁸ J. Geng, G. Shao, P. Tsakirooulos, *Intermetallics*, 832 (2006)
- ²⁹ N. David, Y. Cartigny, T. Belmonte, J.M. Fiorani, M. Vilasi, *Intermetallics*, 464 (2006)

-
- ³⁰ M. Vilasi, P. Cerba, J. Steinmetz, W. Knabl, P. Rhödhammer, Proceedings of the 13th International Plansee Seminar, vol.3 (1993).
- ³¹ M. Vilasi, M. François, H. Brequel, R. Podor, G. Venturini, J. Steinmetz, Journal of Alloys and Compounds 269 (1998).
- ³² M. Vilasi, G. Venturini, J. Steinmetz, B. Malaman, Journal of Alloys and Compounds 194 (1993).
- ³³ M. Vilasi, M. François, R. Podor, J. Steinmetz, Journal of Alloys and Compounds 264 (1998).
- ³⁴ K. Kurokawa, D. Goto, J. Kuchino, A. Yamauchi, T. Shibayama, H. takahashi, Materials Science Forum, V522, 595 (2006)
- ³⁵ S. Abdelouahab, PhD thesis, University Henri Poincaré, Nancy I, France (2006).
- ³⁶ R.V. Skolozdra, Y.B. Kuz'ma, E.I. Gladyshevskii, Inorganic Materials (1967).
- ³⁷ C.S. Tedmon, Journal Of The Electrochemical Society 766 (1966).
- ³⁸ H. J. Grabke, M. Brumm, Oxidation of high-temperature intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society (1989).
- ³⁹ P. Kofstad, "High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science Publishers (1988).
- ⁴⁰ C. Wagner, Zeitschrift für Physik und Chemie, VB21, (1933).
- ⁴¹ H. Hindam, D.P. Whittle, Oxidation of Metals 18 (1982).
- ⁴² P. Moulin, A. M. Huntz, P. Lacombe, Acta Metallurgica 28 (1980).
- ⁴³ P. Kofstad, P. Lillerud, Journal Of The Electrochemical Society 127 (1980).
- ⁴⁴ P. Lillerud, P. Kofstad, Journal Of The Electrochemical Society 127 (1980).
- ⁴⁵ P. Mazars, Métaux "Corrosion-Industrie" 686 (1982).
- ⁴⁶ A.M. Huntz, A. Boumaza, "Advanced Materials and Processing Techniques for Structural Applications"; Paris, France (1987).
- ⁴⁷ H. Brequel, PhD thesis, University Henri Poincaré, Nancy I, France (1996).
- ⁴⁸ M. Vilasi, H. Brequel, R. Podor, J. Podor, "Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II", The Minerals, Metals & Materials Society (1996).
- ⁴⁹ Contrat Dret CERBA
- ⁵⁰ F. Zamoum, Y. Cartigny, N. David, J.M. Fiorani, R. Podor, M. Vilasi, Proceedings of the 16th International Plansee Seminar 2005, 30 may-3 june 2005
- ⁵¹ P. Jehanno, M. Heilmaier, H. Kestler, Intermetallics, 12 (2004)1005-1009
- ⁵² R. Sakidja, J. Myers 1, S. Kim, J.H. Perepezko, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 18 (2000) 193-204
- ⁵³ J.H. Schneibel, Intermetallics, 11 (2003) 625-632
- ⁵⁴ Supatarawanich V., Johnson DR., Liu CT., Mat. Sci. Eng. A344:328, 2003.
- ⁵⁵ Mandal, Thom, Kramer, Behrani, Akinc. Mater. Sci. Eng. A, 2003
- ⁵⁶ Schneibel J.H., Liu, Easton, Carmicheal, Mater. Sci. Eng. A 261. 1999
- ⁵⁷ Schneibel J.H., Ritchie R.O., Kruzic J.J., Tortorelli P.F., Met. & Mat. Trans. A, 36A (2005) 525.

PARTIE VI :

Optimisation des matériaux substrats - revêtements

SOMMAIRE

1	Etude du procédé de cémentation	157
1.1	Le procédé de packcementation : description et caractéristiques physicochimiques.....	157
1.1.1	Description du procédé	157
1.1.2	Caractéristiques du procédé appliqué à la présente étude	161
1.1.2.1	Détermination de la composition de la phase gazeuse	161
a)	Influence de la nature de l'alliage donneur	161
b)	Influence de la nature de l'agent de transport	162
c)	Influence de la température	162
1.1.2.2	Détermination de l'équilibre entre la phase vapeur et le substrat de niobium	163
a)	Nature des phases condensées formées à partir du gaz "C"	163
b)	Nature des phases condensées formées à partir du gaz "A"	164
c)	Discussion.....	166
1.1.3	Généralisation au dépôt de siliciures complexes $M'_xM_yX_z$	167
2	Elaboration de revêtements classiques avant optimisation	169
2.1	Dépôts sur substrats de niobium de type MASC et YG9	169
2.1.1	Revêtement type B20	170
a)	Caractéristiques microstructurales après élaboration	170
b)	Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C).....	170
2.1.2	Revêtement type 7/6Ti+B20	171
a)	Caractéristiques microstructurales après élaboration	171
b)	Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C).....	172
2.2	Dépôts sur substrats de molybdène	175
2.2.1	Caractéristiques microstructurales après élaboration	175
a)	Molybdène pur et alliage TZM	175
b)	Mo(Nb)-Si-B	177
3	Optimisation des revêtements	180
3.1	Modification des alliages donneurs	180
3.1.1	Introduction de germanium	180
3.1.2	Introduction de Bore	183
a)	Caractéristiques microstructurales après élaboration	186
b)	Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C).....	188

3.2	Augmentation de la teneur en bore de la phase gazeuse : activation par les fluorures	189
3.2.1	Aspect thermodynamique	190
a)	Composition de la phase gazeuse formée à partir de KBF_4 : équilibre ciment-Gaz	190
b)	Nature des phases solides déposées : équilibre Gaz-substrat de Nb.....	191
3.2.2	Caractéristiques microstructurales après élaboration	193
3.2.3	Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C).....	193

On constate dans la littérature que les revêtements protecteurs du niobium et de ses alliages sont essentiellement des composés intermétalliques de siliciures ou d'alumiures. D'une façon générale, les revêtements doivent présenter les caractéristiques suivantes quelles que soient leur nature ou leur composition [1] :

- ≡ être une couche protectrice présentant une grande résistance à l'oxydation, supprimant la diffusion de l'oxygène vers le métal de base ;
- ≡ montrer une compatibilité entre le revêtement et le métal de base au niveau des interactions chimiques et des coefficients de dilatation ;
- ≡ posséder des propriétés autoréparatrices pour assurer la protection contre l'oxydation ;
- ≡ avoir une bonne résistance aux efforts mécaniques ;
- ≡ être de fabrication simple ;
- ≡ présenter une bonne résistance à l'impact et à l'abrasion.

A l'échelle industrielle, les revêtements de siliciures mis au point par Priceman et Sama au cours des années 1970 ont longtemps été considérés comme les protections standard [2]. Il s'agit des revêtements R512E à base de siliciures de chrome et de fer et R512A à base de siliciures de chrome et de titane élaborés par dépôts de bouillies par la société HITEMCO (ou slurry coating). Au cours de la même période, les travaux du laboratoire de Chimie du Solide Minéral à Nancy menés sur le sujet s'étaient focalisés sur la technique de dépôt par cémentation en caisse ou packcementation [3]. Au cours des années 1990, la reprise des recherches sur le développement de nouveaux alliages de niobium avait relancé parallèlement une activité nancéenne sur la mise au point de nouveaux revêtements. Elle avait abouti à des solutions transposables industriellement basées sur le dépôt de siliciures complexes de fer, chrome et autres métaux de la première série de transition [4,5]. Au cours des dix dernières années, les efforts ont surtout porté sur le développement des alliages composites Nb-Nb₅Si₃, notamment par General Electric [6,7] et P. Tsakirooulos [8,9], tandis que les revêtements, bien que nécessaires, se limitaient à des solutions basées sur le dépôt de MoSi₂ ou NbSi₂ : ces composés sont certes très résistants à haute température mais sensibles au phénomène de peste aux températures moyennes (600<T<900°C) [10]. On peut cependant signaler l'existence des nombreux brevets de General Electric qui proposent plusieurs solutions, diverses compositions et diverses techniques d'élaboration, sans qu'il soit possible pour autant de deviner quelle est la solution optimale, ou encore les travaux récents d'équipes chinoises qui semblent redécouvrir les vertus de Cr associé à Si et les possibilités de co-déposer Cr et Si par packcementation [11].

Avant de passer aux résultats concernant les développements de nouveaux revêtements, nous signalerons que les travaux relatifs à la mise au point des dépôts alumino-formeurs à base de NbRuAl ont volontairement été suspendus devant les controverses qui entourent **les bonnes et/ou mauvaises performances en conditions oxydantes de RuAl**, plus ou

moins substitué par Ti, Cr,... [12,13,14,15]. L'annexe 3 comporte les résultats de l'étude des dépôts électrolytiques et par pulvérisation magnétron de Ru réalisés sur Nb pur et alliage composite de Nb.

1 Etude du procédé de cémentation

1.1 *Le procédé de packcementation : description et caractéristiques physicochimiques*

1.1.1 Description du procédé

C'est un procédé de dépôt en phase vapeur se produisant dans une enceinte étanche et sous vide secondaire dans laquelle le substrat de niobium est enfoui dans un mélange de poudres appelé "cément". Celui-ci est constitué :

- du *donneur* qui est une poudre métallique (Cr, Al, Si, Fe, Mo, ...) dont la composition conditionne la nature chimique des couches déposées sur le substrat ; à la température de traitement, l'équilibre entre le cément et sa vapeur impose les pressions de vapeurs des constituants métalliques qui, elles mêmes, fixent la composition de la première couche du revêtement ;
- de l'*activant* qui est un halogénure introduit en faible quantité (F⁻, Cl⁻, Br⁻ et I⁻), qui a pour rôle de favoriser le transport en phase gazeuse des espèces métalliques du mélange pulvérulent vers le substrat ;
- d'un *diluant inerte* qui permet d'éviter le frittage de la poudre ; Al₂O₃ est effectivement inerte alors que SiO₂ sous basse pression réductrice peut se transformer en SiO qui peut alors jouer le rôle d'activant ;
- d'un *modérateur* pour fixer les pressions partielles des constituants et éviter d'avoir des épaisseurs de dépôt trop importantes (exemple de Cr dans l'aluminisation).

Le dispositif est porté à haute température (1473 K) afin d'activer les différentes étapes intervenant dans le processus de formation du revêtement. Celles-ci sont schématisées à la Figure VI-1.

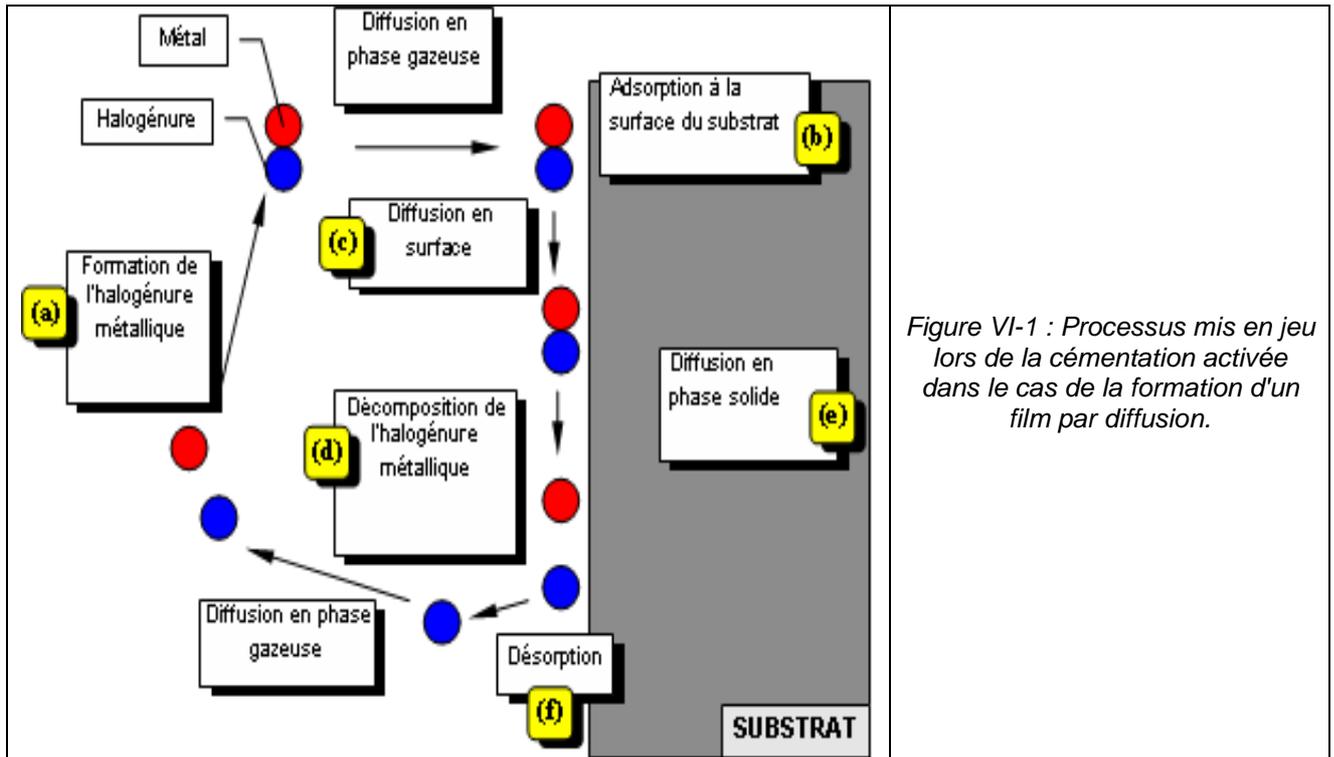


Figure VI-1 : Processus mis en jeu lors de la cémentation activée dans le cas de la formation d'un film par diffusion.

A la surface du substrat, les réactions chimiques susceptibles de se produire sont de 4 types : la dismutation, la décomposition, la réduction ou oxydation, le déplacement [16].

- La dismutation : un sous-halogénure métallique se transforme en un autre plus substitué en halogène et entraîne le dépôt de l'élément métallique,

exemple : $3 \text{CrCl}_2(\text{g}) = 2 \text{CrCl}_3(\text{g}) + \text{Cr}$

- La décomposition : les halogénures métalliques instables à haute température, ou les composés oxygénés, peuvent subir une décomposition thermique,

exemple : $\text{SiCl}_2(\text{g}) + 2 \text{Na}(\text{g}) = \text{Si} + 2 \text{NaCl}(\text{l})$

- La réduction (ou l'oxydation) : elle nécessite la présence de réducteurs (ou oxydants),

exemple : $\text{AlCl}(\text{g}) + 0,5 \text{H}_2 = \text{HCl}(\text{g}) + \text{Al}$

$\text{CrCl}_2(\text{g}) + \text{Fe}(\text{s}) = \text{Cr} + \text{FeCl}_2(\text{g})$

- Le déplacement : il consiste en la volatilisation d'atomes du substrat suivi de leur remplacement par des atomes de la phase gazeuse.

Ces réactions fixent la concentration en métal d'apport à la surface du substrat et, simultanément, la diffusion solide permet l'incorporation de l'élément dans le substrat.

De plus, pour que la réalisation d'un revêtement soit effective, plusieurs conditions doivent être remplies :

- la phase vapeur doit présenter un gradient de composition entre le ciment (source) et le substrat (puits) pour que les espèces gazeuses assurant le transport des éléments puissent migrer par diffusion moléculaire,

- la composition du ciment doit être telle qu'il y ait un gradient d'activité négatif des éléments à transporter entre ciment et composés susceptibles de se former à la surface du substrat,
- dans le cas de la cémentation activée, il doit exister des halogénures des différents composés à transporter,
- les pressions partielles des halogénures des éléments à transporter doivent être du même ordre de grandeur pour permettre leur codépôt.

Si l'on envisage le codépôt de Cr et Si, les résultats des travaux de Rapp *et al.* [17] indiquent qu'il n'est possible que si les pressions partielles de leurs halogénures ne diffèrent au plus que d'un ou deux ordres de grandeur. Afin de définir les conditions optimales de codépôt, les auteurs ont déterminé par calcul la composition de la phase vapeur en équilibre avec les alliages binaires $\text{Cr}_x\text{Si}_{(1-x)}$ où $0 < x < 1$, dans les cas d'une activation par NaCl et NaF. Leurs résultats montrent que l'aptitude au codépôt d'un alliage particulier ne dépend que de la nature de l'agent activant. En l'occurrence, l'alliage binaire CrSi - CrSi_2 produit des flux égaux de chrome et de silicium s'il est activé par NaCl et, en revanche, il devient uniquement siliciurant s'il est activé par NaF (Figure VI-2 a et b).

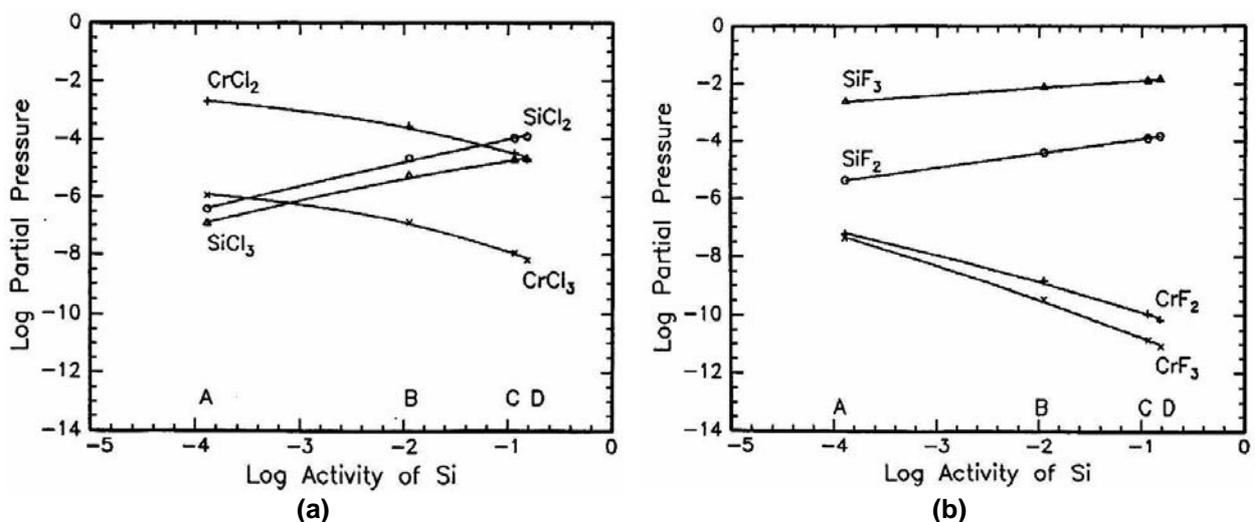


Figure VI-2 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures métalliques pour des cémentations réalisées à partir d'un ciment Cr - Si activé par NaCl (a) et NaF (b) à 1323K (Log(aSi)=-1,5 pour CrSi-CrSi₂).

Il apparaît ainsi que le choix du couple alliage donneur-agent activant rend possible ou non le codépôt de métaux, sachant que les halogénures les plus réactifs sont par ordre décroissant : $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Enfin pour que le co-dépôt soit effectif, il est nécessaire que la phase gazeuse ainsi formée soit soumise à un gradient d'activité. Ceci est illustré par la Figure VI-3 où le co-dépôt de Fe et Cr est envisagé sur une surface de Fe [18].

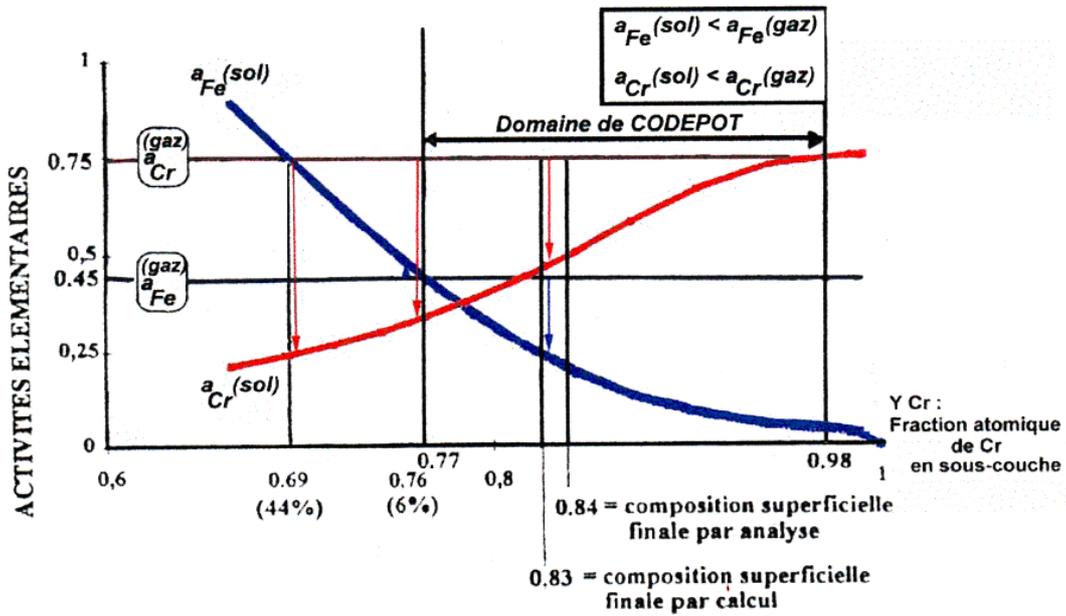


Figure VI-4 : Evolution des activités élémentaires et des mécanismes réactionnels. Pour déposer du fer et du chrome il faut que les activités, et donc les pressions partielles, des espèces gazeuses soient supérieures à celles des espèces solides.

Une fois déposés, les atomes métalliques peuvent diffuser dans le substrat. Cette étape est souvent l'étape limitante du procédé de dépôt dans la mesure où elle fait intervenir la diffusion à l'état solide. Dans ce cas, la croissance des revêtements se fait à la même vitesse que les processus diffusionnels qui auraient lieu dans un hypothétique couple de diffusion semi-infini constitué du substrat et de l'alliage donneur. Les compositions des couches du revêtement sont alors celles prévues par le diagramme d'équilibre. A titre d'exemple, on peut se référer à la Figure VI-5 où la zone de diffusion d'un couple réalisé entre Nb et un alliage biphasé $CrSi_2$ - $CrSi$ est comparée à un revêtement élaboré à partir des mêmes solides activés par $SiCl_4$.

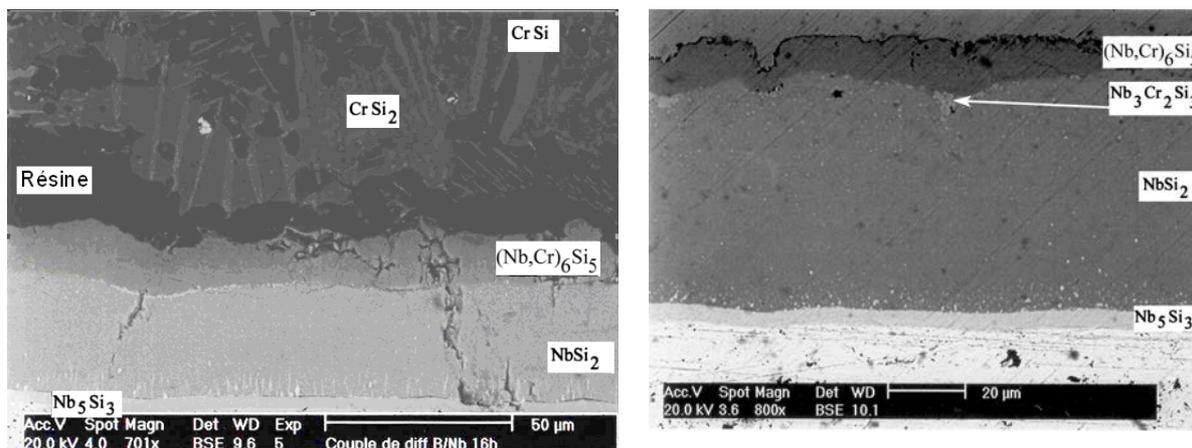


Figure VI-5 : (a) couple de diffusion et (b) revêtement mettant en jeu le niobium pur et l'alliage biphasé $CrSi$ - $CrSi_2$; les deux manipulations n'ont pas été réalisées pendant la même durée.

Ce rappel bibliographique succinct montre l'intérêt de pouvoir disposer de données caractéristiques de l'équilibre entre phases pour entreprendre l'optimisation des conditions et de la composition des dépôts : les calculs thermodynamiques permettent de prévoir la composition des phases vapeur en équilibre avec le ciment et/ou le substrat, les diagrammes de phases, dans le cas où les données thermodynamiques ne sont pas disponibles, permettent d'envisager la succession potentielle des couches constitutives des revêtements.

1.1.2 Caractéristiques du procédé appliqué à la présente étude

Les résultats de l'étude relative à la mise en oeuvre du sous-système ternaire Nb-Cr-Si sont présentés ci-dessous. Ils viennent compléter ceux de B. Gaillard-Allemand *et al.* [19] qui ne disposait pas à l'époque des données thermodynamique et diagrammatique présentées au chapitre 4. Les calculs thermodynamiques relatifs à ce système *a priori* simplifié ont été réalisés afin de préciser les mécanismes réactionnels déterminants du procédé de dépôt. Les conclusions obtenues ont été dans un deuxième temps généralisées au système complexe qui intéresse cette étude, à savoir Nb-Ti-Fe-Cr-Si-B, et permettent de justifier le choix des conditions expérimentales amenant à l'optimisation des revêtements pour les alliages composites de niobium.

1.1.2.1 Détermination de la composition de la phase gazeuse

Lors de la cémentation, il s'instaure un régime de dépôt quasi-stationnaire et des conditions de proche équilibre sont obtenues d'une part entre ciment et phase gazeuse, et d'autre part entre substrat et phase gazeuse. La composition du gaz est calculée grâce au logiciel HSC qui utilise les routines de calcul du programme SOLGASMIX [20] pour minimiser la fonction enthalpie libre totale du système tout en tenant compte du bilan de matière. Pour tous les composés binaires intervenant dans cette étude, les données thermodynamiques sont extraites des tables JANAF [21] et BARIN [22,23].

a) Influence de la nature de l'alliage donneur

La composition de la phase vapeur a été calculée pour deux alliages donneurs (AD). Les données initiales du calcul, correspondant aux conditions expérimentales mises en oeuvre au cours de la cémentation, sont reportées dans le Tableau VI-1 :

T = 1473K	Agent activant : SiCl ₄ (g)	AD A	AD C
nombre de moles	4,31.10 ⁻⁵	3CrSi ₂ + CrSi	CrSi ₂ + Si

Tableau VI-1 : Conditions initiales de calcul thermodynamique.

Seules les espèces présentant des pressions partielles supérieures à 10^{-7} atm ont été retenues et leurs valeurs sont reportées dans le *Tableau VI-2*.

Alliage donneur	P_{SiCl_4}	P_{SiCl_3}	P_{SiCl_2}	P_{CrCl_3}	P_{CrCl_2}	P_{Cl}
A	0,675	0,172	0,151	$3,63 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
C	0,58	0,195	0,225	$5,43 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$

Tableau VI-2 : Pressions partielles (atm) des halogénures issus des équilibres alliage donneur-agent activant à 1473K.

Leur examen conduit aux commentaires suivants :

- * les pressions du dichlorure de chrome produites par l'alliage A sont supérieures d'un facteur 10^4 à celles produites par leur homologue C,
- * pour les 2 types d'alliages donneurs, le gaz produit est constitué principalement de chlorures de silicium, SiCl_4 étant le composé majoritaire,
- * la pression du dichlorure de chrome est supérieure à celle du trichlorure dans les phases vapeurs "chromisantes".

b) Influence de la nature de l'agent de transport

Dans un deuxième temps, nous avons reproduit les calculs précédents en substituant $\text{SiCl}_4(\text{g})$ par $\text{CrCl}_3(\text{s})$, à raison de $9,47 \cdot 10^{-5}$ mole. Les résultats obtenus dans le cas des deux types d'alliages donneurs sont strictement identiques aux précédents.

c) Influence de la température

La Figure VI-6 illustre l'influence de ce paramètre.

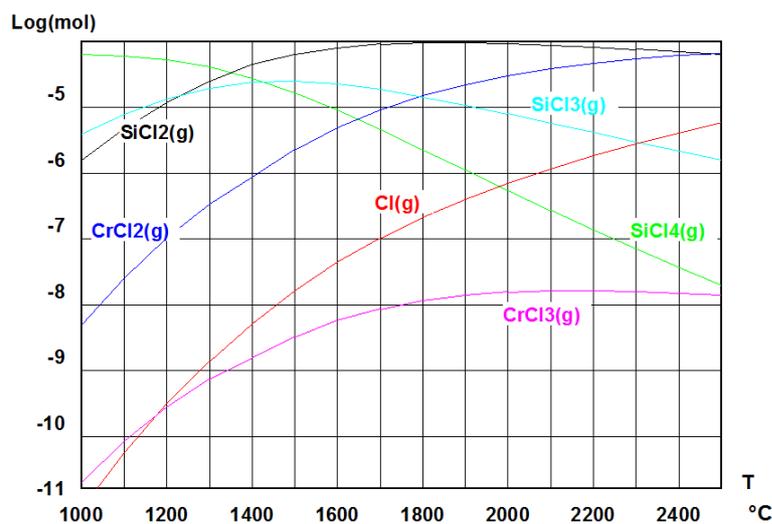


Figure VI-6 : Evolution des pressions partielles des halogénures gazeux en fonction de la température.

Il apparaît que l'augmentation de température produit :

- un accroissement des pressions partielles des sous-halogénures de chrome et de silicium, CrCl_2 et SiCl_2 , associé à la diminution de celle de SiCl_4 ,
- la réduction des écarts de pression partielle entre les sous-halogénures de silicium et de chrome,
- une élévation de la pression partielle de CrCl_3 qui reste l'espèce minoritaire dans tout le domaine de températures exploré.

1.1.2.2 Détermination de l'équilibre entre la phase vapeur et le substrat de niobium

a) Nature des phases condensées formées à partir du gaz "C"

Dans un premier temps, l'équilibre entre le niobium et le gaz C a été déterminé en utilisant la composition de la phase vapeur déterminée précédemment et en introduisant 0,93 g de niobium, qui correspond grossièrement à la masse des plaquettes traitées par cémentation. Les données initiales et les résultats des calculs sont consignés dans le Tableau VI-3.

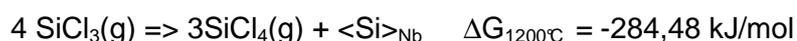
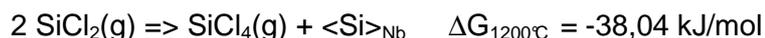
1473K	SiCl_4 (g)	SiCl_3 (g)	SiCl_2 (g)	CrCl_2 (g)	Nb	Nb_5Si_3	NbCl_5 (g)
* nb moles initial	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$	0,01	0	0
nb moles final	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	$1,43 \cdot 10^{-8}$	0,0098	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$3,40 \cdot 10^{-5}$

Tableau VI-3 : équilibre entre le gaz "C" et le substrat de niobium.

* Le nombre de moles initial résulte de la transformation des pressions partielles du Tableau VI-2

On peut noter que :

- la quantité de CrCl_2 reste inchangée, il n'y a donc pas de dépôt de chrome,
- l'atmosphère considérée permet effectivement la siliciuration du niobium, mais également sa chloruration,
- l'introduction de silicium dans le substrat s'accompagne de la décroissance du nombre de moles des sous-halogénures et de l'augmentation de celui de SiCl_4 ; les réactions de dépôt sont donc la dismutation des sous-halogénures suivant :



La quantité de produits de ces réactions augmente avec la température et participe ainsi à l'augmentation de rendement de la réaction de dépôt¹ (Figure VI-6).

¹ La température a surtout pour effet d'activer la diffusion solide.

Compte tenu de la masse volumique de Nb_5Si_3 ($7,1 \text{ g/cm}^3$) et du nombre de moles trouvé par le calcul précédent ($1,71 \cdot 10^{-5}$), le volume de ce composé peut être estimé à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$. Les épaisseurs des couches de Nb_5Si_3 mesurées expérimentalement n'excédant jamais $4 \mu\text{m}$, la surface occupée par ce siliciure serait donc d'environ 3 cm^2 . Les plaquettes de niobium utilisées présentant en général une surface d'environ 2 cm^2 , il est raisonnable de considérer qu'il n'y a plus de niobium en équilibre avec l'atmosphère gazeuse. Ceci justifie le calcul suivant où l'équilibre entre Nb_5Si_3 et la phase vapeur de composition "C" est étudié. Les données et les résultats de calcul sont reportés dans le Tableau VI-4.

1473K	SiCl_4 (g)	SiCl_3 (g)	SiCl_2 (g)	CrCl_2 (g)	NbCl_5 (g)	Nb_5Si_3	NbSi_2
nb moles initial	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$	0	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0
nb moles final	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$9,20 \cdot 10^{-6}$	$9,13 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-8}$	0	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$

Tableau VI-4 : équilibre entre le gaz "C" et Nb_5Si_3 .

La composition du gaz permet donc la siliciuration de Nb_5Si_3 par formation de NbSi_2 .

Enfin, un dernier calcul a été effectué en introduisant la vapeur de NbCl_5 dans l'atmosphère gazeuse en contact avec Nb_5Si_3 . Le Tableau VI-5 contient les résultats de cette dernière évaluation.

1473K	SiCl_4 (g)	SiCl_3 (g)	SiCl_2 (g)	CrCl_2 (g)	NbCl_5 (g)	Nb_5Si_3	NbSi_2
nb moles initial	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0
nb moles final	$4,81 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$7,20 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$	0

Tableau VI-5 : équilibre entre le gaz "C" contenant NbCl_5 et Nb_5Si_3

Ces résultats indiquent que le renouvellement de la phase gazeuse à la surface du substrat tend à accentuer la siliciuration aux dépens de la chloruration.

b) Nature des phases condensées formées à partir du gaz "A"

Ce calcul n'avait pas pu être réalisé "rigoureusement" par B. Gaillard-Allemand qui ne disposait pas des grandeurs thermodynamiques. Il avait cependant utilisé les fractions atomiques des éléments en les assimilant en première approximation aux activités et avait été amené à conclure que les chlorures ne pouvaient pas être responsables du dépôt de chrome. La Figure VI-7 représente les valeurs des activités de chrome et de silicium déterminées grâce à la modélisation du système Nb-Cr-Si présentée au chapitre 4. Dans le système ternaire, la fraction atomique $X(\text{Si})=0,4545$ est considérée car elle correspond à la teneur caractéristique du composé $(\text{Nb}, \text{Cr})_6\text{Si}_5$. Il apparaît ainsi que le transport de Cr dans

les conditions de dépôt pratiquées est parfaitement compatible avec une activation par les chlorures. En effet à 1473K :

- la source de chrome, soit le mélange ($3\text{CrSi}_2 + \text{CrSi}$) à $X(\text{Si})=0,637$, est caractérisée par une activité en silicium égale à 0,24 et une activité en chrome égale à 0,026 : **ce type de ciment est donc majoritairement pourvoyeur de Si** ;

- les activités de Cr et de Si sont nulles à la surface du niobium et évoluent progressivement au cours de l'édification du dépôt qui passe de Nb_5Si_3 , à NbSi_2 et enfin à $(\text{Nb,Cr})_6\text{Si}_5$. Quand les siliciures binaires de niobium se forment, l'activité du silicium augmente à la surface de la plaquette, en passant notamment par la valeur 0,026 à l'interface $\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{NbSi}_2$ (Figure VI-7b), tout en restant inférieure à 0,24 : **le dépôt de silicium peut donc se poursuivre**. Parallèlement, l'activité du chrome qui reste faible est optimale pour induire un flux de métal depuis le ciment vers le substrat. Cependant, la faible vitesse de diffusion de Cr dans les siliciures de niobium solides ne lui permet pas de s'insérer en quantité appréciable.

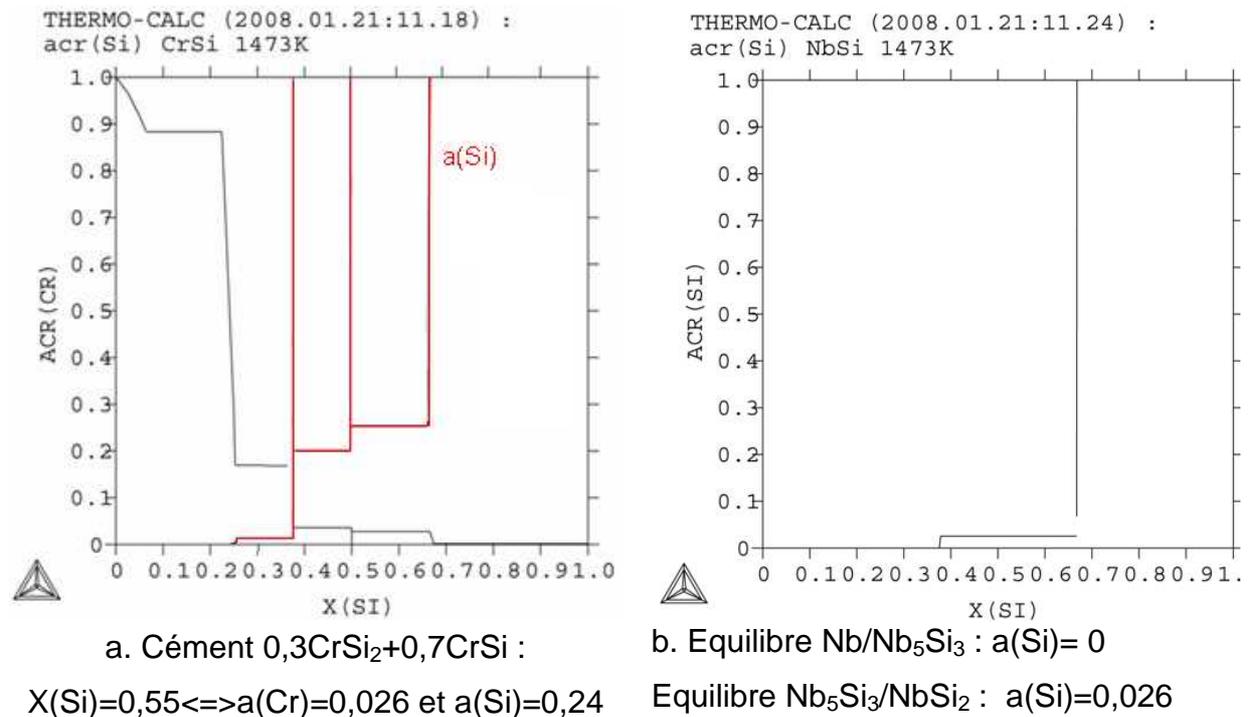
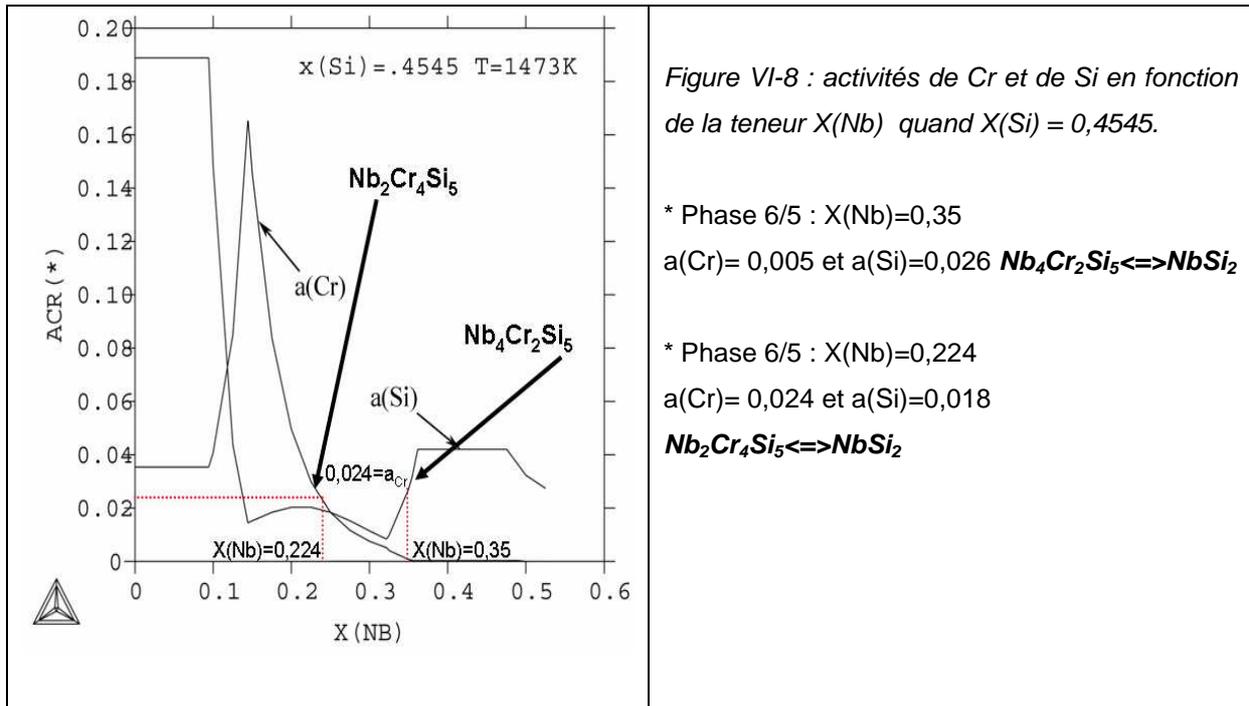


Figure VI-7 : activités de Cr et de Si en fonction de la teneur $X(i)$ de l'élément $i=\text{Nb, Cr, Si}$.

- les activités de Si et Cr varient de nouveau avec la formation du composé ternaire $(\text{Nb,Cr})_6\text{Si}_5$, qui apparaît finalement après que Cr a suffisamment diffusé dans la plaquette. En considérant leurs valeurs à l'interface $\text{NbSi}_2/(\text{Nb,Cr})_6\text{Si}_5$, elles restent encore compatibles avec un transport possible des deux éléments depuis le mélange ($3\text{CrSi}_2 + \text{CrSi}$) vers le substrat. Quand la fraction de silicium est égale à $X(\text{Si})=0,4545$, l'activité de silicium passe de **0,026 à 0,018** quand NbSi_2 s'équilibre avec $\text{Nb}_4\text{Cr}_2\text{Si}_6$ puis avec $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_6$ à mesure que le composé $(\text{Nb,Cr})_6\text{Si}_5$ s'enrichit en chrome. Parallèlement, l'activité du chrome passe de

0,0008 à **0,024**. Ces valeurs sont donc systématiquement inférieures à celles caractéristiques du ciment (Figure VI-8).

- enfin quand le composé M_6Si_5 atteint la composition $Nb_2Cr_4Si_5$, l'activité du chrome atteint une valeur maximum en devenant égale à celle du ciment : **le procédé de transport atteint alors un régime stationnaire dont la cinétique est limitée par la diffusion à l'état solide des éléments Cr et Si.**



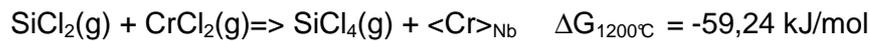
c) Discussion

L'approche thermodynamique présentée ci-dessus a permis de vérifier clairement que les phases gazeuses générées par $SiCl_4$ ou $CrCl_3$ pour un alliage donneur de composition fixée ont toujours la même composition : elles conduisent donc au même revêtement. D'un point de vue pratique, ce résultat conduit à choisir $CrCl_3(s)$ comme chlorure activant plus pratique à manipuler que le gaz $SiCl_4(g)$.

Les différences de compositions entre les deux ciments C et A (rappelons que A : $3CrSi_2 + CrSi$ et C : $CrSi_2 + Si$), respectivement siliciurant et chromo-siliciurant, sont parfaitement bien retranscrites par les phases gazeuses chlorurées. L'atmosphère issue du ciment C présente des pressions partielles en chlorures de silicium assez voisines de celles obtenues avec A, mais en revanche celles de chlorures de chrome sont plus faibles. Ces résultats associés à ceux de l'étude des couples de diffusion de J.M. Albrecht *et al.* [24] et de B. Gaillard-Allemand [19] confortent l'idée que le procédé de cémentation doit être considéré comme un

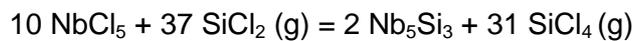
couple de diffusion entre un gaz et le substrat de niobium dans ces conditions d'activation par les chlorures.

L'ensemble des calculs tend à montrer que les sous-halogénures de chrome et de silicium, CrCl_2 et $\text{SiCl}_2/\text{SiCl}_3$, sont les réels agents de transport des éléments. Leur concentration augmente quand les ciments s'enrichissent en chrome et en silicium, respectivement, tandis qu'elle diminue au contact du substrat puisque les halogénures se dismutent en déposant Cr et Si et en formant CrCl_3 et SiCl_4 . La réaction de réduction du dichlorure de chrome par le dichlorure de silicium doit également se produire et participer au dépôt de Cr, suivant :



De plus, l'augmentation de la température qui active le procédé de cémentation en favorisant la diffusion solide, se traduit également par un accroissement de la concentration des sous-halogénures au niveau des ciments, qui produit consécutivement une augmentation des flux gazeux entre ciment et substrat.

En ce qui concerne le chlorure volatil NbCl_5 , sa formation correspond à l'attaque du substrat au début de la réaction de cémentation. Ce processus entre donc en compétition avec la formation de Nb_5Si_3 . Cependant, la réaction de formation de Nb_5Si_3 :



a une enthalpie libre fortement négative (-3286 kJ/mole à 1473 K) qui indique que cette attaque doit être de courte durée et explique pourquoi aucune trace de chlorure de niobium n'a été détectée au cours des différentes analyses des ciments et des revêtements.

D'autre part, compte tenu des résultats expérimentaux, la valeur du rapport $\text{PSiCl}_2/\text{PCrCl}_2$ égale à 100 dans l'atmosphère gazeuse "A" est compatible avec le codépôt des deux éléments dans les conditions de cémentation pratiquées. Cette caractéristique semble être en contradiction avec les nombreux travaux de Rapp *et al.* [17], qui indiquent que pour de telles valeurs le codépôt de Cr et Si n'est pas possible. L'auteur signale par ailleurs que l'emploi d'un mélange judicieux d'agents activants permet de réduire l'écart entre les pressions partielles des halogénures de chrome et de silicium et ainsi le codépôt devient réalisable. Selon cet auteur, dans le cas de la cémentation du niobium, l'égalité des pressions partielles des sous-halogénures de chrome et de silicium ne serait obtenue que pour des ciments titrant 40 at % de silicium. Or, comme le signale J.M. Albrecht [24], le codépôt est possible en utilisant des ciments contenant de 37,5 à 65 at% de Si.

1.1.3 Généralisation au dépôt de siliciures complexes $\text{M}'_x\text{M}_y\text{X}_z$

($\text{M}' = \text{Nb, Ti, Mo}$; $\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, Ni}$; $\text{X} = \text{Si, Ge, B}$)

Devant la complexité du système envisagé, il est évident que l'éventail de données thermodynamique et diagrammatique disponibles est incomplet pour pouvoir mener des calculs aussi détaillés que les précédents. Toutefois, les enseignements tirés de ce travail indiquent que les connaissances de quelques coupes isothermes des diagrammes de phases, de la cristallographie de siliciures complexes et enfin des résultats de quelques couples de diffusion permettent de prévoir au mieux le résultat des cémentations pour peu qu'elles fassent appel aux chlorures.

- A. Le choix des chlorures est important car ces espèces permettent de réaliser le co-dépôt de tous les éléments du système complexe considéré en respectant le rapport des fractions atomiques de l'alliage donneur². Elles sont mises en jeu dans des réactions de dismutation concernant les sous-chlorures métalliques et permettent ainsi d'éviter le recours à un réducteur tel que H_2 qui risquerait d'endommager les propriétés mécaniques des substrats en cas de dissolution dans la solution solide de Nb. Par ailleurs, une éventuelle contamination des revêtements par les chlorures peut s'avérer bénéfique lors des périodes d'oxydation. En effet, comme le signale M. Schütze *et al.* [25], on peut imaginer que les chlorures de chrome et de silicium peuvent se former au coeur du revêtement et diffuser vers la surface au contact de l'air grâce au réseau de fissures, et ainsi approvisionner la couche d'oxyde superficielle protectrice. En cas de rupture de cette dernière, les chlorures peuvent aider à la cicatrisation.
- B. La diffusion gazeuse des chlorures n'étant pas limitante [19], le système en cours de cémentation se comporte comme un couple de diffusion solide-solide dont on peut prévoir la composition. Ainsi, grâce à la connaissance de la coupe isotherme à 1200°C du diagramme de phases quaternaire Nb-Fe-Cr-Si, il est possible de choisir la composition de la phase superficielle du revêtement pour son aptitude à résister à l'oxydation. D'autre part, grâce à la connaissance de sa cristallographie, il est possible d'introduire les substituants adéquats afin de la rendre encore moins oxydable et plus compatible avec le substrat du point de vue des coefficients de dilatation [26,3]. La Figure VI-9 fournit un exemple type. Dans le même ordre d'idée, l'activité maximum du silicium dans les ciments a toujours été choisie de telle sorte que $NbSi_2$ et ses dérivés tels que $(Nb,Ti)Si_2$ ne se forment pas dans les revêtements afin d'éviter leur oxydation catastrophique aux températures intermédiaires par le phénomène de peste (phénomène mentionné au chapitre 2 et à l'annexe 1).

² à l'exception peut-être du bore mais il est difficile de conclure définitivement eu égard au manque de données thermodynamiques.

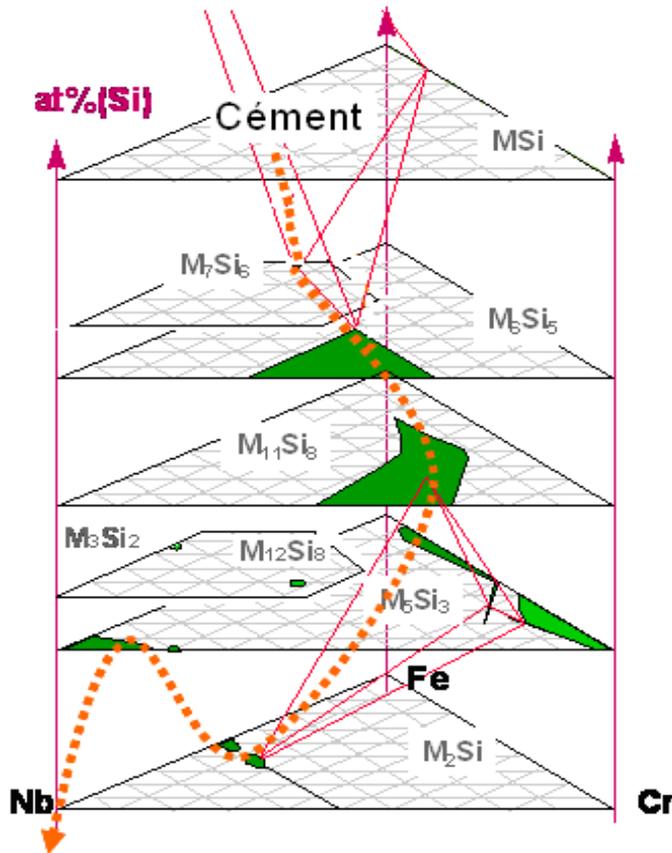


Figure VI-9 : Choix d'un ciment approprié qui permet de déposer un revêtement de siliciure à la composition réglée.

- la phase superficielle est de composition $Nb_3Fe_3CrSi_6$, très résistante à l'oxydation car se protège par la chromine et la silice [27] ;
- son adaptation aux alliages composites Nb-Nb₅Si₃ conduit à choisir un ciment contenant l'isotype $Ti_3Fe_3CrSi_6$.

2 Elaboration de revêtements classiques avant optimisation

2.1 Dépôts sur substrats de niobium de type MASC et YG9

Deux types de revêtements ont été réalisés sur la base des connaissances acquises au laboratoire à la fin des années 1990 [5]. Il s'agit :

- d'un revêtement obtenu à partir de l'alliage donneur $Fe_{0,6}Cr_{0,4}Si$ (de structure B20 et qui gardera par la suite cette appellation) qui évite la formation de $NbSi_2$;
- d'un revêtement obtenu à partir de l'alliage donneur biphasé $Ti_3Fe_3CrSi_6 - Fe_{0,6}Cr_{0,4}Si$ (7/6Ti+B20), de façon à améliorer la compatibilité entre substrat et revêtement dans la mesure où le titane peut interdiffuser dans les deux parties du matériau (revêtement et substrat) et stabiliser des siliciures $Ti_3Fe_3CrSi_6$ et $(Ti_{1-x}Nb_x)_5Si_3$. Ceux-ci sont respectivement résistants à l'oxydation (cf chapitre 5 : la famille des siliciures 7/6) et ductiles car de structure $D8_8$ [28].

L'élaboration a été réalisée suivant la procédure indiquée au chapitre 3 et les temps et températures de dépôt ont été ajustés en fonction des épaisseurs recherchées : 24 h à 1200°C pour une épaisseur d'environ 60 μm ou 20 h à 1300°C pour une épaisseur d'environ 120 μm .

2.1.1 Revêtement type B20

a) Caractéristiques microstructurales après élaboration

Un revêtement de 120 μm a été étudié. Il est constitué d'une superposition de 4 siliciures identifiés par leur composition chimique type. Comme le montre la Figure VI-10, la microstructure obtenue est relativement proche de celle observée sur Nb pur.

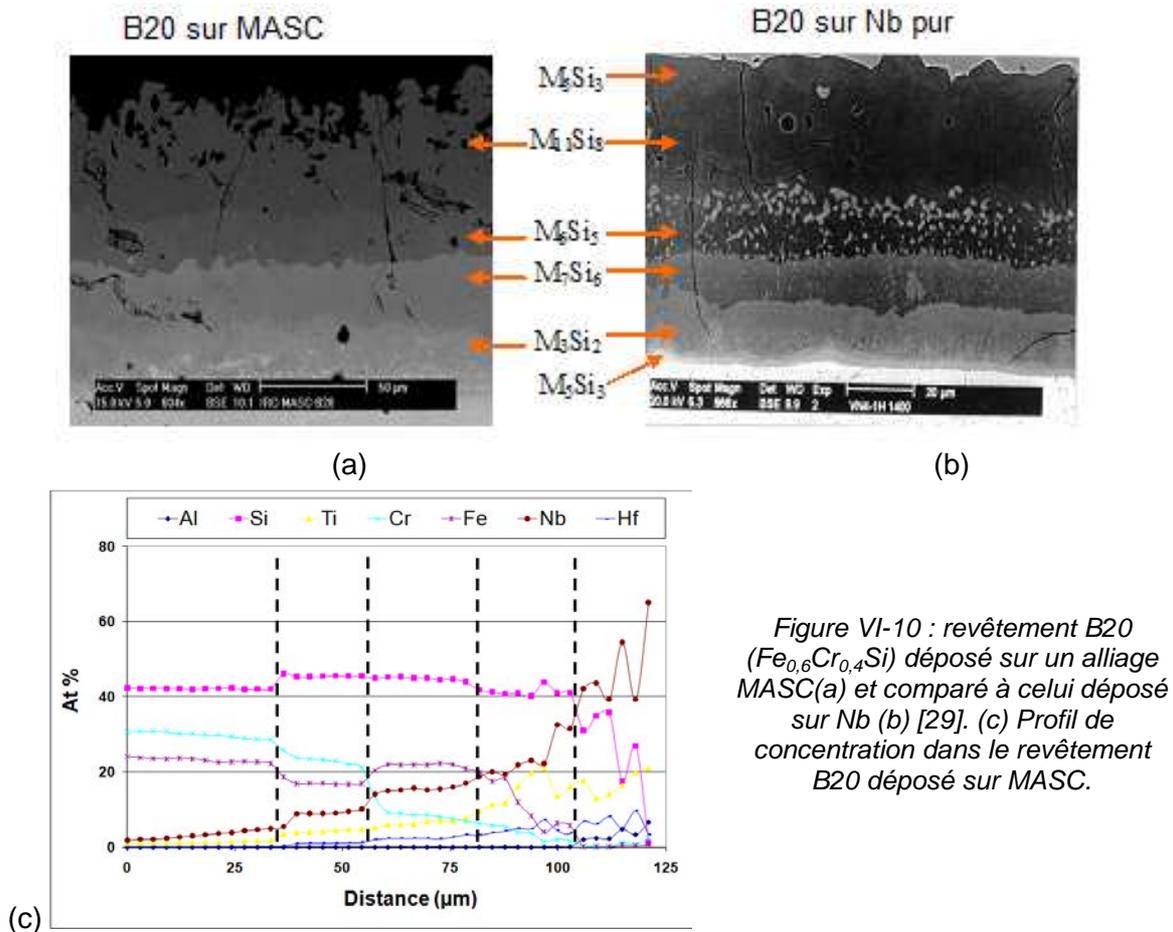


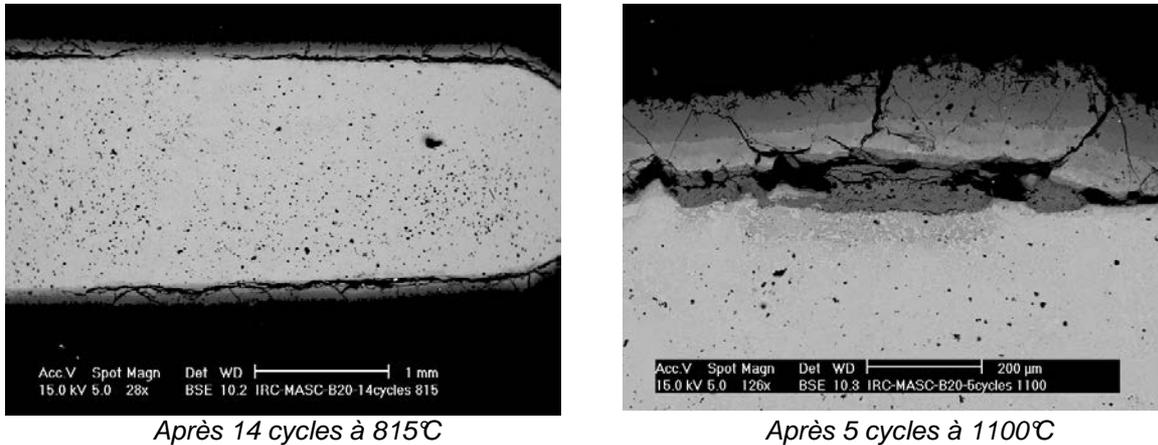
Figure VI-10 : revêtement B20 ($Fe_{0,6}Cr_{0,4}Si$) déposé sur un alliage MASC(a) et comparé à celui déposé sur Nb (b) [29]. (c) Profil de concentration dans le revêtement B20 déposé sur MASC.

Il convient de souligner que la présence initiale de la phase Nb_5Si_3 dans le substrat ne permet pas au composé M_5Si_3 de se former. Les mesures de microdureté Vickers à l'interface alliage-revêtement révèlent des valeurs relativement élevées de l'ordre de 1200 Hv à mettre en relation avec une fragilité potentielle.

b) Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C)

Après seulement 14 cycles de une heure, voire 5 cycles pour certains échantillons, le revêtement est complètement arraché du substrat indépendamment du fait qu'une couche compacte de Cr_2O_3 se soit formée. L'oxydation de l'alliage est rendue possible par la présence d'énormes fissures qui atteignent le substrat et l'oxyde volumineux de niobium

provoque la décohésion du revêtement. La fissuration est liée au choc thermique qui provoque la rupture des siliciures fragiles à basse température. De plus, à l'inverse de ce qui est observé dans les systèmes alliage-revêtement résistants à l'oxydation [4, 5], les fissures ne sont pas bloquées par la dernière couche de M_5Si_3 qui ne se forme pas ici par interdiffusion. Il est à signaler que ce composé est ductile dans sa structure hexagonale $D8_8$.



Après 14 cycles à 815°C
Après 5 cycles à 1100°C
Figure VI-11: Section d'un alliage MASC protégé par un revêtement B20 et oxydé à 815°C et 1100°C en conditions cycliques.

2.1.2 Revêtement type 7/6Ti+B20

a) Caractéristiques microstructurales après élaboration

Un revêtement d'environ 100 μm d'épaisseur est déposé sur l'alliage MASC (Figure VI-12). Il est composé de plusieurs couches de siliciures complexes de niobium, titane, fer et chrome. Les précipités de HfO_2 apparaissent sous forme de particules blanches concentrées dans la partie superficielle de l'échantillon à la base de la première couche du revêtement. Ces particules marquent l'interface initiale du substrat qui, par ailleurs, est également révélée par un accident dans le profil de concentration de la Figure VI-12 matérialisant la rencontre de deux flux de matière de sens opposés. Les duretés mesurées à l'interface alliage-revêtement sont moins élevées que dans le cas précédent : elles sont de l'ordre de 1000 Hv. De plus, à l'intérieur des phases M_5Si_3 initialement présentes dans l'alliage, les micrographies révèlent la pénétration du titane qui est associée à une évolution de dureté. Celle-ci est de l'ordre de 1000Hv à proximité du revêtement et augmente jusqu'à 1200 Hv dans la partie inférieure du grain plus éloignée de la zone interfaciale (Figure VI-12). La réalisation de la mesure de dureté dans ces zones entraîne la formation de nombreuses fissures.

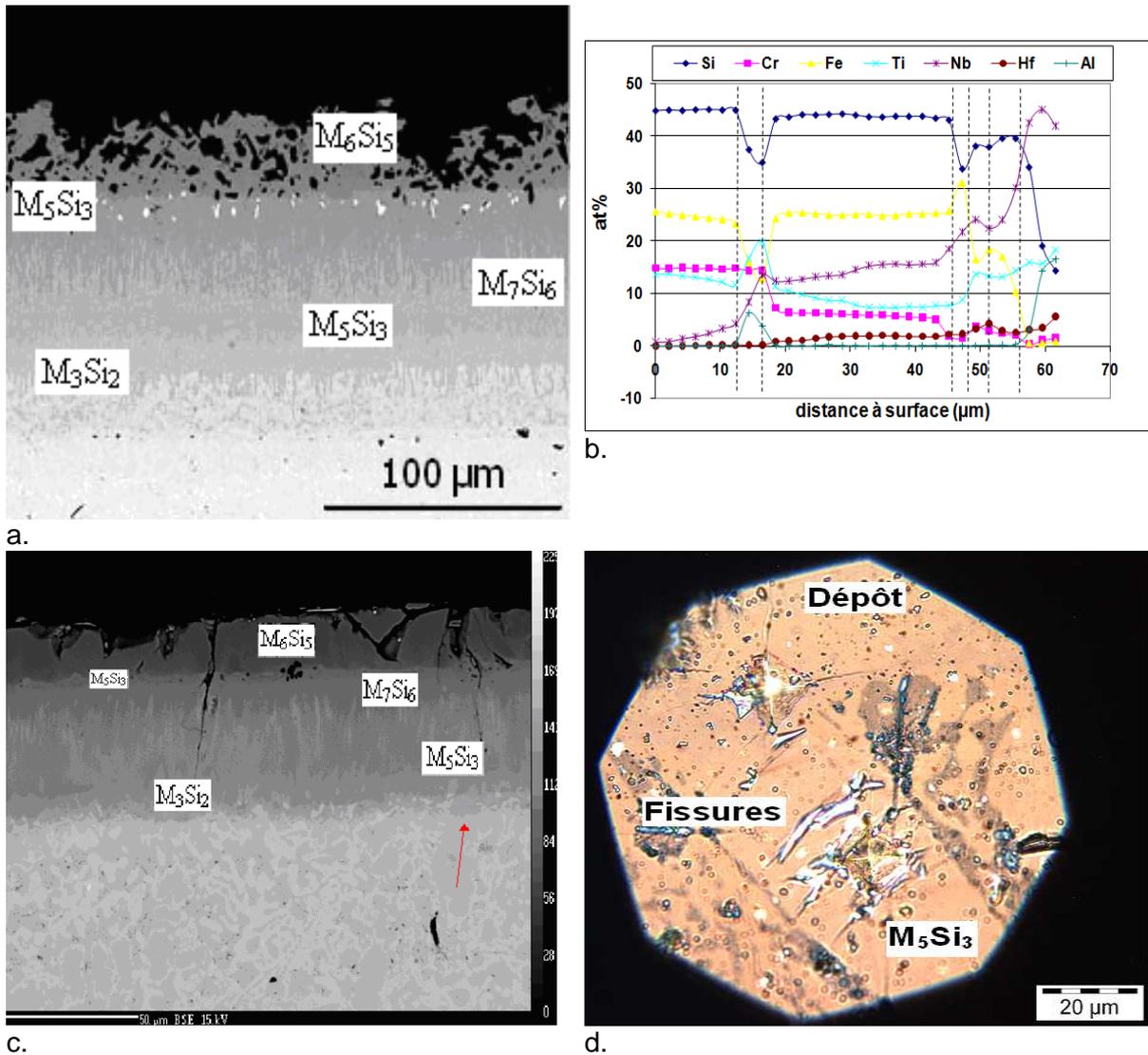


Figure VI-12 : Section métallographique du revêtement (7/6Ti+B20) déposé sur alliage MASC.

- les particules blanches HfO_2 marquent l'interface initiale
- profil de concentration élémentaire
- la flèche rouge indique l'enrichissement en Ti (parallèlement à l'appauvrissement en Nb)
- empreintes de microdureté (charge = 50g).

b) Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C)

Les variations de masse en fonction du nombre de cycles à 1100°C sont représentées sur les courbes de la Figure VI-13. Ce revêtement présente une excellente résistance à l'oxydation à 1100°C : certains échantillons résistent à plus de 2000 heures. Le revêtement est protégé par une couche couvrante d'oxyde mixte qui limite la diffusion de l'oxygène vers le substrat, composée de chromine Cr_2O_3 , de silice SiO_2 et d'oxyde de titane TiO_2 . Dans ce revêtement les fissures sont moins nombreuses et sont comblées par les oxydes. Toutefois, la pénétration de l'oxygène dans le substrat n'est pas complètement stoppée. En effet, à l'aplomb des fissures les grains sombres et très clairs en forte concentration correspondent

respectivement à la solution solide saturée en oxygène et à l'oxyde de hafnium (Figure VI-14).

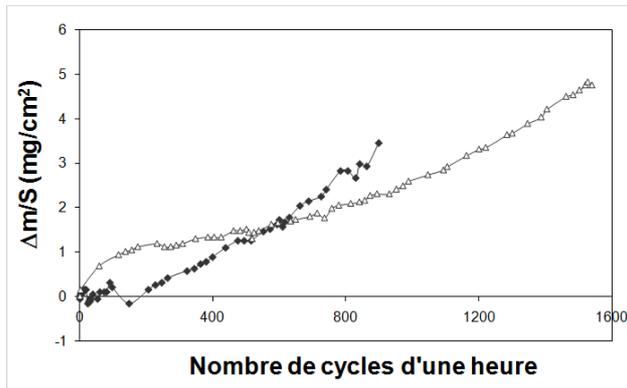


Figure VI-13 : Courbe d'oxydation cyclique à 1100°C pour deux échantillons de l'alliage MASC revêtu par 7/6Ti+B20.

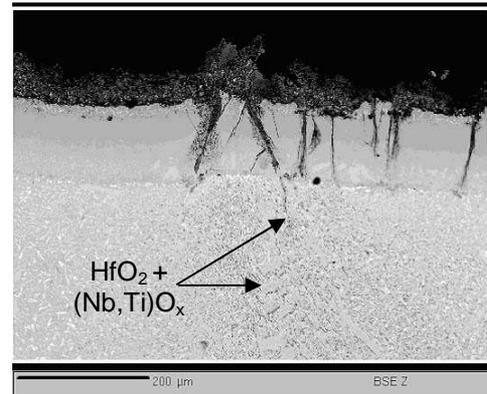


Figure VI-14 : Revêtement 7/6Ti+B20 oxydé 800 cycles à 1100°C.

En revanche à 815°C en conditions cycliques, les performances sont moins bonnes. Au bout d'une vingtaine de cycles (Figure VI-17), les revêtements se fissurent parallèlement à la surface, subissant des dégâts irréversibles (Figure VI-15). A cette température, la vitesse de croissance des oxydes est trop faible pour pouvoir rapidement boucher les fissures formées au cours des cycles thermiques (Figure VI-16). Les oxydes de niobium et de titane du substrat croissent sous le revêtement, induisant des contraintes supplémentaires qui mènent au décollement du dépôt.

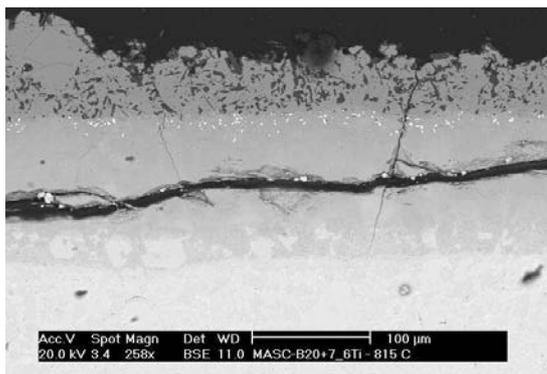


Figure VI-15 : Fissures dans le revêtement 7/6Ti+B20 oxydé à 815°C.

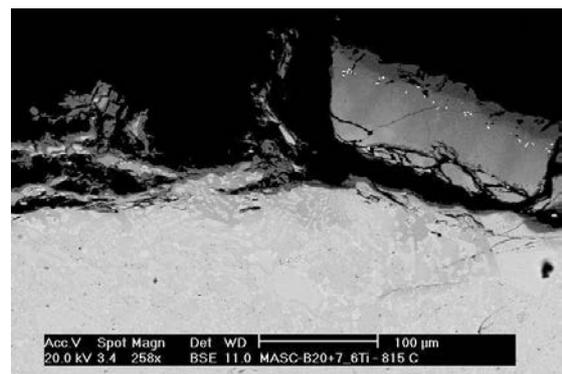


Figure VI-16 : Fissures dans le revêtement 7/6Ti+B20 oxydé à 815°C

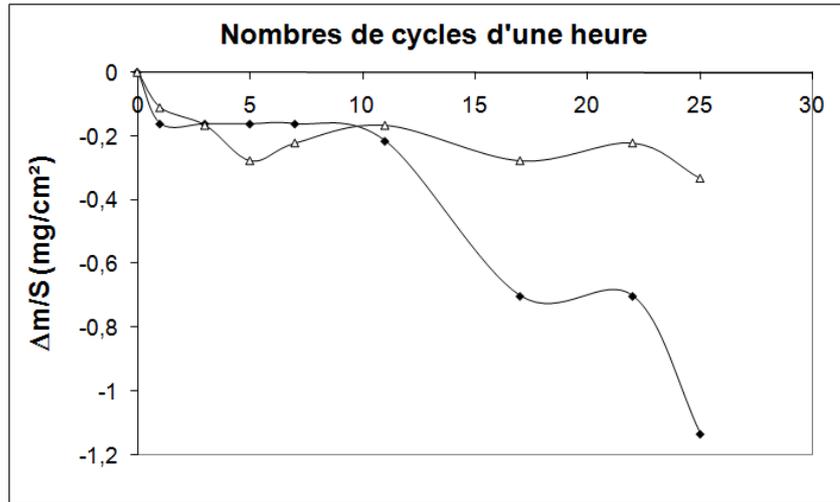


Figure VI-17 : Courbe d'oxydation cyclique à 815°C de deux échantillons de l'alliage MASC revêtu par 7/6Ti+B20.

2.2 Dépôts sur substrats de molybdène

La composition des revêtements les plus répandus pour le molybdène et ses alliages est basée sur la présence majoritaire de MoSi_2 dont on connaît la faible résistance au phénomène de peste. Les optimisations reposent sur l'introduction d'éléments d'alliage tels que l'aluminium [30], le germanium et surtout le bore [31,32]. Les développements liés à ce dernier ont conduit à la mise au point du revêtement SIBOR[®] par Plansee AG. Ses performances en conditions d'oxydation ont été caractérisées au cours du programme ULTMAT et s'avèrent être assez exceptionnelles puisqu'il protège de la peste sur des durées aussi longues que 600 heures (*les résultats liés à ce travail sont portés en Annexe 2 – rapport interne ULTMAT*). Parallèlement à la caractérisation du dépôt SIBOR[®], des essais de nouvelles formulations ont été tentés. Dans un premier temps, la transposition directe des conditions de cémentation des alliages de niobium par B20 a été réalisée.

2.2.1 Caractéristiques microstructurales après élaboration

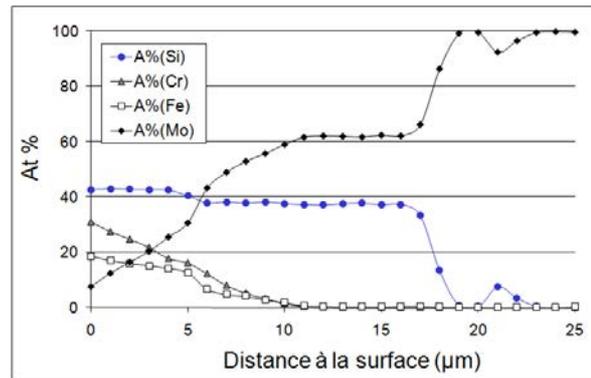
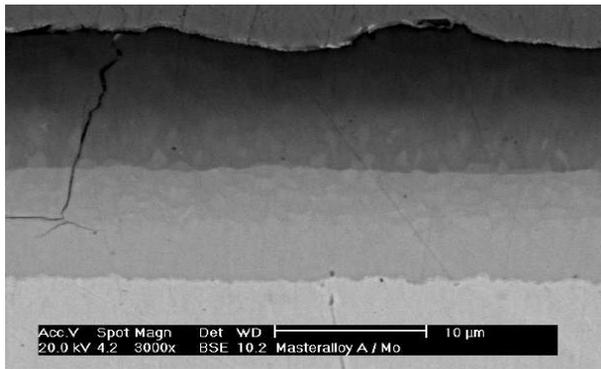
a) Molybdène pur et alliage TZM³

Les caractéristiques microstructurales des dépôts obtenus sur les deux substrats sont données par la Figure VI-18. Leur composition est stabilisée par un recuit à 1400°C après leur élaboration de 24 heures à 1200°C. La composition des siliciures complexes de Mo fait apparaître des similitudes avec celle des siliciures de Nb suggérant des isotopies cristallographiques possibles. C'est notamment le cas de la phase de composition type M_{11}Si_8 ⁴. En revanche on peut noter l'absence du siliciure M_6Si_5 (isotype de $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ ou V_6Si_5) qui semble ne pas exister dans les systèmes ternaires et quaternaires à base de Mo [33].

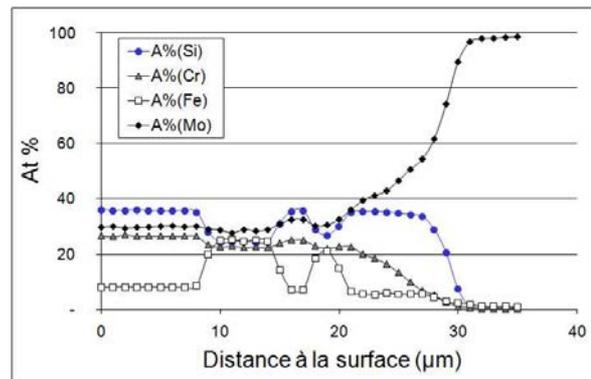
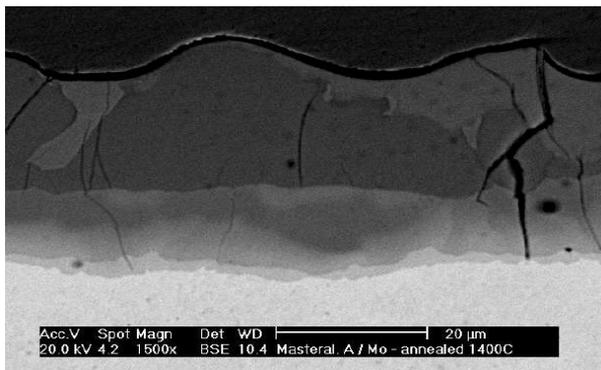
Ils se caractérisent par la présence de nombreuses fissures largement ouvertes qui atteignent le substrat. Les différences importantes de dureté (Figure VI-19) qui doivent être associées à une forte différence de coefficient de dilatation entre Mo ($\alpha = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et les siliciures constitutifs du revêtement ($\alpha \approx 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, cf chapitre 4) sont à l'origine de cette fissuration. Evidemment, les tests d'oxydation se sont révélés catastrophiques dès la première heure de traitement.

³ Composition nominale de TZM : **Mo**-0,5%Ti-0,08%Zr-0,02C (%poids).

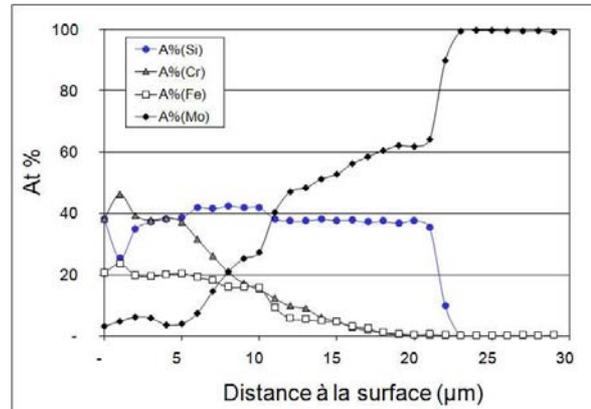
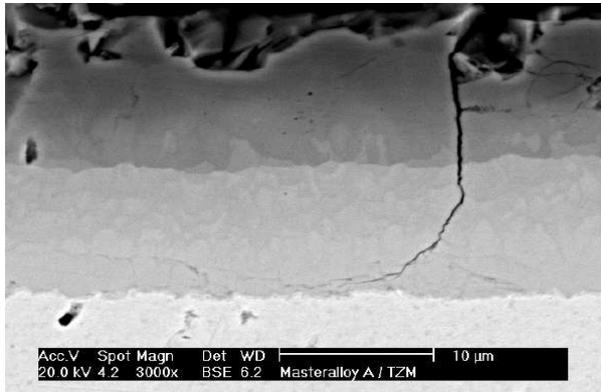
⁴ Son étude structurale sur poudre et monocristal est en cours.



(a) Section observée au MEB du revêtement déposé sur Mo, (b) Profil de concentrations des éléments le long du revêtement.



(c) Section observée au MEB du revêtement déposé sur Mo après traitement thermique à 1400°C pendant 24 heures, (d) Profil de concentrations des éléments le long du revêtement.



(e) Section observée au MEB du revêtement déposé sur l'alliage TZM, (f) Profil de concentrations des éléments le long du revêtement.

Figure VI-18: Microstructure du revêtement B20 déposée sur Mo et TZM.

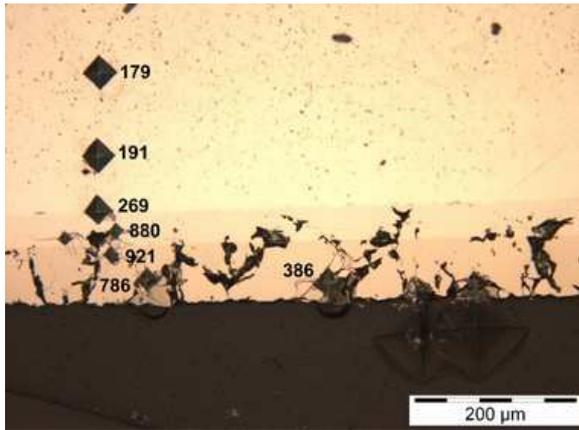


Figure VI-19 : microdureté Vickers mesurée sur du molybdène revêtu par le revêtement B20 (charge = 200g)

b) Mo(Nb)-Si-B

Le revêtement d'environ 120 μm d'épaisseur (Figure VI-20) est composé de plusieurs couches de siliciures complexes de molybdène, fer et chrome. La présence de particules de SiO_2 dans le revêtement indique que sa croissance se fait par diffusion interne. De larges fissures traversent le revêtement.

Pour la partie externe, la séquence des couches est relativement la même que celle relevée sur les substrats TZM : une phase M_5Si_3 superficielle riche en Cr/ M_{11}Si_8 / une phase M_5Si_3 enrichie en Mo. Puis la zone interne M_5Si_3 est divisée en trois parties dont la plus interne est une zone finement polyphasée qui contient la phase T2 riche en B (Tableau VI-6). L'ensemble du revêtement est donc enrichi en bore dont la concentration particulière à l'interface interne permet à la phase T2 de précipiter de façon discontinue dans une matrice de solution solide de Mo. La microstructure composite résultante permet d'éviter la propagation des fissures dans le substrat. En effet, il faut noter que les fissures sont déviées progressivement de l'axe vertical à la sortie de la phase M_{11}Si_8 et qu'elles se propagent horizontalement au niveau de la zone biphasée T2+ Mo_{SS} (Figure VI-20, Figure VI-21).

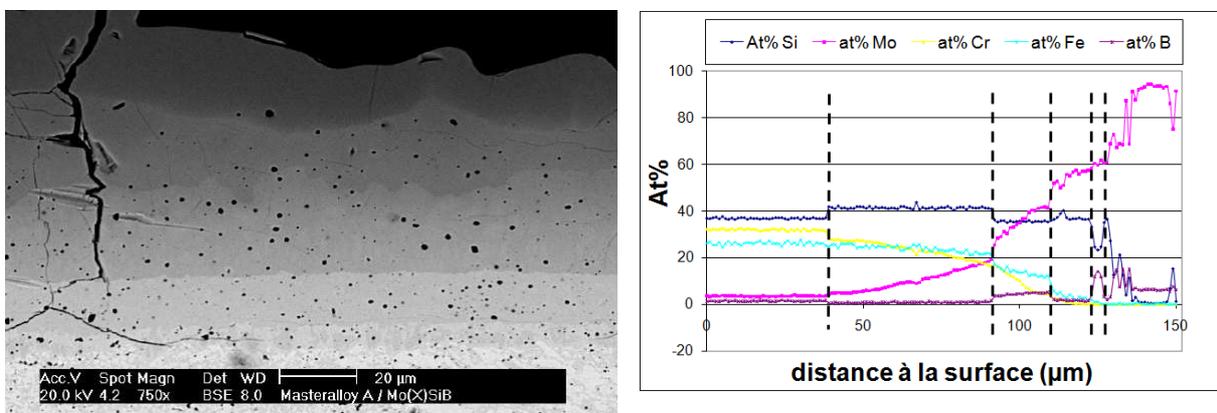


Figure VI-20 : (a) Section MEB du revêtement B20 déposé sur l'alliage MoNbSiB, (b) Profil de concentrations élémentaires le long du revêtement.

Composition de la phase	Siliciure type	Tableau VI-6 : Composition des différents siliciures formés par interaction entre B20 et l'alliage Mo(Nb)SiB
$\text{Mo}_{3.38}\text{Nb}_{0.10}\text{Fe}_{25.98}\text{Cr}_{32.28}\text{Si}_{36.99}\text{B}_{1.27}$	M_5Si_3 - superficielle	
$\text{Mo}_{9.37}\text{Nb}_{0.46}\text{Fe}_{25.50}\text{Cr}_{23.21}\text{Si}_{40.59}\text{B}_{0.96}$	M_{11}Si_8	
$\text{Mo}_{36.83}\text{Nb}_{1.36}\text{Fe}_{14.17}\text{Cr}_{7.30}\text{Si}_{35.26}\text{B}_{5.06}$	M_5Si_3	
$\text{Mo}_{57.45}\text{Nb}_{2.39}\text{Fe}_{1.73}\text{Cr}_{0.23}\text{Si}_{36.51}\text{B}_{1.82}$	Mo_5Si_3	
$\text{Mo}_{59.68}\text{Nb}_{2.10}\text{Fe}_{1.09}\text{Cr}_0\text{Si}_{23.14}\text{B}_{14.82}$	$\text{Mo}_5(\text{Si},\text{B})_3$ -T2 interne	

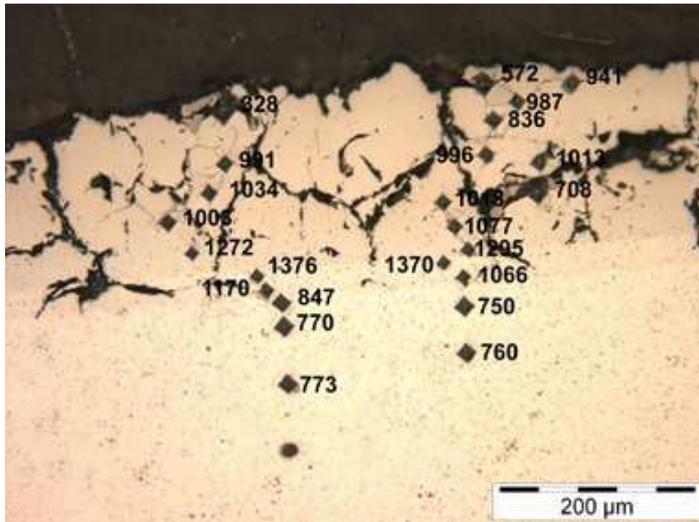


Figure VI-21 : microdureté Vickers mesurée sur du MoNbSiB revêtu par le revêtement B20 (charge = 200g)

Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C)

Les variations de masse en fonction du nombre de cycles à 1100°C sont représentées sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** On remarque là encore une excellente résistance des échantillons à 1100°C pendant 1000 heures et plus. Une couche d'oxyde mixte composée de chromine et de silice se forme dans les fissures et les colmate lors des premiers stades du test d'oxydation. Cela se manifeste par une importante prise de masse pendant les 200 premières heures de traitement. Par la suite, les échantillons sont protégés par une couche compacte de silice enrichie en bore se formant à l'interface entre le revêtement et le substrat (couche sombre sur la Figure VI-23).

Comme dans le cas de l'alliage de niobium composite, la résistance à l'oxydation du matériau est beaucoup moins concluante à 815°C. Pour les mêmes raisons, les fissures existantes ne se colmatent pas suffisamment vite pour pouvoir protéger le substrat (Figure VI-24). Cela se manifeste par une rapide perte de masse due à la volatilisation de l'oxyde de molybdène MoO_3 (Figure VI-25).

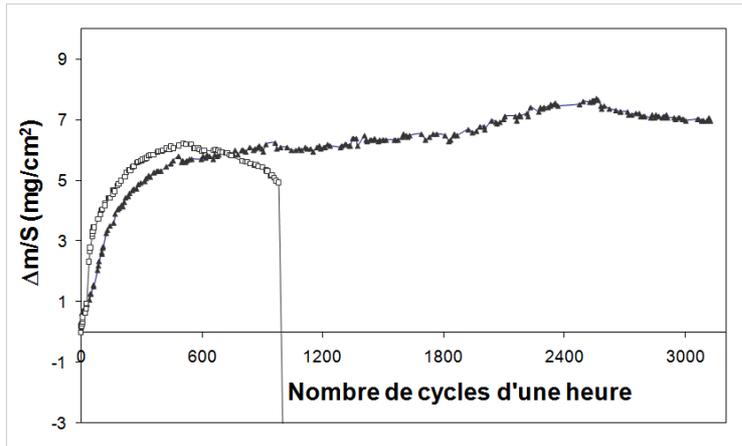


Figure VI-22 : Courbe d'oxydation cyclique à 1100°C de deux échantillons de l'alliage Mo(Nb)SiB revêtu par B20.

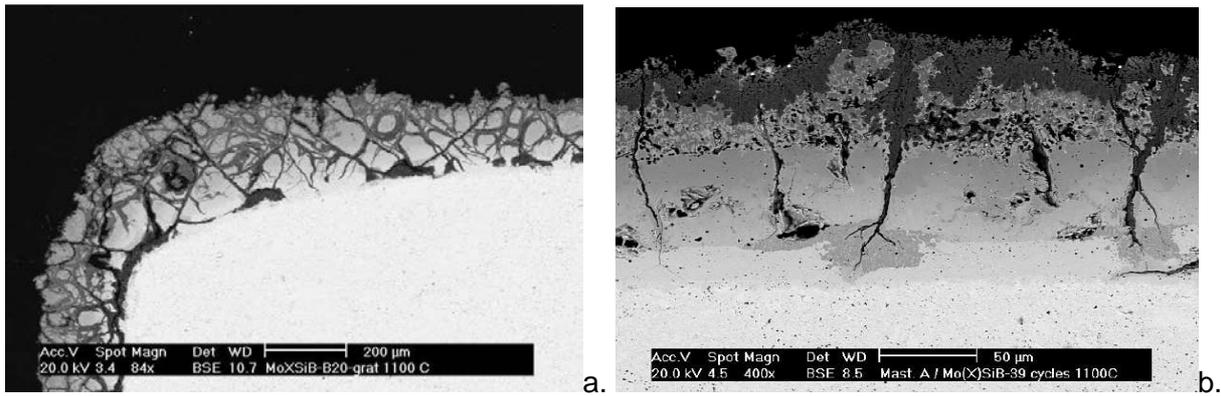
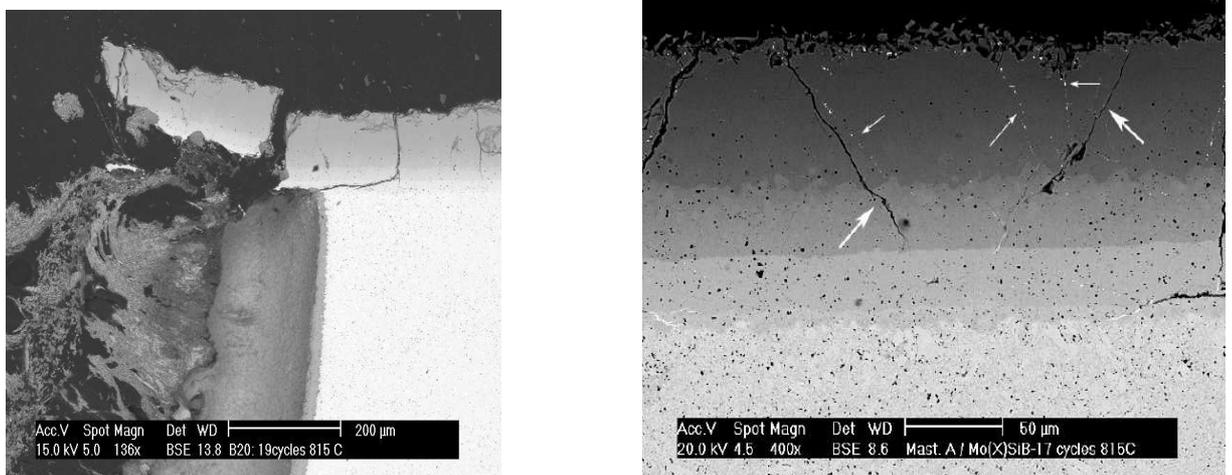


Figure VI-23 : Revêtement B20 oxydé (a) 800 et (b) 39 cycles à 1100°C. L'oxyde à la base des fissures est de la silice enrichie en bore. Les fissures ne se propagent pas dans l'alliage de Mo.



a.

b.

Figure VI-24 : (a) Oxydation catastrophique à 815°C liée à la présence d'une fissure non colmatée par les oxydes ; (b) vue des fissures après 17 cycles à 815°C.

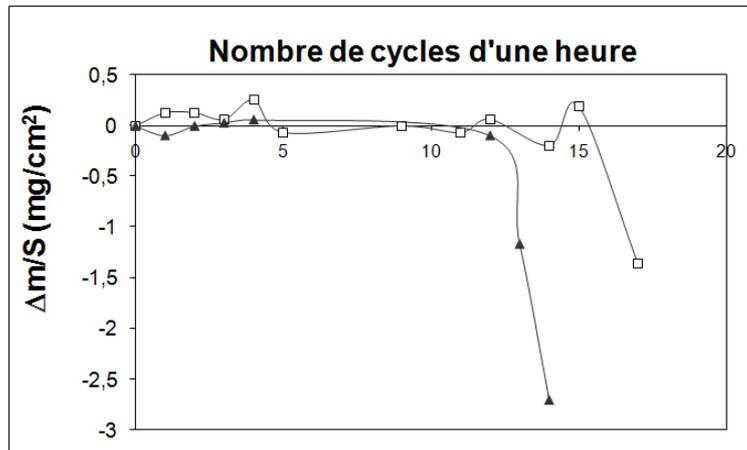


Figure VI-25 : Courbe d'oxydation cyclique à 815°C de deux échantillons de l'alliage base Mo(Nb)SiB revêtu par B20.

3 Optimisation des revêtements

Afin de remédier à la faible résistance à l'oxydation à 815°C des revêtements de première génération sur alliages base Nb et Mo, l'introduction de germanium et de bore a été envisagée. Les performances exceptionnelles du revêtement SIBOR® confortent cette idée (cf annexe 2). **En effet, tout en ayant une composition simplifiée car constituée majoritairement de MoSi₂ substitué par du bore, ce revêtement ne peste pas aux températures intermédiaires.** L'action bénéfique du germanium et du bore sur les performances des siliciures placés en atmosphères oxydantes est due à l'augmentation de la fluidité de la silice qu'ils occasionnent quand ils s'y dissolvent. Cette action a particulièrement été mise en évidence au cours des développements de la famille d'alliages Mo-Si-B [34] ainsi que des revêtements de siliciures pour alliages réfractaires [31,32,35]. L'augmentation de la fluidité de la silice confère des propriétés d'auto-réparation à cet oxyde.

3.1 Modification des alliages donneurs

Dans un premier temps, les alliages donneurs ont été modifiés et les chlorures ont été conservés en tant qu'activateur.

3.1.1 Introduction de germanium

Deux alliages donneurs de germanium ont été envisagés. Leur composition s'appuie sur celle de l'alliage B20 dans lequel le silicium a été substitué partiellement par Ge à raison de 5 et 10% massique, respectivement (Figure VI-26).

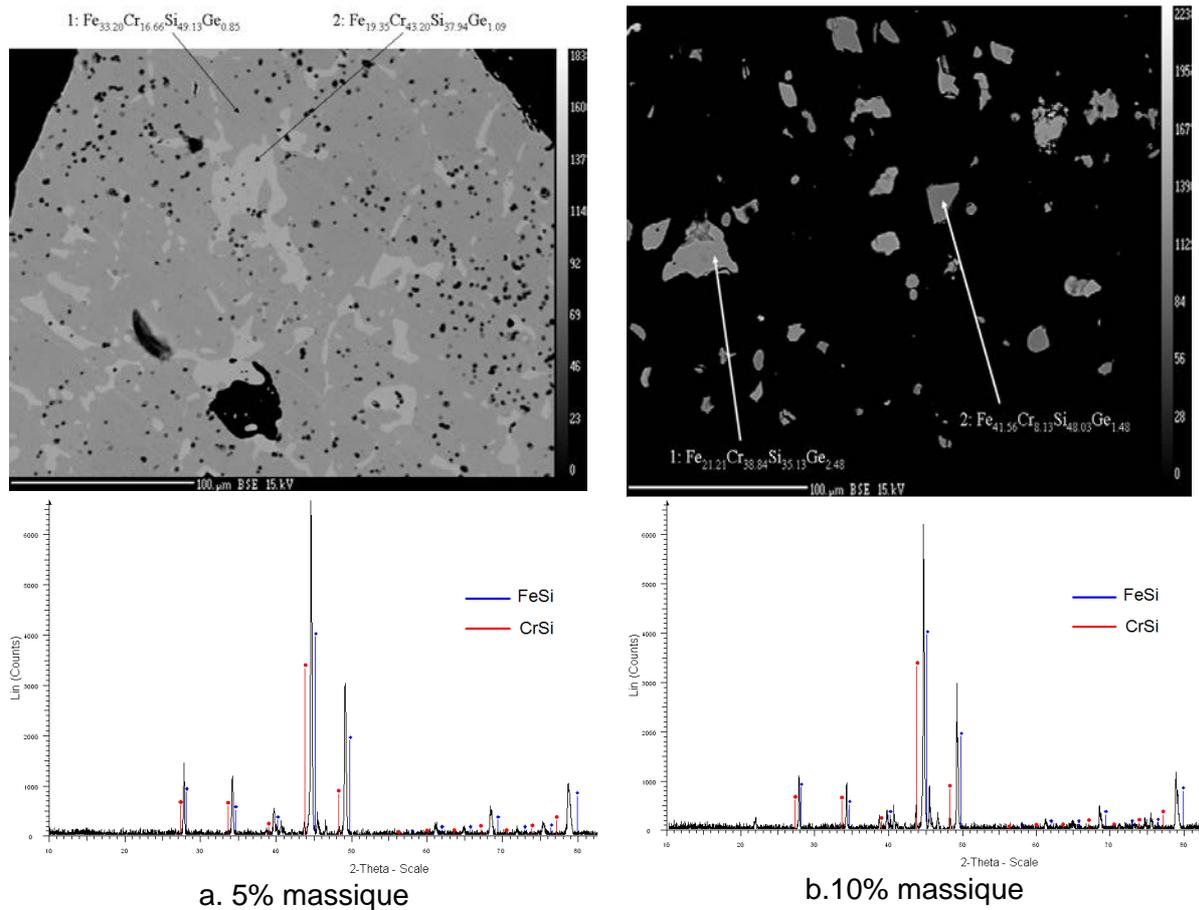


Figure VI-26 : Résultat de la synthèse du ciment; les spectres de rayons X confirment que Ge se dissout dans la solution solide $Fe_{1-x}Cr_xSi_{1-y}Ge_y$ de type FeSi.

Les calculs thermodynamiques de détermination de la composition de la phase gazeuse ont été réalisés en considérant les teneurs élémentaires caractéristiques des deux alliages dans la mesure où les bases de données ne sont pas suffisamment renseignées à l'heure actuelle. Les résultats obtenus ne donnent donc que des tendances qui s'avèrent bien vérifiées par les résultats expérimentaux dans le cas du germanium. Ainsi, il est apparu que l'activation par les chlorures devait conduire potentiellement au codépôt de Fe, Cr, Si et Ge et l'expérience l'a confirmé (Figure VI-27).

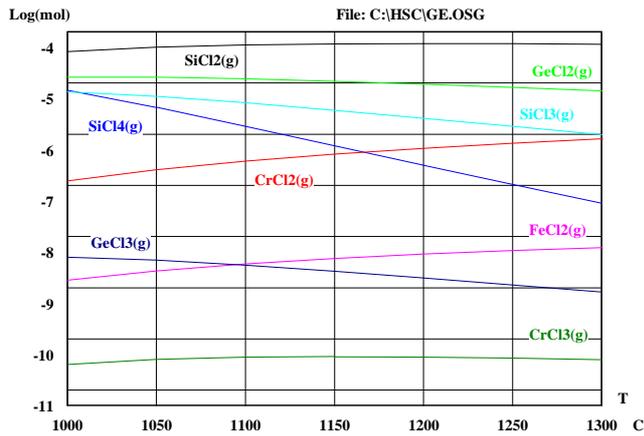
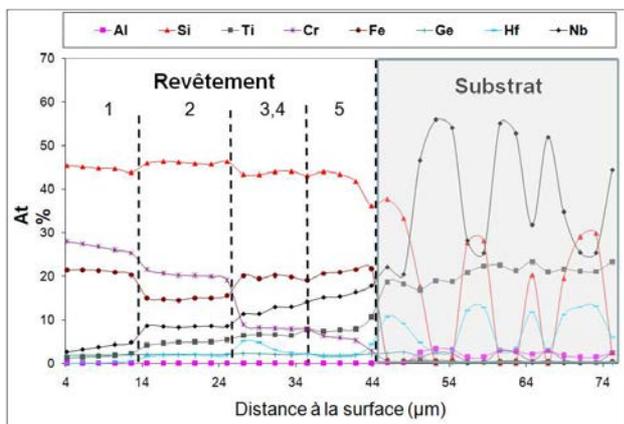


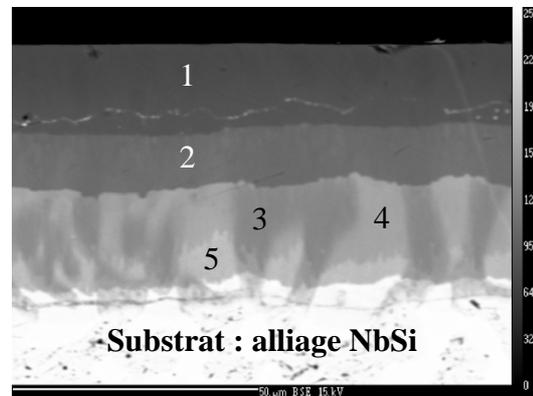
Figure VI-27 : composition de la phase gazeuse imposée par l'alliage B20 contenant 5% massique de Ge.

Les pressions partielles des chlorures de Ge, Si, Fe et Cr sont dans un rapport de 100 au maximum : le codépôt est envisageable.

Les caractéristiques typiques d'un de ces revêtements sont données Figure VI-28.



a. Profil de concentrations élémentaires.



b. Vue en section du revêtement.

Compositions moyennes des phases	remarque
1: Nb _{3,6} Ti _{1,5} Hf _{0,1} Fe _{22,5} Cr _{27,0} Si _{43,8} Ge _{1,5}	
2: Nb _{9,2} Ti _{4,7} Hf _{1,36} Fe _{16,8} Cr _{22,3} Si _{42,6} Ge _{1,7}	
3: Nb _{15,7} Ti _{6,1} Hf _{1,4} Fe _{22,4} Cr _{8,5} Si _{41,3} Ge _{1,5}	sombre
4: Nb _{12,2} Ti _{8,2} Hf _{4,5} Fe _{21,7} Cr _{9,2} Si _{39,3} Ge _{2,0}	claire
5: Nb _{13,8} Ti _{10,5} Hf _{5,7} Fe _{23,5} Cr _{3,4} Si _{36,8} Ge _{2,4}	

c. Composition moyenne des phases du dépôt.

Figure VI-28 : revêtement de siliciure de type B20 dopé au germanium et déposé sur l'alliage composite MASC.

Les revêtements obtenus sont trop fissurés pour pouvoir résister aux tests sévères d'oxydation cyclique à 815°C. En effet, en condition isotherme à 1100°C qui est peu drastique, leur résistance s'est avérée insuffisante, comme le montre la Figure VI-29.

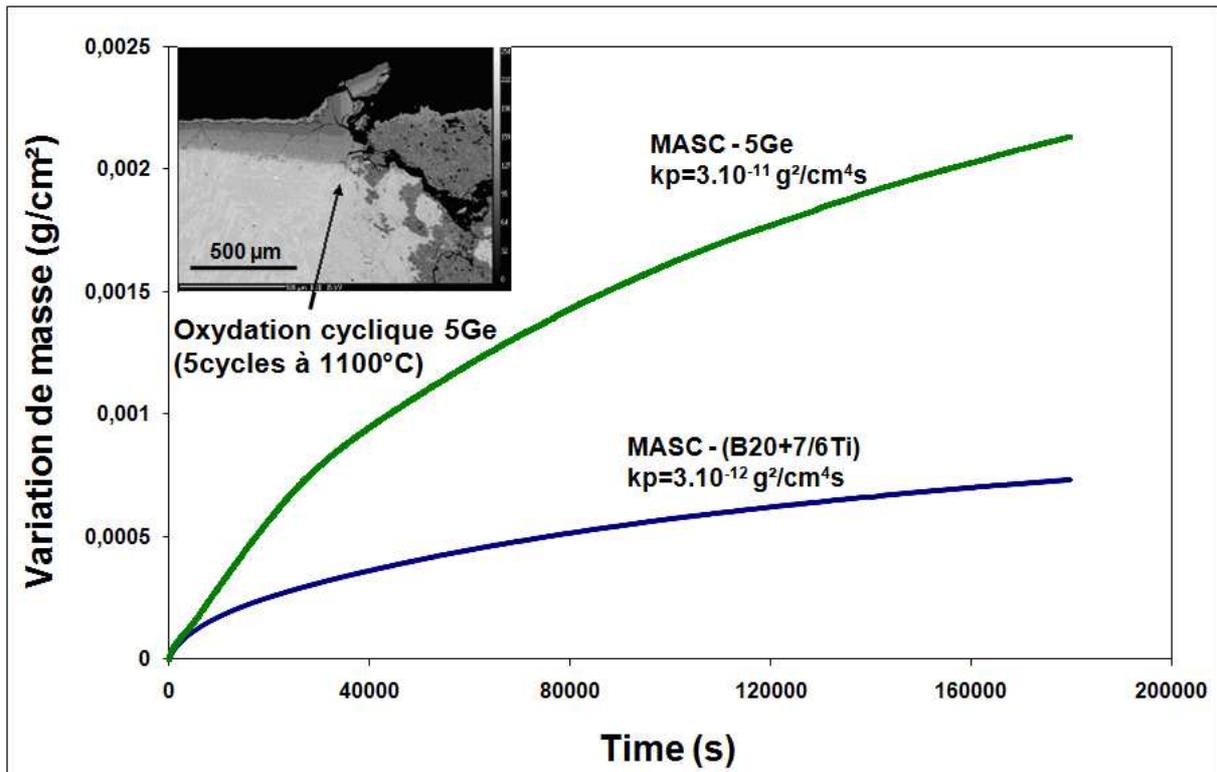
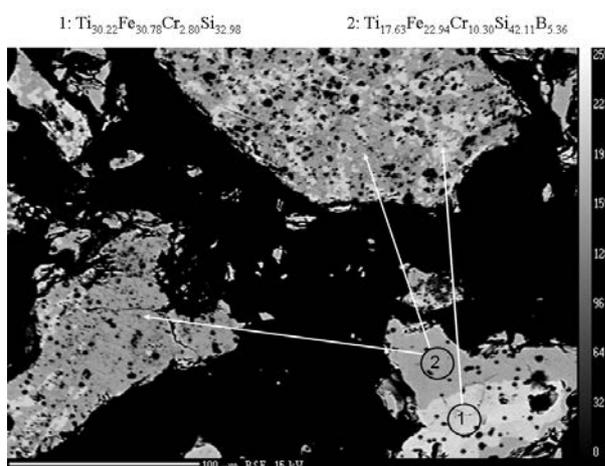


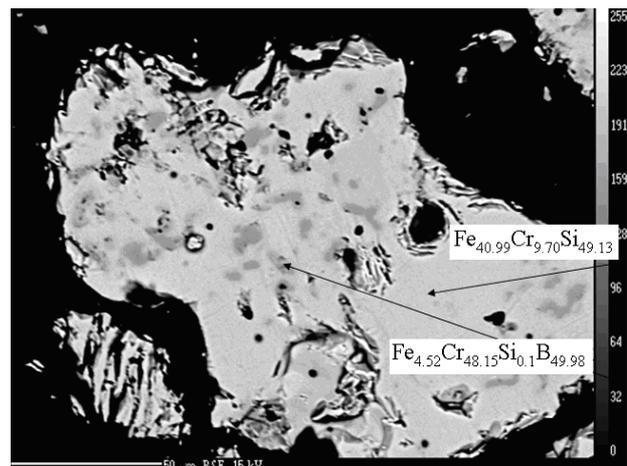
Figure VI-29 : Oxydation isotherme à 1100°C d'alliages composites de Nb protégés par un revêtement de type (B20+7/6Ti) et de son homologue substitué par 5% massiques de Ge.

3.1.2 Introduction de Bore

Quatre alliages donneurs de bore ont été envisagés. Leur composition s'appuie sur celle des deux alliages donneurs étudiés précédemment dans le cas de la protection des alliages composites de Nb, à savoir : (7/6Ti+B20) et B20 dans lesquels le silicium a été substitué partiellement par le bore à raison de 10 et 20% massique, respectivement (Figure VI-30).

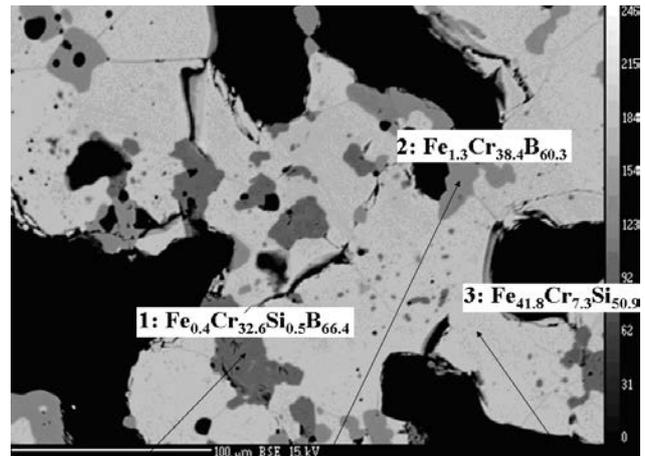


(7/6Ti+B20)-10%B



B20-10%B

Figure VI-30: microstructure des alliages donneurs dopés au bore.



B20-20%B

Les calculs thermodynamiques ont été réalisés comme dans le cas du germanium en utilisant les teneurs élémentaires faute de données thermodynamiques sur les alliages mis en oeuvre réellement.

Dans le cas des alliages donneurs dérivant de (7/6Ti+B20) :

- avec 10% de bore, les calculs montrent que les pressions de vapeur des chlorures métalliques (Ti, Fe et Cr) sont très supérieures à celles du chlorure de bore le plus représenté. En effet, les rapports MCl_x/BCl_y (avec $M=Ti, Si, Fe, Cr$) sont de l'ordre de 1000 à 10000 (Figure VI-31a), laissant supposer que le codépôt est impossible, ou tout du moins très difficile à obtenir. Parallèlement, on peut signaler que les rapports $TiCl_4/SiCl_2$ et $TiCl_3/SiCl_2$ sont supérieurs à 1. Au final, l'expérience montre qu'effectivement le codépôt des métaux est possible et que celui du bore très difficile : de faibles teneurs en B sont mesurées (

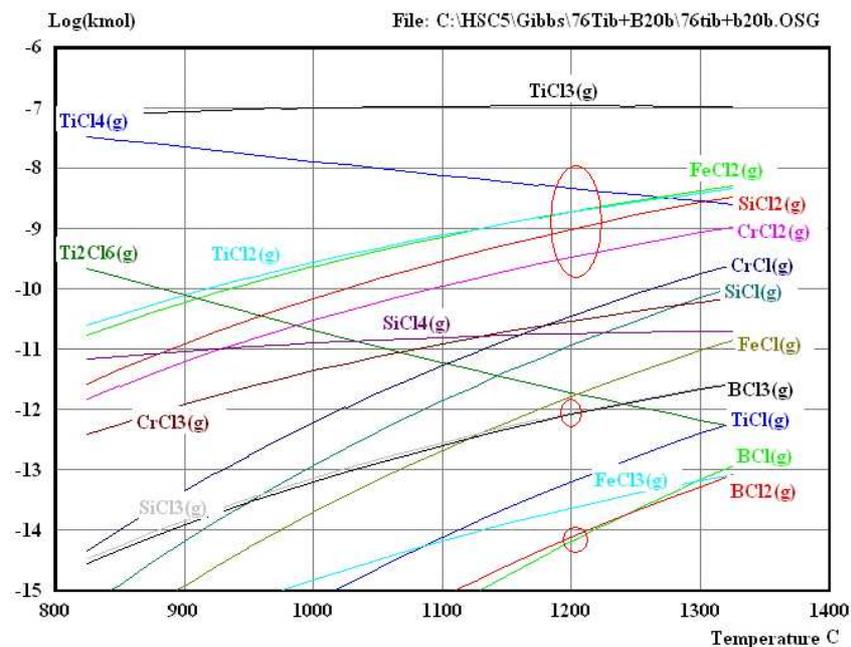
-
-

- Figure VI-32 a,b,c).
- Avec 20% de bore, les calculs montrent cette fois que la phase vapeur s'enrichit en bore, que les rapports MCl_x/BCl_y (avec $M=Ti, Si, Fe, Cr$) diminuent et que $TiCl_3/SiCl_2$ et $TiCl_4/SiCl_2$ s'inversent par rapport au cas précédent, augmentant ainsi de façon relative la teneur en Si du gaz (Figure VI-31b). Les revêtements qui résultent de l'emploi de cet alliage donneur sont effectivement enrichis en Si et Ti mais ne contiennent pas de bore. Celui-ci est probablement piégé dans les borures solides de Fe et de Cr expliquant ainsi l'absence de ces trois éléments dans le revêtement (

-
-

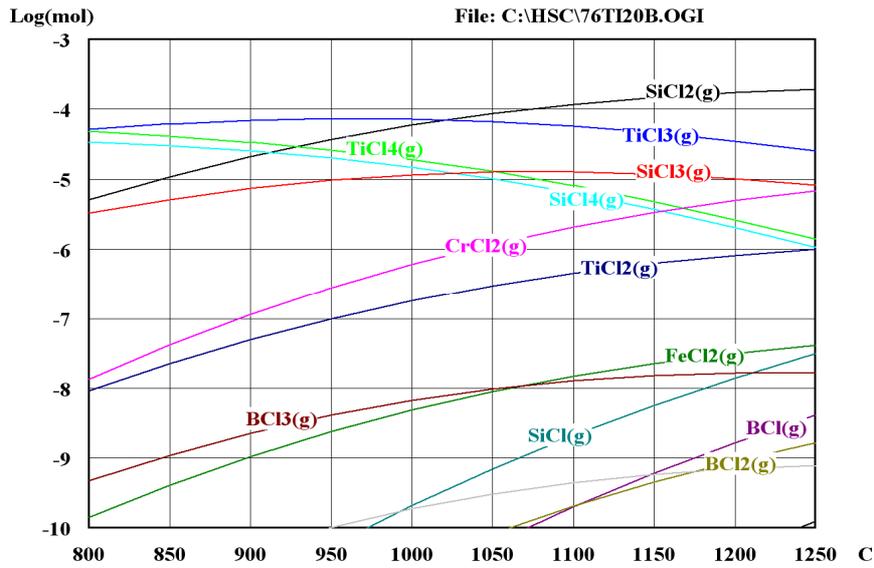
- Figure VI-32d). Cette situation montre la limite des calculs thermodynamiques quand ils sont effectués avec des données non représentatives des activités élémentaires réelles.

Dans le cas des alliages donneurs dérivant de B20, l'absence de titane dans l'alliage donneur devrait être préjudiciable à l'opération de dépôt. En effet, dans la mesure où les chlorures de titane sont stabilisés, ils devraient conduire à un transport de Ti depuis l'alliage vers le ciment. Une fois encore, l'absence de données thermodynamiques représentatives du système empêche tout calcul prédictif et contraint à ce stade de réaliser des manipulations exploratoires. Leurs résultats montrent en fait que l'utilisation de l'alliage donneur à 10% de bore conduit à un codépôt de Si, Fe, Cr et B, ce dernier étant peu représenté, et en revanche que l'utilisation de l'alliage à 20% conduit à un revêtement poreux constitué de $(\text{Nb},\text{Ti})\text{Si}_2$ et de $(\text{Nb},\text{Ti})\text{B}_2$.



(a)

Figure VI-31 : composition de la phase gazeuse obtenue à partir d'un alliage donneur (7/6Ti+B20) dopé (a) 10%



massique de bore et (b) 20% massique de bore ; les pressions partielles des chlorures de bore sont très faibles par rapport à celles des autres éléments. Celles de $TiCl_x$ et $SiCl_y$ s'inversent en passant d'un cas à l'autre.

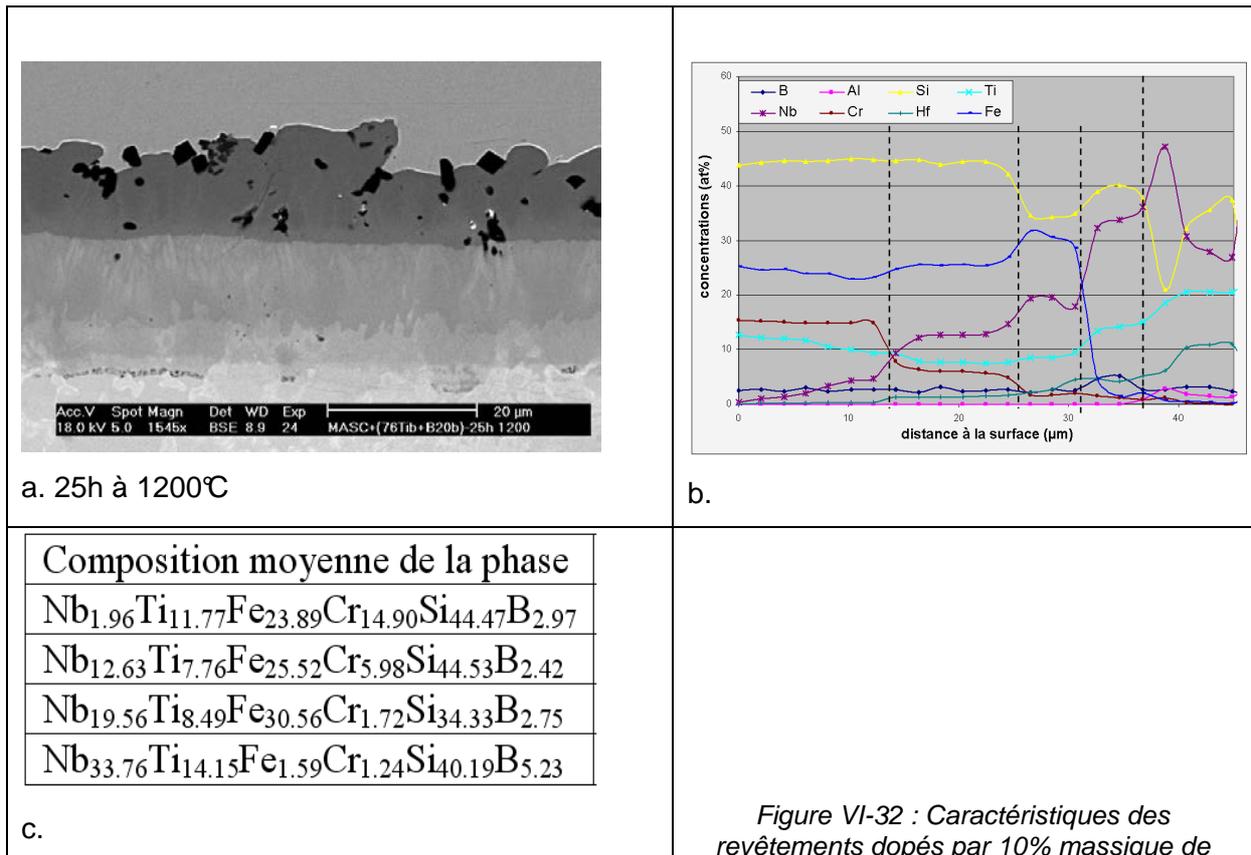
(b)

a) Caractéristiques microstructurales après élaboration

Les microstructures et la composition des revêtements obtenus sont présentées à la

Figure VI-32 et à la

Figure VI-33. Les microduretés mesurées sur le revêtement (7/6Ti+B20)-10%B sont reportées à la Figure VI-34 et sont caractéristiques de cette famille de matériaux.



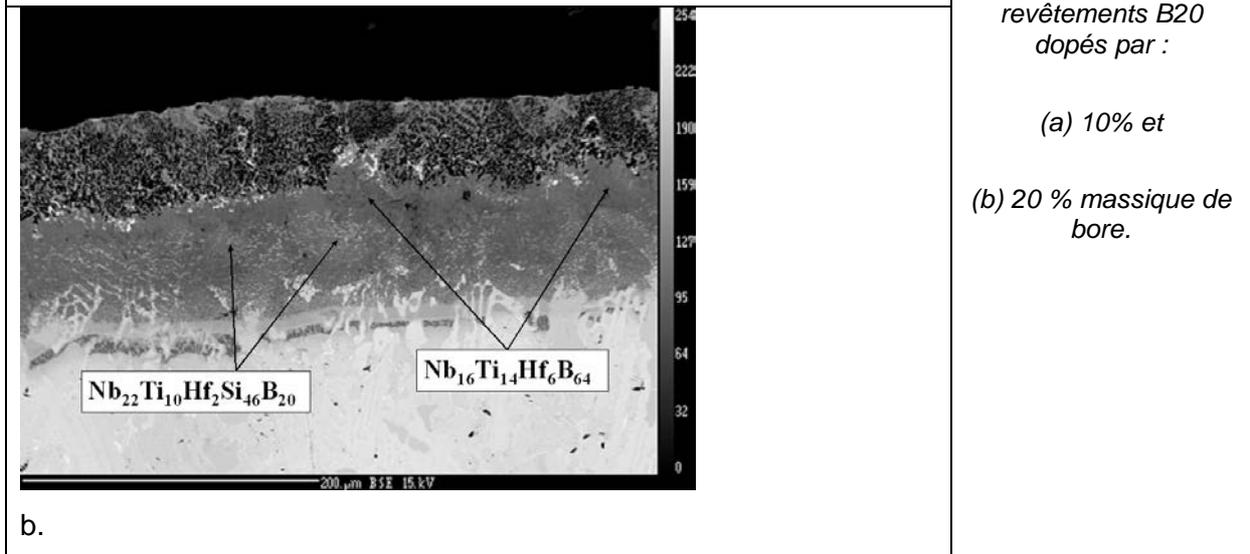
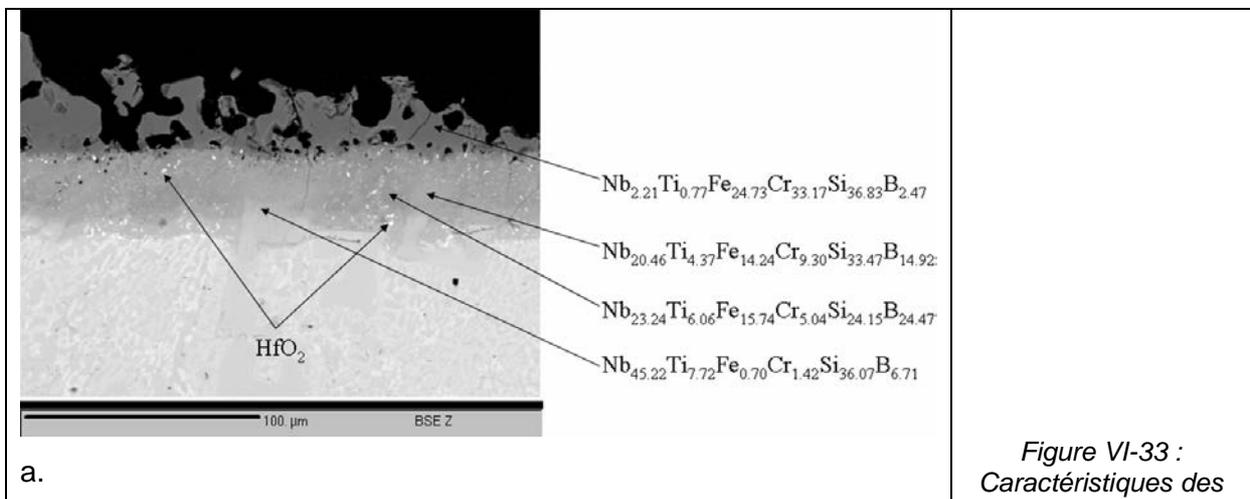
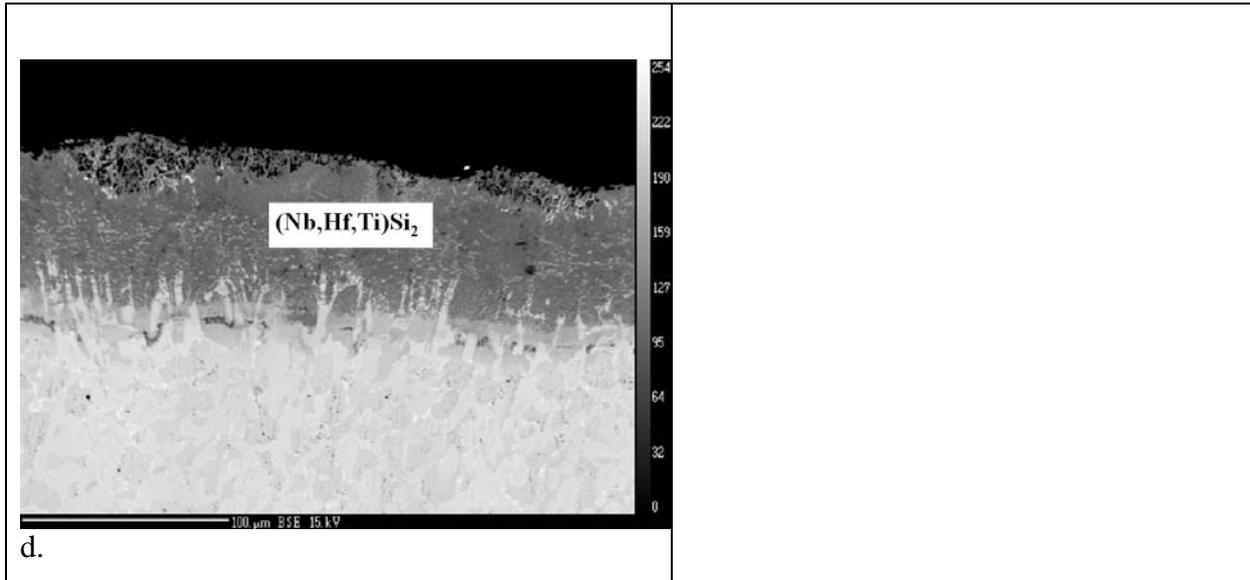


Figure VI-33 :
Caractéristiques des
revêtements B20
dopés par :

(a) 10% et

(b) 20 % massique de
bore.

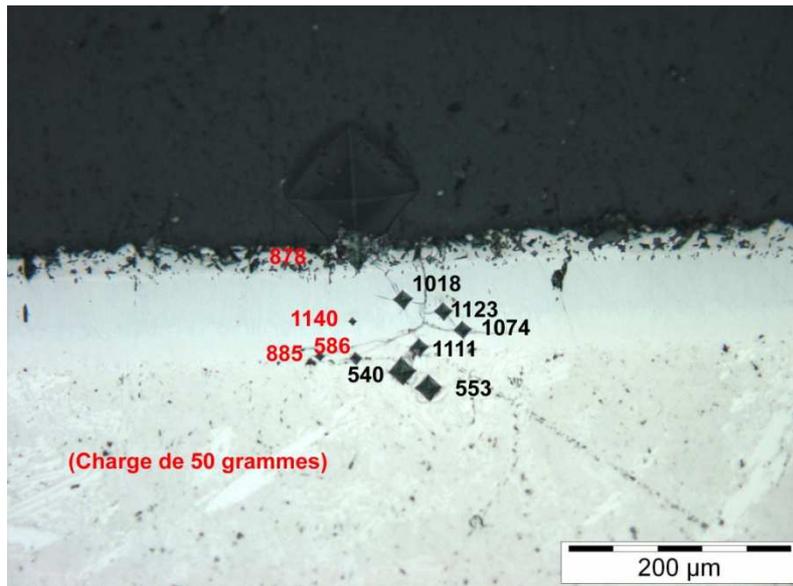


Figure VI-34 : microdureté Vickers mesurée sur un alliage composite de Nb revêtu par le revêtement 7/6Ti+B20 dopé par 10% bore.

(charge = 200g sauf mention explicite sur photo).

b) Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C)

L'introduction de bore en faible quantité permet d'améliorer notablement les performances des alliages de niobium en oxydation isotherme (Figure VI-35) mais surtout cycliques à 815°C : on note une amélioration d'un facteur 5 de la longévité. Cependant, au-delà de 100 cycles, une ou des fissures atteignent le substrat, généralement initiées aux coins des plaquettes, et la dégradation du matériau devient catastrophique et irréversible. Les revêtements obtenus à partir des alliages donneurs contenant 20% de bore s'avèrent plus résistants à l'oxydation mais leur porosité reste limitante (Figure VI-36). A ce stade, les performances des revêtements déposés sur les alliages composites de Nb ne peuvent être améliorés qu'en augmentant la teneur en bore tout en évitant la formation de chlorures de Ti volatiles.

Dans le cas des alliages de Mo, le dopage par seulement 10% de bore suffit pour atteindre les propriétés optimales des matériaux revêtus par les siliciures complexes : ils résistent à plus de 500 cycles sans défaillance (Figure VI-37).

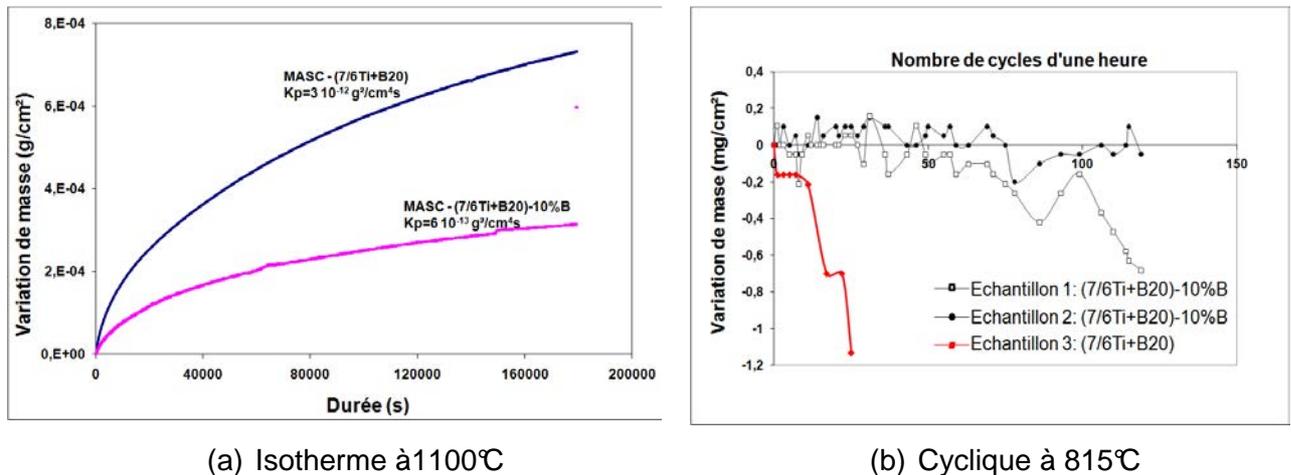


Figure VI-35 : Oxydation en conditions (a) isothermes et (b) cycliques d'alliages composites de Nb revêtus. Les revêtements contenant 10% de bore sont plus résistants dans les deux cas.

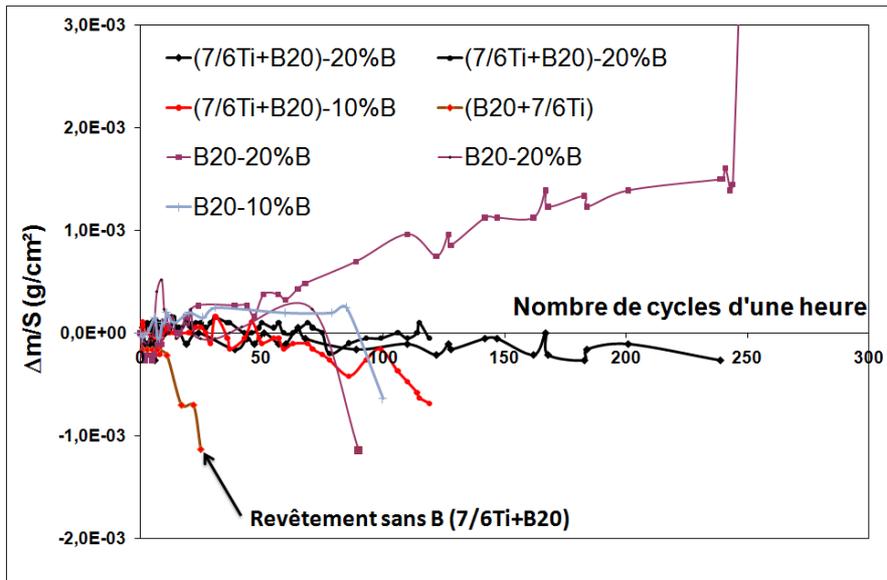


Figure VI-36 : Oxydation en conditions cycliques à 815°C d'alliages composites de Nb revêtus à partir des alliages donneurs dopés avec 20% massique de bore.

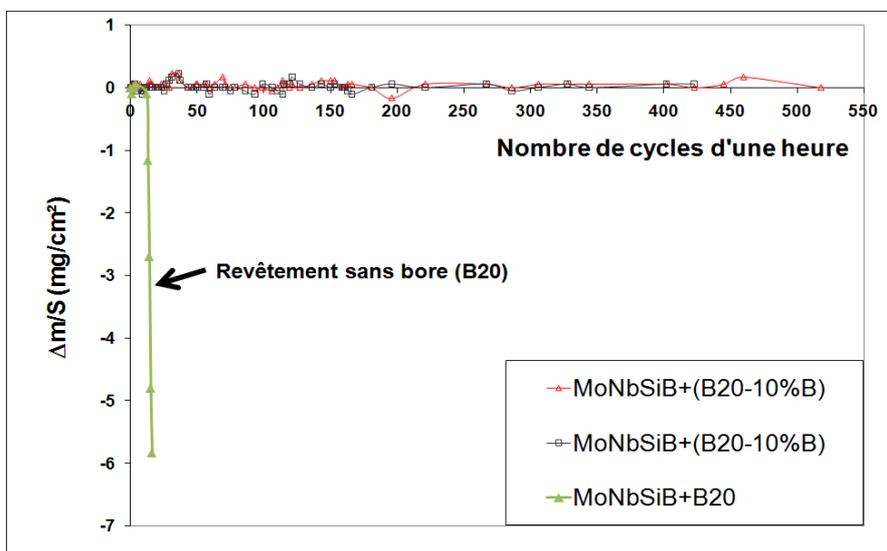


Figure VI-37 : oxydation en condition cyclique d'alliages composites de Mo revêtus à partir d'un alliage donneur contenant 10% de bore. Les revêtements contenant du bore sont plus résistants.

3.2 Augmentation de la teneur en bore de la phase gazeuse : activation par les fluorures

Comme cela a été introduit dans la première partie de ce chapitre, la dernière possibilité d'augmenter la teneur en bore de la phase gazeuse est d'avoir recours à l'halogénure le plus électronégatif, le fluorure, avec le risque de stabiliser les gaz au point de ne plus pouvoir déposer les éléments actifs sur le substrat à protéger. Ce choix est d'autant plus justifié qu'un calcul préliminaire montre que les fluorures de titane générés par 1 gramme de Ti (masse surestimée par rapport à celle du titane contenu dans un échantillon), 1 gramme de B et 1 gramme de silicium sont largement négligeables devant ceux de bore et silicium ($TiF_x/SiF_y \ll 10^{-5}$).

3.2.1 Aspect thermodynamique

Dans la mesure où les revêtements constitués de $(\text{Nb,Ti})(\text{Si,B})_2$ ont des résistances à l'oxydation particulièrement intéressantes puisqu'ils ne pestent pas, les alliages donneurs utilisés dans la suite du travail d'optimisation ont été simplement des mélanges de silicium et bore purs.

Les essais préliminaires de revêtement ont permis de définir les conditions de dépôt suivantes :

- Activateur : KBF_4
- Trois heures de maintien à 1000°C ,
- Cément dilué avec Al_2O_3 (50 %massique)
- quantités : 17 mg (KBF_4), 2 g (B), 2 g (Si)

a) Composition de la phase gazeuse formée à partir de KBF_4 : équilibre ciment-Gaz

Les résultats des calculs thermodynamiques sont reportés dans le Tableau VI-7 et la Figure VI-38. Il ressort clairement, comparativement aux valeurs calculées à la section 3.1.2.2, que ce ciment est potentiellement très apte à transporter Si et B.

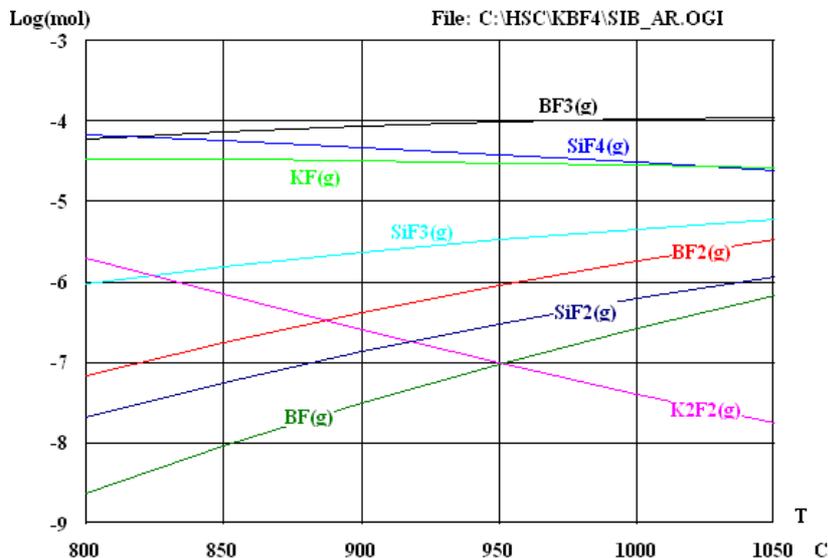


Figure VI-38 : Composition de la phase gazeuse obtenue à partir de l'équilibre $(\text{Si+B})/\text{KBF}_4$.

Cément	SiF ₄	SiF ₃	SiF ₂	BF	<i>Tableau VI-7 : Pressions partielles (atm) de la phase gazeuse issue des équilibres cément-agent activant à 1273K.</i>
Si+B(f)	3,10.10 ⁻⁵	4,50.10 ⁻⁶	6, 20.10 ⁻⁷	2,7.10 ⁻⁷	
Cément	BF ₃	BF ₂	KF	K(g)	
Si+B(f)	1,04.10 ⁻⁴	1,80.10 ⁻⁶	2,79.10 ⁻⁵	8,78.10 ⁻⁵	

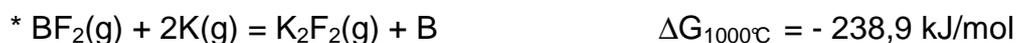
b) Nature des phases solides déposées : équilibre Gaz-substrat de Nb

L'évolution de la composition de la phase gazeuse après qu'elle se soit équilibrée avec le substrat de niobium est donnée par la

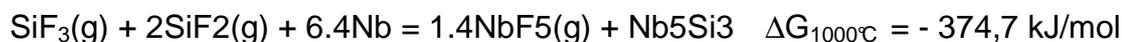
Figure VI-39 et le Tableau VI-8.

Les résultats montrent clairement que les dépôts de siliciure et de borure de niobium sont possibles à partir de cette atmosphère gazeuse. Le codépôt est réalisable et les essais de cémentation le confirment. De plus, on peut signaler qu'une simple siliciuration suivie d'une boruration conduit au même résultat.

L'évolution de la teneur en fluorures de bore, de silicium et de potassium surtout, indique que les réactions de dépôt sont principalement **les réactions de décomposition thermique des fluorures**, suivant :



ou :



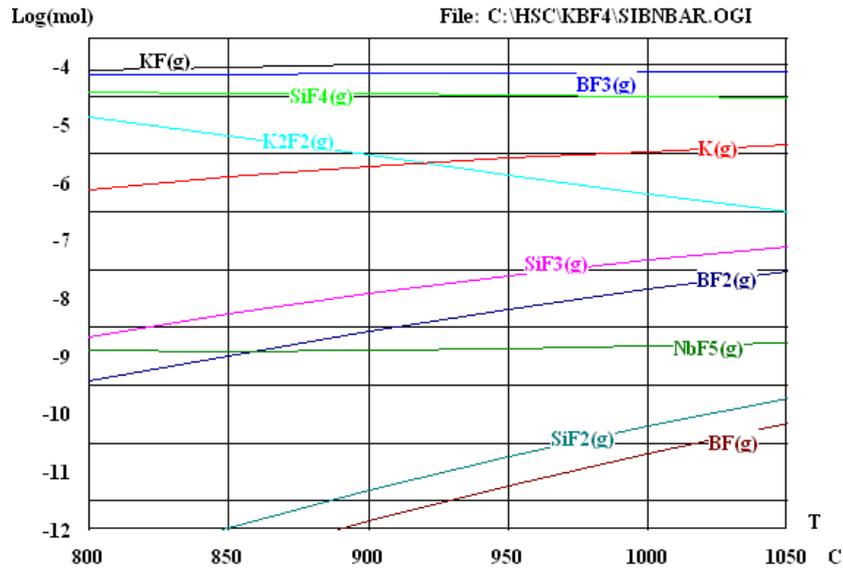


Figure VI-39 : Composition de la phase gazeuse obtenue à partir de l'équilibre gaz-substrat de Nb.

1273K	SiF4	SiF3	SiF2	BF	BF3	BF2
Pression partielle initiale	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$
Pression partielle finale	$3,08 \cdot 10^{-5}$	$4,55 \cdot 10^{-8}$	$6,17 \cdot 10^{-11}$	$2,09 \cdot 10^{-11}$	$8,22 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$

1273K	NbF5	KF	K (g)	K2F2	Nb5Si3	NbB2
Pression partielle initiale	0,00	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$8,78 \cdot 10^{-5}$	0	0,00	0,00
Pression partielle finale	$1,47 \cdot 10^{-9}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^{-6}$	$6,46 \cdot 10^{-7}$	$8,20 \cdot 10^{-5}$	$5,53 \cdot 10^{-4}$

Tableau VI-8 : Compositions de la phase gazeuse et des phases solides formées à partir de l'équilibre gaz-substrat de Nb.

3.2.2 Caractéristiques microstructurales après élaboration

L'aspect du dépôt et sa caractérisation par DRX sont illustrés Figure VI-40.

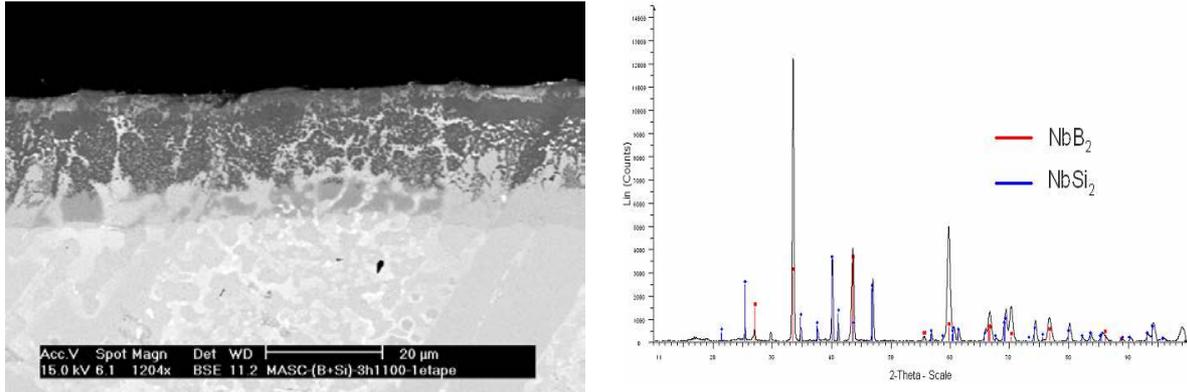


Figure VI-40 : Revêtement de borure et siliciure de Nb et Ti de composition type : $(Nb,Ti)Si_2 + (Nb,Ti)B_2$. L'interface alliage revêtement est constituée de Nb_5Si_3 .

La caractéristique majeure de ce revêtement est de ne présenter que très peu de fissure. Ceci doit être lié sans aucun doute à sa structure où les phases intermétalliques durcissantes sont séparées par une matrice de solution solide ductile. Cette morphologie résulte d'une croissance par diffusion interne des éléments transportés par le gaz. Les mesures de dureté (Figure VI-41) montrent que la zone interfaciale substrat/revêtement est durcie comme dans le cas de l'alliage Mo(Nb)SiB revêtu par B20 et pour lequel le dépôt est adhérent.

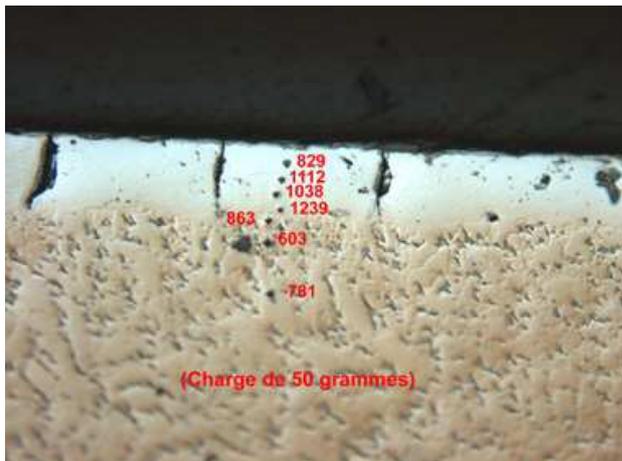
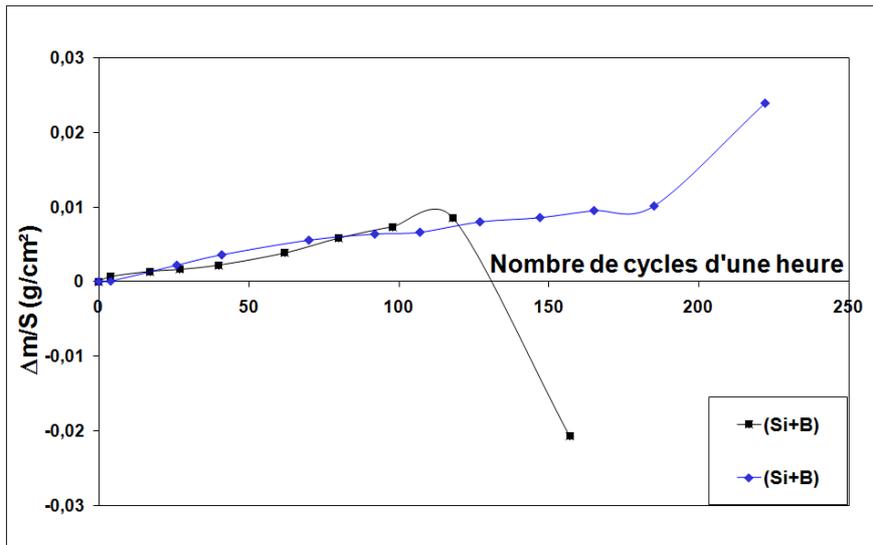


Figure VI-41 : Evolution de la dureté dans le revêtement (B+Si) déposé sur un alliage composite de Nb.

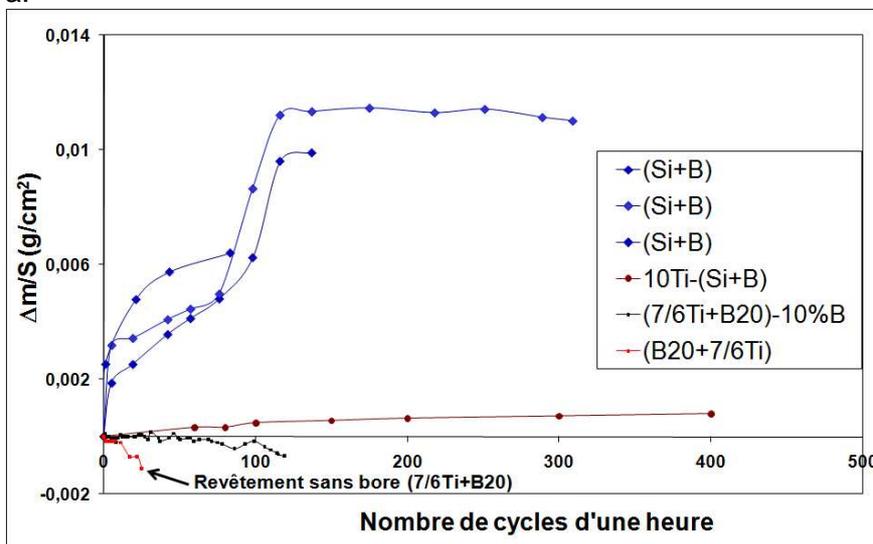
3.2.3 Résistance à l'oxydation du revêtement (tests cycliques à 815°C et 1100°C)

Les améliorations du comportement en oxydation cyclique à 815 et 1100°C sont flagrantes. Comme le montre la Figure VI-42, les tests à 815°C ont atteint un maximum de 500 cycles, soit une amélioration d'un facteur 25 par rapport au revêtement sans bore. De plus, il

convient de signaler que les manipulations périodiques de pesée ont écourté à 300 heures les longévités de deux échantillons sur trois testés. L'oxyde superficiel est un verre borosilicaté très protecteur non détecté par diffraction des rayons X mais observé à l'intérieur des fissures qu'il "cicatrise" dans la couche superficielle du revêtement. Les observations des sections d'échantillons oxydés révèlent l'absence totale de fissure : les contraintes à l'origine de la fissuration des revêtements non optimisés sont accomodées par la structure composite Nbss/(Nb,Ti)(Si,B)₂ (Figure VI-43).

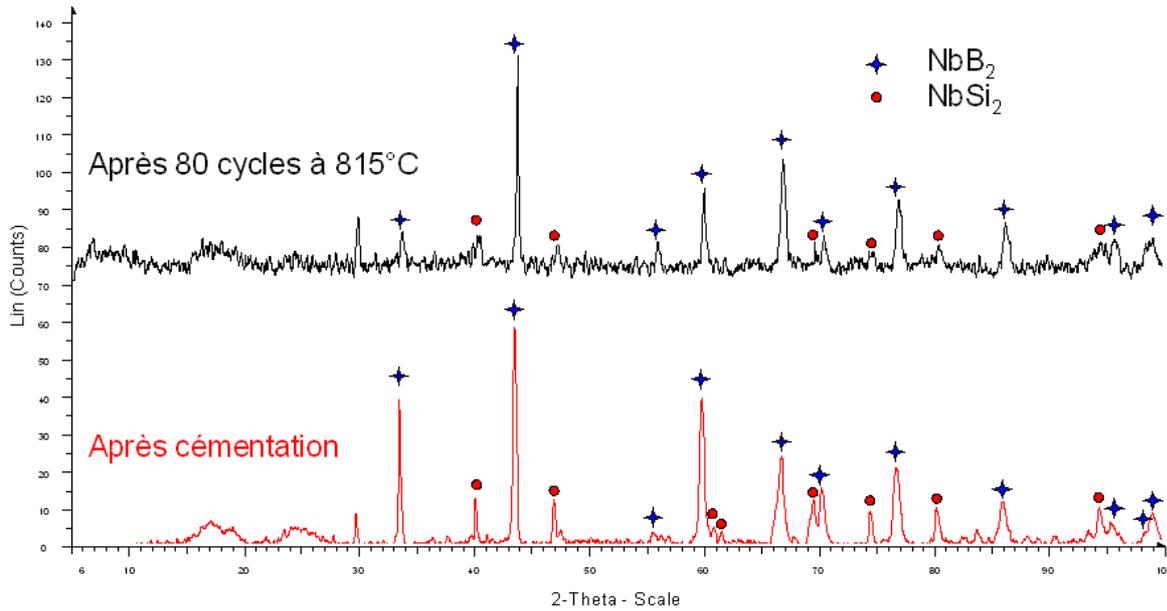


a.

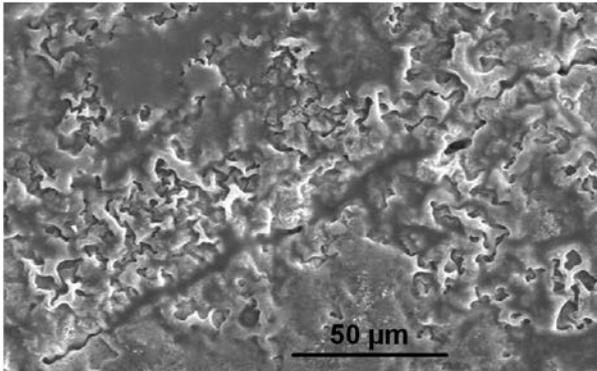


b.

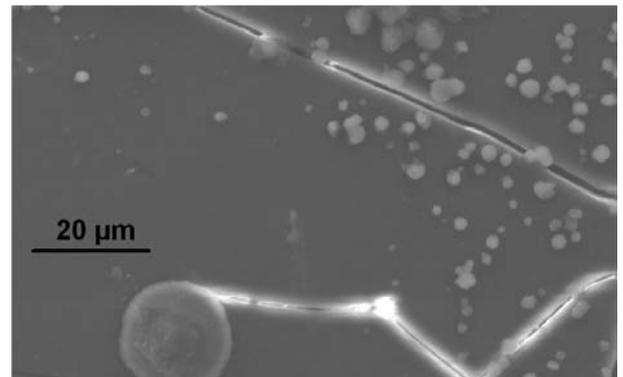
Figure VI-42 : Oxydation cyclique à (a) 1100 et (b) 815°C d'alliages composite de Nb (MASC sauf mention 10Ti) revêtus par (B+Si).



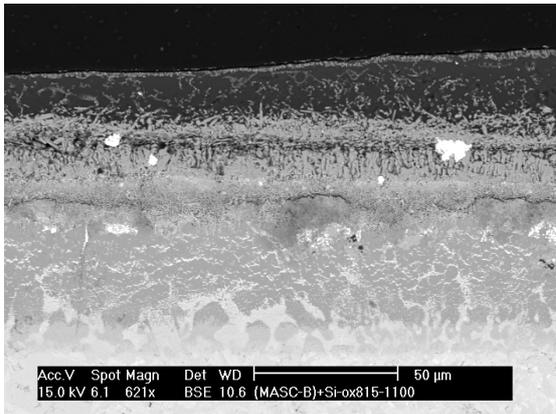
a.



b.



c.



d.

Figure VI-43 : Caractéristiques des échantillons d'alliages Nb composites revêtus par (B+Si)

- a. DRX sur la surface oxydée à 815°C
- b. Oxydes superficiels : couche de verre amorphe boro-silicaté recouvrant Nb_2TiO_7 cristallisé et colmatant les fissures
- c. Oxyde superficiel : couche de verre amorphe boro-silicaté uniquement colmatant les fissures
- d. Section d'un échantillon oxydée à 815°C.

En conclusion, les améliorations sont notables et il reste encore une marge de manoeuvre pour la progression. En effet, on constate qu'à 1100°C les performances sont moins bonnes que celles des siliciures complexes (*pour mémoire, ils résistent à plus de 2000 cycles*). Ceci est dû à la forte concentration de Nb dans les borures superficiels, dont l'oxydation ne produit pas de couche protectrice comme c'est le cas du Cr dans les siliciures complexes. Pour pallier ce problème, on pourrait également envisager d'augmenter l'épaisseur du

revêtement qui en l'état est de 50 à 60 μm de façon à approcher les performances du SIBOR[®] qui est employé avec des épaisseurs de l'ordre de 200 μm (cf annexe 2).

Finalement, pour éviter de trop concentrer le niobium en surface, un procédé à deux étapes a été mis au point. Il consiste en un premier dépôt par cémentation du revêtement optimum à 1100°C, soit 7/6Ti+B2O, suivi d'une cémentation (B+ Si) en utilisant impérativement les fluorures comme activateur. En effet, comme le montre la Figure VI-44, l'activation par les fluorures ne dégrade pas la surface du revêtement résultant de la première étape puisque les halogénures de Ti, Fe et Cr ont des pressions partielles inférieures à celles de Si et B d'au moins 5 ordres de grandeurs quand ils sont considérés avec une activité unitaire. Ceci correspond pourtant au cas de Figure VI-1e plus favorable conduisant à former la phase gazeuse la plus riche en métaux.

La deuxième cémentation a donc pour but de déposer B et Si en forte teneur, préférentiellement à la surface du matériau et des fissures qui se sont formées à l'issue de l'étape d'élaboration du dépôt 7/6Ti+B2O.

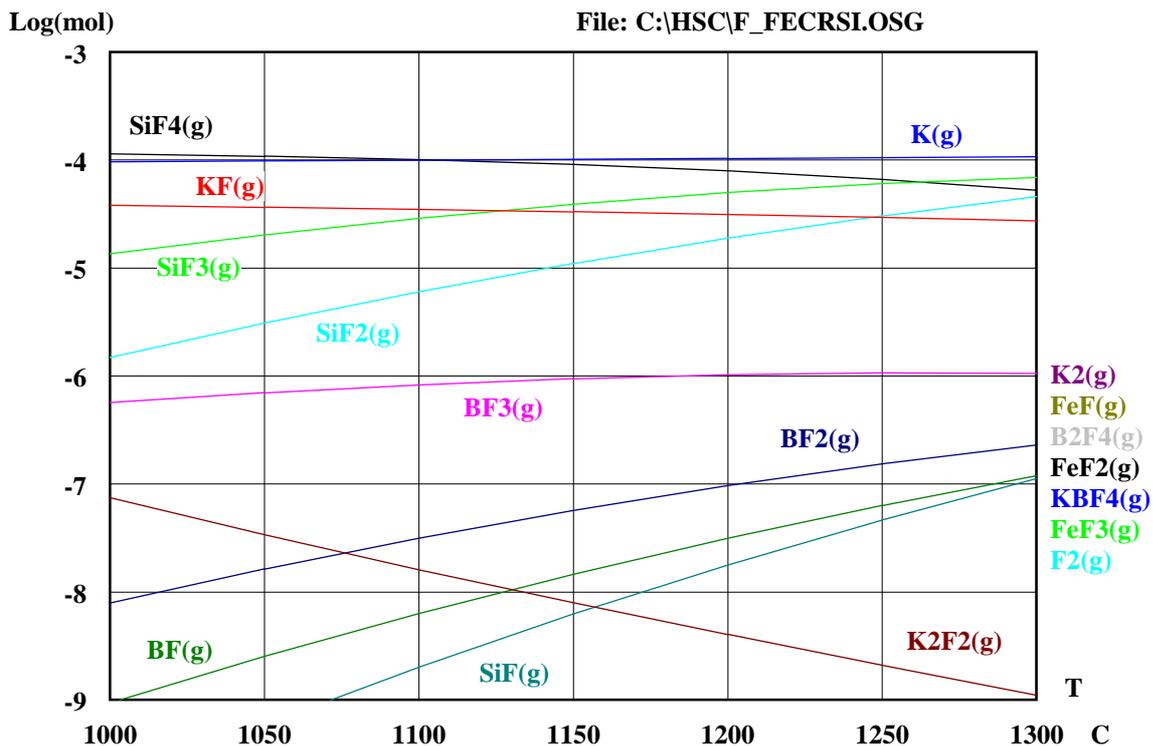
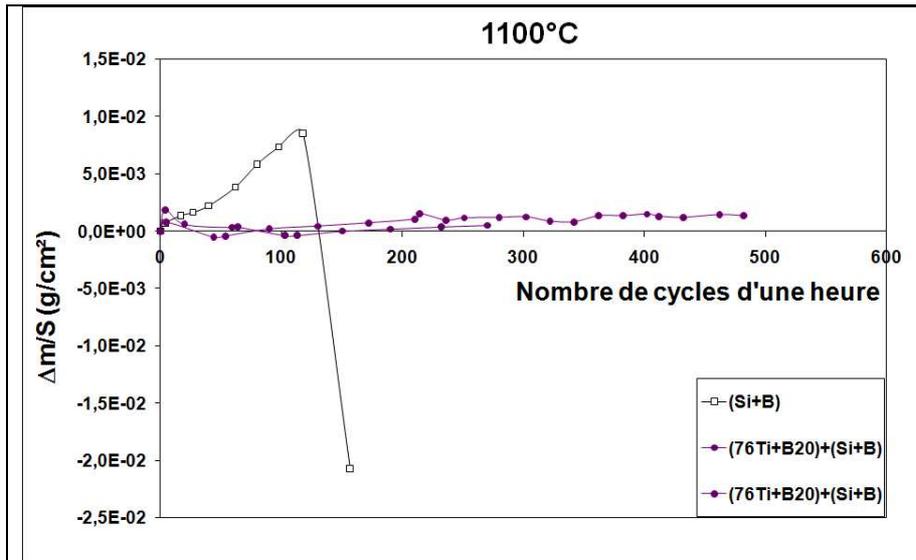
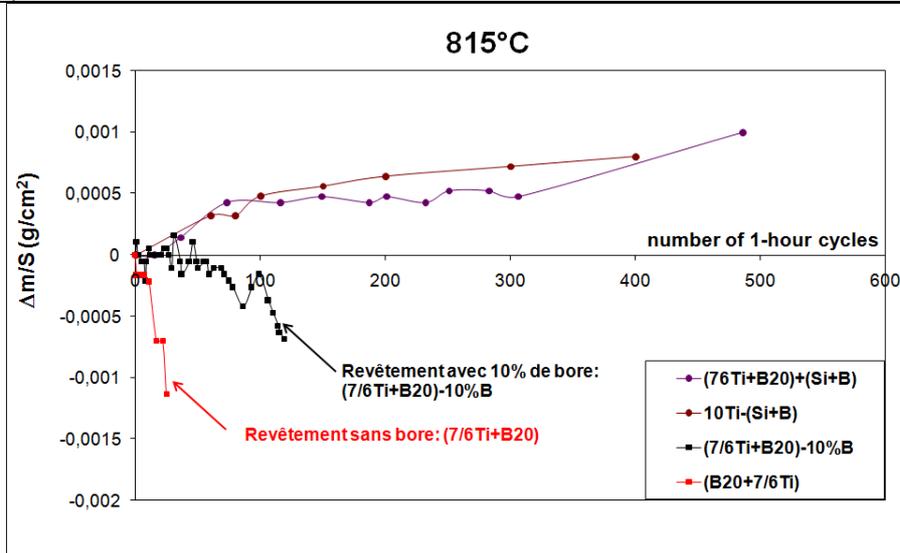


Figure VI-44 : Composition de la phase gazeuse issue d'un équilibre entre KBF_4 et un mélange d'éléments purs B, Si, Ti, Cr, Fe

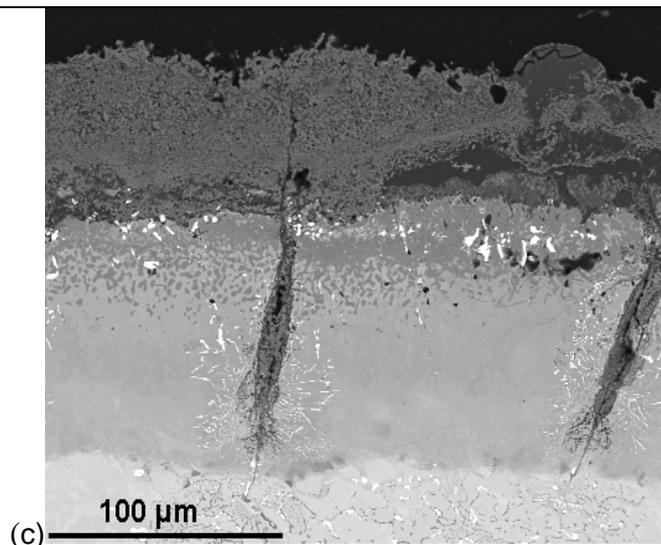
Les matériaux ainsi obtenus ont été testés en conditions oxydantes cycliques à 815°C et 1100°C. Les améliorations apportées par ce dernier procédé sont évidentes (Figure VI-45).



(a)



(b)



(c)

Figure VI-45 :
Oxydation cyclique à
(a) 1100 et (b) 815°C
d'alliages composite
de Nb revêtus par
(7/6Ti+B20)+(B+Si)
avec le procédé en
deux étapes
(comparaison avec
d'autres
revêtements);

(c) Section d'un
échantillon oxydé
alternativement à
815°C et 1100°C
pendant 500 cycles
d'une heure : la zone
superficielle sombre
du revêtement est
riche en Si et B,
tandis que la zone
grise du dépôt est
constituée de
siliciures complexes.

Summary :

In order to optimise the co-deposition process of complex silicides through gaseous phase on silicide-based alloys, a complementary study of the pack cementation process has been realised in the simplified ternary system Nb-Cr-Si, which has been also investigated in thermodynamic aspects. The results have allowed to deposit through chlorides, then fluorides some silicide coatings on silicide-base *in-situ* composites. Their oxidation performances at high and intermediate temperatures have led to successive optimisations by boron additions, which positive effect on silicides oxidation has been verified.

These evolutions allowed the elaboration for Nb-silicide alloys of a particular coating in two successive cementation steps:

- the first one using chlorides and allowing codeposition of Ti, Cr, Fe and Si,
- and a second step using fluorides and allowing Si and B codeposition.

The resulting coating seems to bring the best compromise between high (1100°C) and intermediate (800°C) temperatures.

Moreover, microhardness measurements evidenced the necessity of obtaining a ductile compound at the interface coating-substrate in order to “stop” the cracks and avoid them to propagate to the substrate, which oxidation is catastrophic (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.a**). That was an important feature observed in the complex silicides coatings on Nb: the last layer of Nb₅Si₃ suspected to be hexagonal D8₈ (more ductile) avoided the propagation of cracks (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.b**). One should notice in the new simplified coatings that the “composite” structure (silicide (Nb,Ti)(Si,B)₂/ solid solution (Nb,Ti)) provides to the coating a global ductility that limits the cracks formation, compared to the complex silicides coatings.

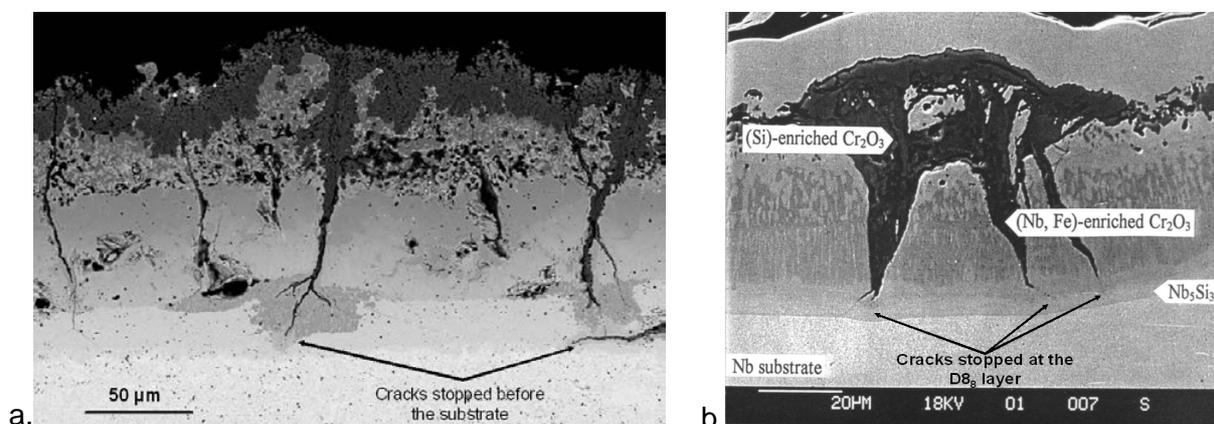


Figure VI-46 : Images microscopiques de revêtements de siliciures complexes oxydés à haute température en conditions cycliques :

- (a) Revêtement sur alliage Mo(Nb)SiB ;
- (b) Revêtement sur Nb (Vilasi et al., in : « Elevated Temperature Coatings », TMS 1996).

Références bibliographiques de la partie VI :

- ¹ B. Lux, P. Stecher et N. Perlhefter, *Annales des Mines*, (199.), section I2, 14-33.
- ² S. Priceman et L. Sama, *Electrochemical Technical*, Volume 6 (6-10), (1968), 315-326.
- ³ M. Vilasi, M. François, R. Podor and J. Steinmetz, *Journal of Alloys and Compounds*, 264 (1998) 244-251
- ⁴ M. Vilasi, M. François, H. bréquel, R. Podor, G. Venturini and J. Steinmetz, *Journal of Alloys and Compounds* 269 (1998) 187-192
- ⁵ M. Vilasi, J. Steinmetz, B. Gaillard-Allemand, B. Berton, P. Chéreau, *Journal of Advanced Materials*, 32 (2000) 53-57
- ⁶ Bewlay BP, Jackson MR, Zhao JC, Subramanian PR. *Metall Mater Trans, A* 2003;34A:2043.
- ⁷ Zhao JC, Bewlay BP, Jackson MR, Peluso LA. In: Hemker K, Dimiduk DM, Clemens H, Darolia R, Inui H, Larsen JM, et al., editors.
- ⁸ Jie Geng, Panos Tsakiroopoulos and Guosheng Shao, *Intermetallics*, 15, 2007, Pages 270-281
- ⁹ Jie Geng and Panos Tsakiroopoulos, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 441, Issues 1-2, 15 December 2006, Pages 26-38.
- ¹⁰ L. Yin, L. Yang and D. Yi, *Materials Science and Technology*, 21 (2005)579
- ¹¹ Chen Chen, Chungeng Zhou, Shengkai Gong, Shusuo Li, Yue Zhang and Huibin Xu, *Intermetallics*, Volume 15, Issues 5-6, May-June 2007, Pages 805-809.
- ¹² Jackson M.R., US Patent 331762 (march 1989).
- ¹³ N. Illic, F. Soldera, F. Mücklich, *Intermetallics* 13 (2005) 444.
- ¹⁴ F. Cao, T.K. Nandy, D. Stobbe, T.M. Pollock, *Intermetallics* 15 (2007) 34.
- ¹⁵ P.J. Bellina, A. Catanou, F.M. Morales, M. Ruhle, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 276.
- ¹⁶ S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, "Traitements de Surface et Protection contre la Corrosion," Ecole d'été, Aussois, Chap.9-1,2,3,4 (1987).
- ¹⁷ M.A. Harper, R.A. Rapp, "Codeposited Chromium and Silicon Diffusion Coatings for Fe-base Alloys via Pack Cementation", *Oxydation of Metals*, (1994)
- ¹⁸ E. Dugord, H.P. Lieurade, P.Y. Chevalier, B. Cheynet, C. Boher, "Co-dépôt de Chrome et de Fer sur un acier riche en carbone par Cémentation en Caisse," *La revue de Métallurgie CIT/ Science et Génie des Matériaux*, (1996), 1563-1568.
- ¹⁹ B. Gaillard-Allemand, M. Vilasi, T. Belmonte, J. Steinmetz, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 727-734
- ²⁰ Outokumpu Research, "HSC Chemistry for Windows 2.0", (1994).
- ²¹ "JANAF Thermochemical Tables," 3ème édition, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 14, (1985).
- ²² I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", 3ème édition, Vol. I et II, (1995).
- ²³ G. Leprince, "Etude des codépôts aluminium - Hafnium et du dépôt d'yttrium par voie thermochimique : contribution à l'élaboration de feutres métalliques Ni-Cr-Al et Ni-Cr-Al-Hf", Thèse à l'Université d'Orléans, (1989).
- ²⁴ J.M. Albrecht, Thèse de l'Université de Nancy I, (1973).
- ²⁵ M. Schütze, G. Schumacher, F. Dettenwanger, U. Hornauer, E. Richter, E. Wieser, W. Möller, *Corrosion Science* 44 (2002) 303.

-
- ²⁶ M. Vilasi, P. Cerba, J. Steinmetz, Proceedings of the 13th International Plansee Seminar, Eds. H. Bildstein, R. Eck (1993).
- ²⁷ M. Vilasi, H. Brequel, R. Podor, J. Steinmetz, dans: "Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II", Eds. N.B. Dahotre and J.M. Hampikian (1996).
- ²⁸ R.L. Fleisher, R.D. Field, K.K. Denike, R.J. Zabala, Metallurgical Transactions A 21A (1990) 2709.
- ²⁹ H. Bréquel, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, 1996.
- ³⁰ M. Nankoa, A. Kitaharab, T. Ogurab, H. Kamatab, T. Maruyamaa, Intermetallics 9 (2001) 637
- ³¹ B.V. Cockeram, R.A. Rapp, Mat.Sc.Eng A192/193, 980-986 (1995).
- ³² Y-R. He, R.A. Rapp, P.F. Tortorelli, Mat.Sc.Eng A222, 109-117 (1997).
- ³³ P. Villars, K. Cenzual, Pearson's Crystal data : Crystal Structure Database for Inorganic compound, version 1.0, Release 2007/8, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA
- ³⁴ M.K. Meyer, M. Akinc, Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 938.
- ³⁵ Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee, vol.13, IFI-Plenum, New York, p.1354 (1977).

PARTIE VII

CONCLUSIONS GENERALES

ET

PERSPECTIVES

SOMMAIRE

A. Conclusions	205
Etude thermodynamique	205
Oxydation des alliages base niobium et molybdène	206
Optimisation des systèmes « Substrat – revêtement »	208
B. Perspectives.....	210

Les deux objectifs de ce travail, qui s'inscrit dans le cadre du projet européen ULTMAT (**UL**tra high **T**emperature **MA**terials for **T**urbines) étaient principalement d'étudier le comportement à l'oxydation haute température d'alliages réfractaires composites à base de niobium et de molybdène et de développer des revêtements antioxydants adaptés. Ceux-ci doivent être capables de résister en conditions oxydantes aux hautes températures mais aussi aux températures intermédiaires, où le phénomène de peste est susceptible de se produire.

A. Conclusions

Etude thermodynamique

Une étude préliminaire des équilibres de phases dans les systèmes Nb-Cr-Si et Nb-Ru-Al a été menée afin d'optimiser le développement de revêtements de type siliciure et aluminure sur substrat de niobium.

- L'étude relative au diagramme Nb-Cr-Si a consisté en l'intégration de nouvelles données thermodynamiques mesurées à haute température par calorimétrie à la modélisation existante du système ternaire. Celles-ci ont notamment été utilisées pour mieux décrire les équilibres intervenant au cours du dépôt CVD de revêtements siliciures à partir de ciments binaires Cr-Si, et pour retrouver par des calculs d'activités les flux responsables de la formation de phases particulières dans le revêtement.
- Dans le but de développer un revêtement alumino-formeur résistant à l'oxydation et constitué d'aluminures de métaux précieux, la modélisation du diagramme de phase Nb-Ru-Al (dans le domaine riche en Ru > 50 at%) par la méthode CALPHAD a été entreprise. Pour ce faire, la modélisation des bordures binaires Ru-Al et Nb-Ru a été réalisée en utilisant les données rapportées dans la littérature ainsi que de nouveaux résultats issus d'investigations expérimentales réalisées au cours de ce travail. Ces derniers sont :
 - la mise en évidence expérimentale d'un composé de formule proche de NbRu_2 , dont la structure type Rh_5Hf_3 a été clairement identifiée ;
 - La non existence du composé NbRu_3 répertorié dans le diagramme existant ;
 - La modification du domaine de solubilité de la solution solide de ruthénium à la lumière de résultats de synthèse d'alliages ;

- le passage de Nb-A₂ à NbRu-B₂ se fait par une transition de second ordre identifiée grâce aux résultats de couples de diffusion entre Nb et Ru ;
- la modification du domaine de solubilité de la solution solide de ruthénium par rapport au diagramme existant, ainsi que celui de la phase ternaire L₂₁ qui s'est avérée ne pas être ponctuelle.

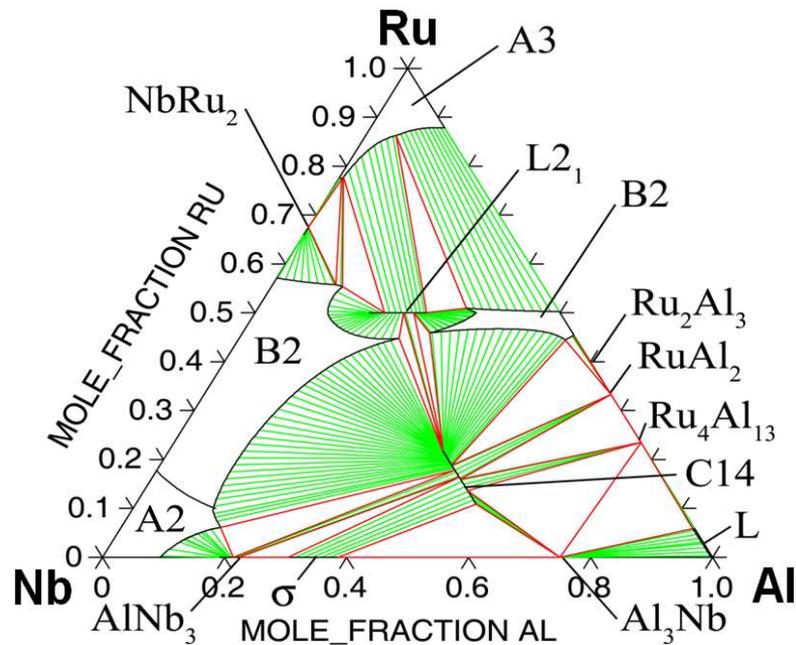


Figure VII-1 : Section isotherme du système Nb-Ru-Al calculée à 1100°C.

Oxydation des alliages base niobium et molybdène

Plusieurs alliages réfractaires à base de siliciures de niobium et de molybdène ont été élaborés et testés du point de vue de l'oxydation afin de sélectionner dans le cadre du projet ULTMAT les nuances offrant le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la meilleure résistance chimique. De manière générale, tous ces alliages ont montré une résistance nettement insuffisante pour pouvoir imaginer leur utilisation pratique. Cependant, nous pouvons rappeler les principales conclusions tirées de cette étude :

- Tous les alliages de niobium ont montré des cinétiques d'oxydation largement supérieures à celles des superalliages base nickel actuellement utilisés, liés à la formation d'oxydes complexes majoritairement constitués des oxydes non protecteurs de niobium et de titane $TiNb_2O_7$.
- Les résultats ont confirmé le rôle prédominant de la solution solide de niobium dans l'oxydation des alliages type Nb_{ss}/Nb_5Si_3 . En effet, le processus d'oxydation est

- principalement contrôlé par la diffusion de l'oxygène par les sites interstitiels de la solution solide cubique centrée dérivant du niobium ainsi que par les joints de grains. L'expansion volumique locale de l'alliage liée à l'enrichissement en oxygène produit des contraintes qui entraînent le morcellement des cristallites d'oxydes et la fissuration de la phase siliciure M_5Si_3 . Le rôle de « getter » du hafnium présent dans la solution solide a également été mis en évidence, ainsi que l'effet des éléments « actifs » qui réduisent les cinétiques d'oxydation des alliages tels que l'aluminium, le chrome et le titane.
- Tous les alliages base niobium testés ont montré une sensibilité plus ou moins marquée, selon les nuances, au phénomène de peste aux températures intermédiaires. Il est à regretter qu'aucune nuance contenant de l'étain n'ait été testée. En effet, il a été montré par plusieurs auteurs que l'étain réduisait sensiblement l'aptitude de tels matériaux à se dégrader de cette manière catastrophique. Cette remarque s'applique également au bore et au germanium.
 - Les deux alliages composites de type MoSiB synthétisés par métallurgie des poudres ont montré deux comportements différents :
 - o le premier alliage, de microstructure très fine (taille de grains de siliciures de l'ordre du micron dans une matrice continue de Mo) et contenant quelques at% de niobium, a subi une dégradation catastrophique par oxydation à toutes les températures de test. La formation des oxydes volatiles ou poreux de molybdène est prépondérante devant celle de la silice ou d'un verre borosilicaté. La raison d'un tel comportement, complètement différent de celui rapporté dans d'autres études, est sans doute plus liée à la finesse de la microstructure qu'à la présence de niobium ;
 - o le deuxième alliage à la microstructure plus grossière (grains de $10\mu\text{m}$) et qui ne contient pas de niobium mais une dispersion de grains nanométriques de La_2O_3 aux joints de grains a un comportement classique de ce type de matériau en condition d'oxydation. Une protection temporaire est assurée par une couche de verre borosilicaté aux deux températures testées.
 - L'étude de deux siliciures types chromino- et silico-formeurs, rencontrés dans les revêtements déposés sur Nb a permis d'évaluer simultanément les constantes cinétiques de formation et de volatilisation de la couche d'oxyde. Sur ces bases, des investigations similaires ont été faites sur les intermétalliques qui constituent les phases des revêtements de siliciures non optimisés. Globalement, ces alliages ont des cinétiques d'oxydation particulièrement faibles en raison de la formation de couches adhérentes d'oxydes protecteurs (SiO_2 et Cr_2O_3) et leur non-fissuration. On peut signaler l'existence d'une phase de type M_6Si_5 (P2Nb) dans le système Nb-Ti-Fe-Cr-Si-Al qui a montré un comportement particulier puisqu'elle se protège par une couche duplex Cr_2O_3 - Al_2O_3 . De plus, la

comparaison des coefficients de dilatation des différentes phases montre que leur ordre de succession dans les revêtements tend à faciliter l'accommodation des contraintes liées aux chocs thermiques, et ainsi à limiter la fissuration dans les revêtements.

Optimisation des systèmes « Substrat – revêtement »

Afin d'optimiser les conditions de dépôt par voie gazeuse de siliciures complexes sur les alliages composites, un complément d'étude du procédé de packcémentation a été menée dans le système ternaire Nb-Cr-Si. Dans ce but, celui-ci a été étudié d'un point de vue thermodynamique. Les résultats de ce travail ont pu être étendus au système complexe Nb-Mo-Ti-Fe-Cr-Si-B et l'ensemble de cette étude a permis d'optimiser le procédé de dépôt. Il a été possible de réaliser par l'intermédiaire des chlorures, puis des fluorures, plusieurs revêtements de siliciures sur les alliages composites. La caractérisation des performances en oxydation haute et moyenne températures ont conduit à des améliorations successives par l'ajout de bore, dont l'effet positif sur l'oxydation des siliciures a été vérifié.

Ces évolutions ont abouti pour les alliages de niobium à l'élaboration d'un revêtement résultant de deux cémentations successives :

- la première utilisant les chlorures et permettant le co-dépôt des éléments Ti, Fe, Cr et Si,
- et une deuxième utilisant les fluorures permettant l'enrichissement en bore de la surface et le « colmatage » des fissures (Figure VII-2) grâce à leur action sélective sur Si et B.

Le revêtement obtenu semble fournir le meilleur compromis entre les résistances haute (1100°C) et basse (800°C) températures.

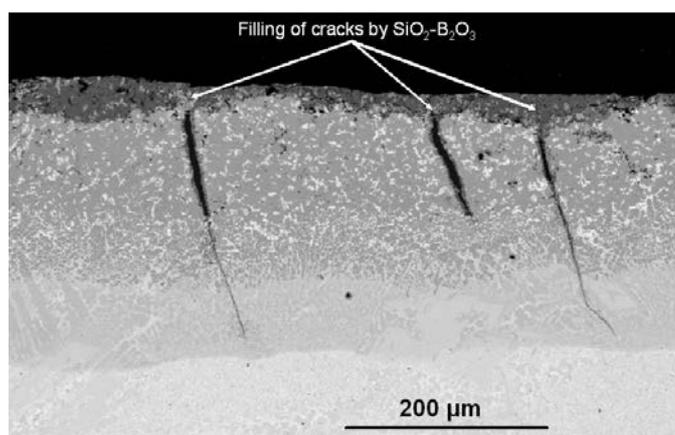


Figure VII-2 : Nouveau revêtement enrichi en bore à la surface. Lors de l'oxydation à 815°C les fissures sont colmatées particulièrement en surface.

Par ailleurs, des mesures de microdureté ont mis en évidence la nécessité de produire une phase suffisamment ductile à l'interface revêtement-substrat afin de « bloquer » les fissures et d'empêcher leur propagation jusqu'au substrat dont l'oxydation est catastrophique (Figure VII-3a). Cette caractéristique importante avait été signalée dans le cas des revêtements de siliciures complexes déposés sur niobium. En effet, la dernière couche Nb_5Si_3 de structure supposée hexagonale D8_8 (matériaux plus ductile) empêchait la propagation des fissures (Figure VII-3b). On remarquera dans le cas des derniers revêtements simplifiés et riches en bore que la structure « composite » (siliciure $(\text{Nb},\text{Ti})(\text{Si},\text{B})_2$ /solution solide (Nb,Ti)) confère au dépôt une ductilité globale lui permettant de n'être que très peu fissuré par rapport aux revêtements classiques de siliciures complexes.

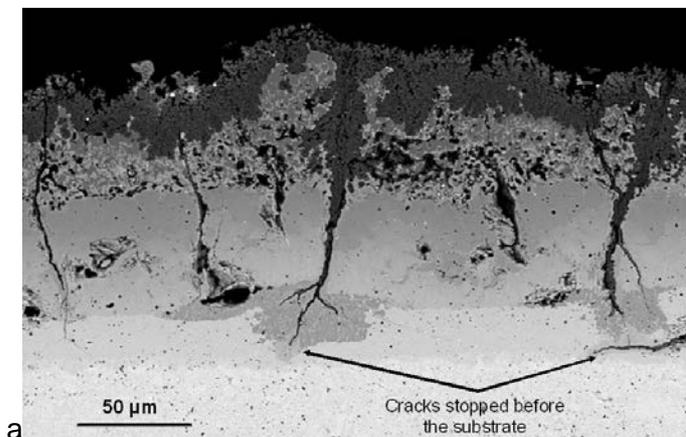
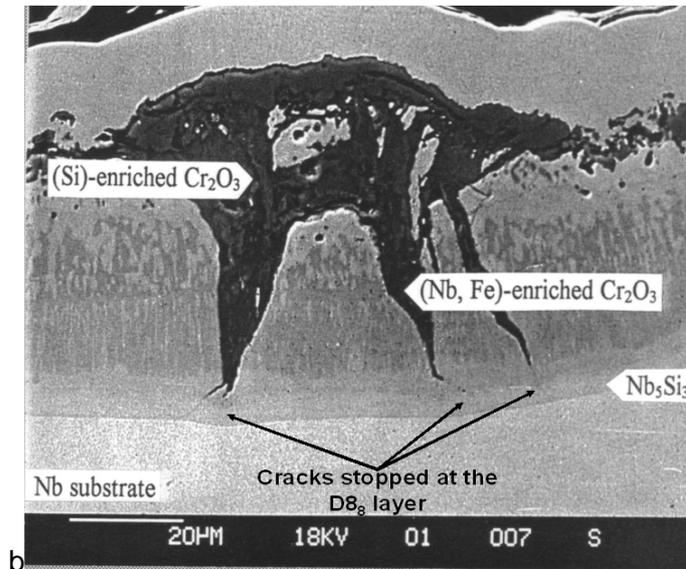


Figure VII-3 : Images microscopiques de revêtements de siliciures complexes oxydés à haute température en conditions cycliques :

(a) Revêtement sur alliage $\text{Mo}(\text{Nb})\text{SiB}$



(b) Revêtement sur Nb
(Vilasi et al., in : « Elevated Temperature Coatings », TMS 1996).

B. Perspectives

Dans le cadre de l'optimisation des compositions d'alliages à base de niobium au regard du comportement à l'oxydation, l'ajout d'étain pourrait permettre une amélioration de la résistance au phénomène de peste comme cela a été rapporté par plusieurs auteurs. L'effet positif de cet élément serait dû à la formation à l'interface oxyde – alliage de phases riches en Sn qui ralentiraient la diffusion interne de l'oxygène. Cependant, ces mêmes auteurs n'ont pas mentionné le mécanisme d'action exact de l'étain. De plus, cet élément se dissout préférentiellement dans la solution solide et son influence sur les propriétés mécaniques du matériau, notamment la résistance au fluage, ne sont pas davantage évoquées. Il en va de même de l'influence de cet élément en présence de phases fondues corrosives (CMAS- Calcium Alumino-Silicate et sulfate de sodium) rencontrées dans les turbines aéronautiques. C'est dans ce but précis que des essais d'oxydation/corrosion en banc-brûleur (Figure VII-4) reproduisant au mieux les conditions réelles d'utilisation des turbines vont être réalisés dans les installations du partenaire TUBOMECA dans les prochaines semaines ou prochains mois (fin du projet ULTMAT).

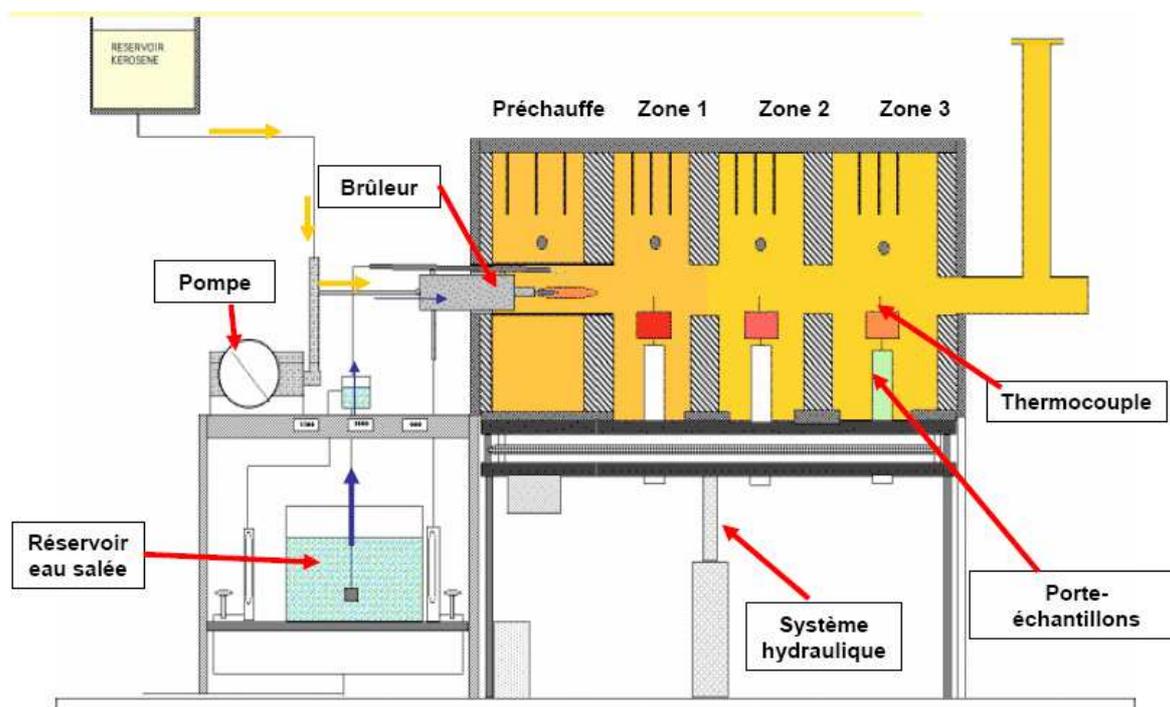


Figure VII-4 : Banc d'essai TURBOMECA d'étude de l'oxydation/corrosion (issu d'une présentation ULTMAT de TURBOMECA).

Par ailleurs, une étude plus fine du rôle d'autres éléments actifs tels que l'aluminium, le germanium et le bore dans les alliages Nb/Nb₅Si₃ mériterait d'être menée pour mieux comprendre les raisons de leur rôle positif sur la résistance à l'oxydation. L'effet important de

Al a par exemple été mis en évidence lors de cette étude sans toutefois pouvoir identifier les mécanismes d'action.

En ce qui concerne l'oxydation des alliages de type MoSiB, le comportement nettement différent des deux alliages étudiés suggère de mener une investigation sur le rôle de la finesse de la microstructure (taille de grains). En effet, la littérature rapporte celui de la fraction volumique de la solution solide de Mo mais pas celui de la taille des grains, liée principalement aux conditions d'élaboration du matériau.

D'autre part, dans le cadre du développement de nouveaux revêtements à base d'aluminures de ruthénium pour alliages de niobium, une optimisation du procédé de dépôt est nécessaire. Une voie possible consiste en une co-déposition électrochimique de nickel et de poudre de ruthénium, voire d'aluminure de ruthénium RuAl. Des essais préliminaires ont conduit à la réalisation de dépôts à partir d'une suspension de RuAl dans un bain électrolytique contenant des ions nickel. Après l'étape de dépôt de RuAl-Ni, une aluminisation par pack cémentation suivie de recuits, sont appliqués aux échantillons.

L'analyse DRX des différents revêtements obtenus après co-déposition électrochimique révèle la présence de la phase RuAl et de Ni (Figure VII-5).

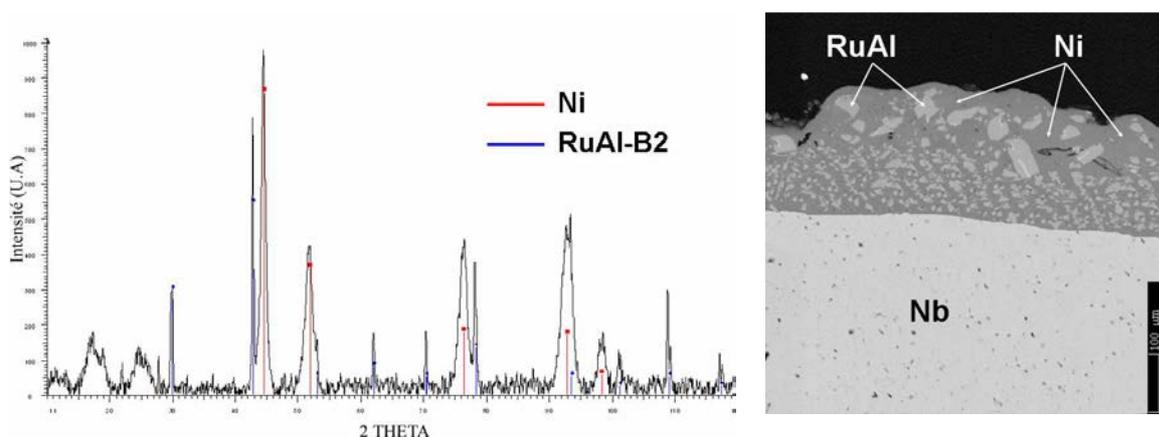


Figure VII-5 : Caractéristique des dépôts obtenus par co-déposition électrochimique.

Après aluminisation par pack cémentation, puis un recuit de 48 heures à 1150°C, le revêtement obtenu présente un éclat métallique et un bon aspect de surface. La section du revêtement (Figure VII-6) révèle la succession d'aluminures bien marquées dont certains ont été clairement identifiés (3 :B2-(Ru,Ni)Al ; 4 :L₂₁-Ru₂NbAl), montrant que l'équilibre thermodynamique est atteint.

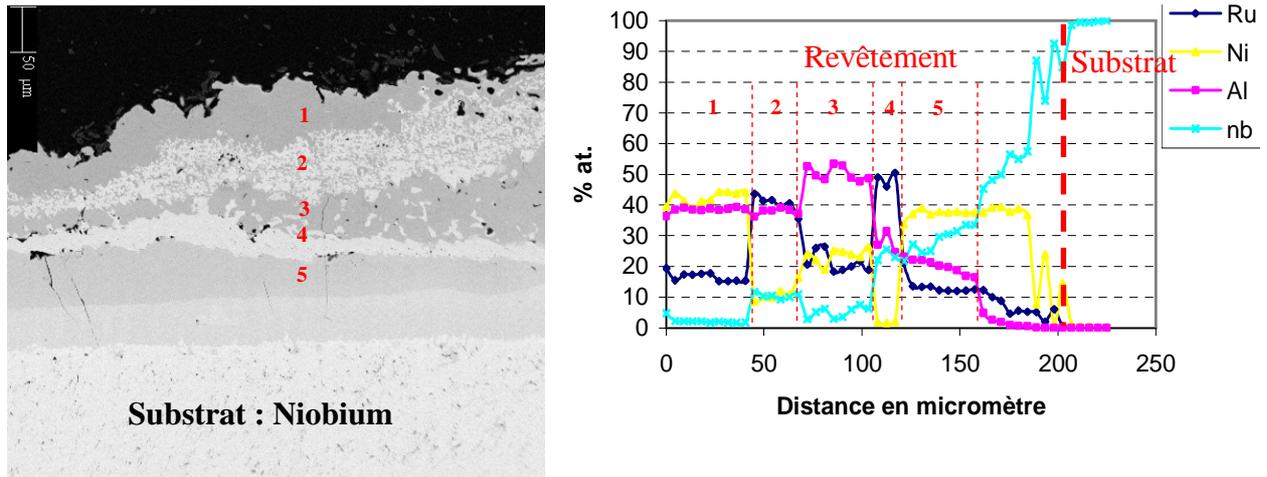


Figure VII-6 : Section micrographique et profil de concentration des éléments présents le long du revêtement.

La poursuite de cette piste, associée à l'étude du domaine de compositions en Ru inférieures à 50 at.% du diagramme Nb-Ru-Al (elle aussi entamée) pourrait permettre d'aboutir à court ou moyen terme à un ou plusieurs nouveaux revêtements d'aluminures pour le niobium et ses alliages, dont la résistance à l'oxydation sera à évaluer.

Annexe 1:

***A REVIEW OF
OXIDATION BEHAVIOUR OF
NIOBIUM AND MOLYBDENUM
AND THEIR ALLOYS***

For civilian and military applications, there is an urgent and increasing need for materials which can be used at high temperature to improve energy efficiency. Potential uses for high temperature materials include industrial furnace elements, power generation components and aircraft turbine engine hot section components such as blades, combustors and nozzles. Structural materials in relation to high temperature application should have, among other properties, excellent oxidation resistance and superior creep resistance [1].

Currently available alloys, such as Ni-based single-crystal superalloys, are limited to use at temperatures of about 1100°C. Superalloys derive their intrinsic strength from reinforcements of gamma prime precipitates, but they tend to coarsen and ultimately dissolve as the temperature increases beyond 1100°C. NiAl-based aluminide alloys, which are currently under development, have the potential for use at temperatures up to 1200°C. However, many applications require temperature capabilities that exceed this temperature by at least 200°C. The melting temperature (T_m) of a material for structural applications at 1400°C should be beyond 2000°C so that, at most, $(0.75 \cdot T_m)$ is reached during service, and appreciable high-temperature strength is maintained [2].

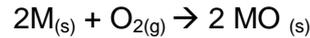
The search for high temperature structural alloys for use at temperatures above 1300°C has resulted in the identification of two classes of refractory intermetallic alloys. One of them is Nb-based [3] and the other Mo-based [4]. Both alloys use intermetallic phases for high temperature properties and a ductile phase for fracture toughness. But while mechanical properties are promising, oxidation continues to be a key issue with both alloys.

In this short report, after fundamentals of high temperature oxidation have been rapidly reminded, a brief review of main works on the oxidation of Mo-based and Nb-based alloys will be presented.

1. OXIDATION FUNDAMENTALS

1.1. What is oxidation ?

During exposure to elevated temperatures in air, nearly all metals react to form oxides, according to the following reaction :



The conversion of a structural component from metal to oxide can lead initially to a loss of loadbearing capacity and ultimately to failure. Dissolution of oxygen into a metal in advance of the oxygen front can also occur. In metals such as Ti, Nb, or Cr this results in extensive embrittlement and, as with conversion to oxide, can cumulate in failure of the component. The rate at which these processes occur is a major factor in determining the lifetime of a component.

The mechanisms of oxide formation are globally well known. A number of authors talked about the main different steps in the oxide layer growth [5, 6, 7,8] :

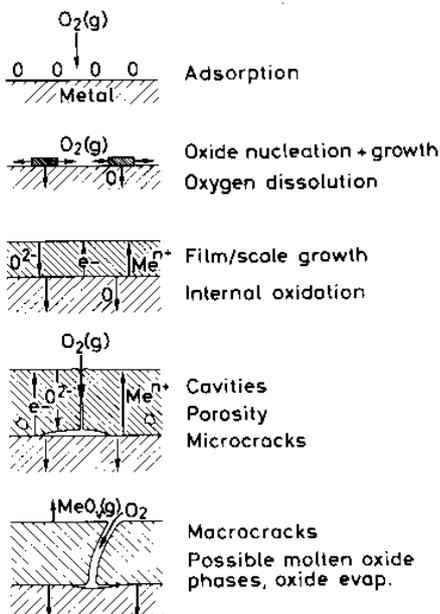


Figure 1: some main aspects of metal-oxygen reactions [8].

- Oxygen adsorption on the surface
- Germination and growth of the oxide layer, that leads to a thin surface layer
- Growth of this superficial layer by outward solid state diffusion of the metal cation through the oxide to react with oxygen at the oxide-gas interface and/or by inward diffusion of an oxygen anion through the oxide to react with metal at the metal-oxide interface
- Crack appearance in the metal and/or the oxide layer
- Crack extension at the metal-oxide interface that can lead to oxide layer spallation. (Figure 1)

1.2. How to protect against oxidation ?

In some circumstances the oxide scale will be protective. Such scales form a continuous layer over the surface of the metal and serve as a barrier between the metal and the environment (Figure 2).

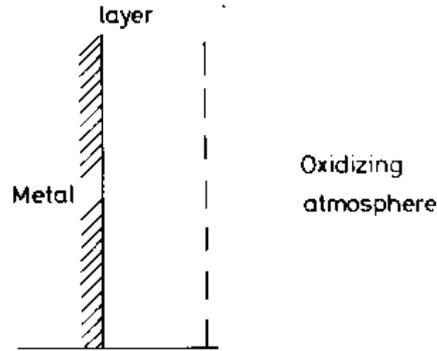


Figure 2 : Schematic illustration of a protective oxide layer.

Long-term protection is generally associated with an oxide scale that grows by a diffusion-controlled process or processes so that the rate of oxide growth slows with reaction time as the diffusion distance (oxide scale thickness) increases. Such diffusion-controlled growth is referred to as parabolic oxidation and the oxidation rate follows this kind of equation:

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

1.2.1. Alloying with reactive elements : Cr, Al, Si

Intermetallic alloys of interest for this review are intended for applications from 600°C (order of magnitude of temperature of a blade root) to 1200°C (airfoil) and higher. Under these conditions there are essentially four oxide scales that can be protective : Cr₂O₃, BeO, Al₂O₃ and SiO₂. Although it is important to note that protection by BeO is often not a viable option because of its significant toxicity.

The parabolic growth rates for Cr₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂ oxides are shown in Figure 3.

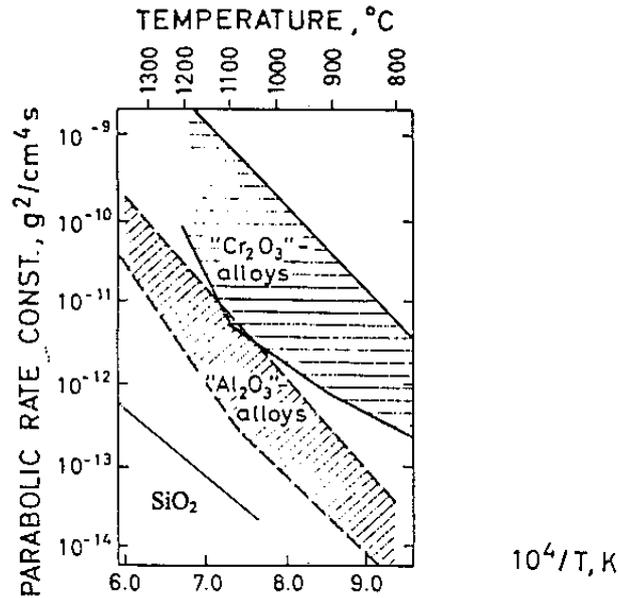


Figure 3 : Scatter bands for literature values of the parabolic rates for formation of chromia, silica and alumina on binary chromia-, silica- and alumina-forming alloys respectively [8].

The upper service temperature for a given protective oxide depends on the alloy and the intended service conditions. Perkins et al. estimated Cr_2O_3 to have a maximum use temperature of 1100°C , Al_2O_3 of 1425°C , and SiO_2 of 1750°C [9].

A complicating factor for Cr_2O_3 and SiO_2 -formers is volatility of the oxides, especially in the presence of water vapor and/or in flowing environments such as those encountered in gas turbine applications. Opila and Jacobson [10] have shown that the upper-service temperatures of these both oxides are significantly reduced under such conditions. A major advantage of alumina-former alloys is that they do not suffer from such limitations.

An intermetallic that does not contain these elements (Al, Si, Cr) will not have long-term oxidation-resistance at high temperatures. Whether or not an intermetallic containing one of these elements will be oxidation-resistant depends on its tendency to establish a continuous, external layer of the protective oxide and to maintain this protective oxide layer.

During the initial stage of oxidation at atmospheric oxygen pressures, oxide of all of the alloy component element will form; this is known as *transient oxidation*. For a protective Cr_2O_3 , Al_2O_3 , or SiO_2 scale to form, it must be the most thermodynamically stable oxide of the base alloy components. Thermodynamic data for some metals-oxides of interest are shown in the schematic Ellingham diagram (Figure 4):

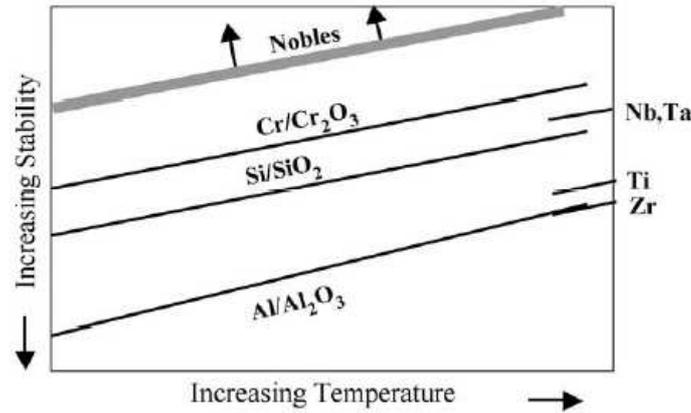


Figure 4 : Schematic Ellingham diagram for some oxides

Under this constraint, if continuity of the protective oxide is established, the partial O_2 pressure ($P(O_2)$) at the alloy-scale interface is set below the oxide stability limit of the other alloy components. The other alloy components are then thermodynamically barred from forming and only the protective oxide will continue to form. An example of continuous, protective scale suppressing transient oxidation is shown Figure 5:

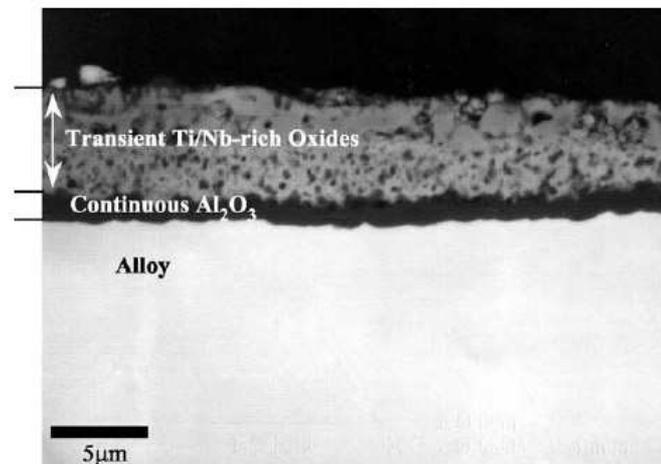


Figure 5 : Cross section SEM BSE image of 27Nb-33Ti-40Al. [11]

An intermetallic in which Cr, Al, or Si pairs with substantial amount (greater than a few at%) of an element which forms a more thermodynamically stable oxide will not form a protective scale.

Under ideal conditions, when a continuous layer has been established, the protective Cr_2O_3 , Al_2O_3 , or SiO_2 will be the only oxide that will continue to form on the alloy as long as it remains the most thermodynamically stable. This is known as *steady-state oxidation*.

Consumption of Cr, Al, or Si to form the protective oxide can lead to compositional, and therefore activity, changes beneath the scale; this might destabilize the protective oxide.

Mechanical damage to the scale, for example cracking during thermal cycling, can also destabilize the protective layer if the environment regains in direct access to the alloy and raises the local $P(O_2)$ to the level at which oxides of the other alloy components can form.

Thermodynamics determine when a potentially protective oxide scale is possible, but kinetic issues ultimately determine whether or not a continuous layer will form. Without continuity, optimum protective oxide scale formation is not achieved. These kinetic issues include factors such as the rate of growth of other component oxides and alloy, solubility, and diffusivity of oxygen in the alloy, diffusivity of the alloy components, in particular Cr, Al or Si and the form and distribution of Cr, Al or Si in the alloy. These issues will be discussed for Mo-based and Nb-based alloys later.

1.2.2. Protective coatings development

In many intermetallic alloy development efforts, it is not feasible to design the alloy metallurgically to form a continuous, protective scale. The large additions of Cr, Al or Si needed to promote protective scale formation often make the alloy brittle or depress the melting point such that the alloy does not have sufficient strength in the target temperature range. For some applications, an oxidation-resistant coating might be a feasible solution, but generally only if the substrate alloy can be designed to have at least a moderate amount of “bare” oxidation-resistance.

Two caveats should be considered where protective coatings are concerned:

- First, for many intermetallics, the selection of an acceptable oxidation-resistance coating is not a trivial matter. For example, conventional MCrAlY coatings are not suitable for titanium aluminides because they interact with the substrate to form brittle phases which can severely degrade mechanical properties. If coatings are expected to be required, new oxidation-resistant coating alloys often must be developed as a part of the overall intermetallic development effort.
- Secondly, for some intermetallic alloys, oxygen and nitrogen embrittlement during elevated temperature exposure in air, not oxidation-related scaling effects, is the key durability issue. Under these conditions, a single coating defect could enable oxygen ingress into the alloy, resulting in failure as result of local loss of ductility.

Early detection of such an occurrence would probably be difficult, and for many applications it might not be an acceptable solution to coat an alloy which is susceptible to this form of environmental embrittlement.

1.3. A strange phenomenon with oxidation of some intermetallics of interest : pesting

Intermetallic alloys which form protective oxide scales at high temperatures often have worse behaviour at lower temperatures. Pesting is a dramatic intermediate-temperature oxidation phenomenon that seems to be limited to intermetallic alloys (including aluminides and silicides, no example for chromide pesting were found). It is a series of correlated processes that leads to disintegration of susceptible alloy into small particles or powder (as shown in Figure 6).

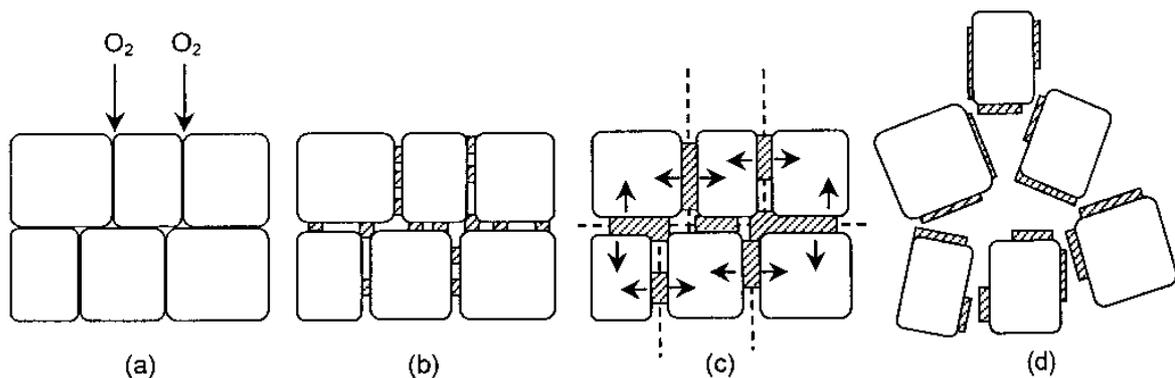


Figure 6 : Illustration of pest disintegration, (a) Oxygen penetration, (b) Oxide formation at grain boundaries (c) oxide growth, (d) disintegration

Pesting has been identified in a number of intermetallic alloys [12,13], in particular refractory metal line-compounds such as MoSi_2 , NbAl_3 are susceptible. Pesting has been described and reviewed many times.

Aitken [12] described the common features of pesting (it only occurs on exposure to reactive gas, typically oxygen), it proceeds rapidly after an incubation period, and the resulting disintegration is observed over a limited (intermediate) temperature range which varies depending on the specific alloy system. Subsequent studies have resulted in considerable understanding about pesting and there are several additional characteristics not previously described by Aitken.

Pesting occurs under conditions of accelerated oxidation when a protective Al_2O_3 , or SiO_2 scale has not been established. This often occurs at lower temperatures ($< 1000^\circ\text{C}$) when

both the diffusivity of the protective oxide alloy component (Al or Si), and the rate of formation of the protective oxide are so low that a continuous scale cannot be established. Occasionally, at high temperatures, protective scale development is also aided by the volatilization of other fast-growing oxides that would otherwise disrupt establishment of a protective layer (for example Mo oxides on MoSi_2).

At lower temperatures, volatilization is slowed or does not occur. Consequently, reaction rates for intermetallics often actually decrease as the temperature is increased beyond the accelerated oxidation regime. Because the establishment of a protective scale depends on the thermodynamic stabilities, reaction kinetics, and sometimes volatilities of the various oxides, the temperature range of pesting susceptibility will be different for different intermetallic alloys.

For the alloys studied most intensively, MoSi_2 and NbAl_3 [13], the accelerated reaction process has been associated with rapid oxygen ingress and internal oxidation by transport through non-protective Mo or Nb oxide product(s), or an oxygen-affected zone, such that a mixture of oxides or oxygen-saturated metal + oxides is formed. It is only after such a microstructure/morphology is established that characteristic pest disintegration will occur [13]. It results from the action of stresses, either from formation of fast-growing voluminous oxides or from external sources. Such stresses also contribute to the breakdown of any partially protective reaction products formed during the preceding accelerated oxidation stage. Accordingly, accelerated oxidation alone is not sufficient for pesting; stress must also be present.

Disintegration of the alloy from oxide growth stresses and/or applied loads is facilitated in systems of limited ductility and toughness, which is a characteristic of most intermetallics at intermediate temperatures. Therefore it seems to be a combination of the presence of appropriate rapidly oxidizable elements together with restricted deformation capability that makes intermetallics alloys particularly susceptible to pesting. Because processing defects such as pre-existing cracks and pores (which are commonly observed in many intermetallics) provide sites for rapid oxygen ingress, growth of voluminous oxides, and stress risers, pesting is dependant on the starting integrity and porosity of the alloy [14,15,16].

1.4. Origin of stresses in the oxide scales [8]

The stresses may cause cracking and rupture of the scales, and this, in turn, leads to loss of protective properties and faster degradation of metals and alloys. These aspects are

of considerable practical importance and need to be mentioned. Mechanisms of stress generation have been reviewed by some authors [17,18,19].

A number of stress sources may arise in oxidation reactions depending upon the reaction mechanisms. These may include effects of oxygen dissolution in metals, volume ratios of oxide to metal, epitaxial relationships, growth mechanisms of scales, specimen geometry etc...

- Oxygen dissolution in metals

When oxygen dissolves in metals, large stresses may develop as a result of the lattice expansion caused by the dissolution of interstitial oxygen [8].

This is usually noticed with metals of groups IVA and VA, which have the particularity to dissolve great quantities of oxygen to form an insertion solid solution. It is possible to make a link between gradient of dissolved-oxygen concentration and gradient of stresses.

In the case of selective oxidation in alloys, it is probable that the formation, underneath the oxide scale, of an area poor in alloy component leads to a volume variation that can be a non-negligible source of stresses [5].

The presence of foreign inclusions which are oxidized at rates different from those of the base metal may set up stress fields which may lead to cracking and rupture of the scale. Such a mechanism has been proposed by Cox [20].

- Pilling-Bedworth Ratio (PBR)

In 1923 Pilling and Bedworth [21] proposed the often quoted rule that oxide scales can be divided in two main classes with regard to the stresses that develop and the protective properties of scales. They assumed that the oxide growth takes place through inward diffusion of oxygen through the scale and thus that the oxide formation takes place at the metal/scale interface. If the oxide to metal ratio (the volume of the oxide divided by that of the metal from which it is formed, i.e the PBR) is smaller than 1, the growth stresses will be tensile. Furthermore, the oxide will fail to cover the entire metal surface and should accordingly be non-protective. If the PBR is larger than 1, the stresses will be compressive and the oxide will initially be protective.

Oxide scales of Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ..., for which the volume ratios are appreciably higher than 1, should correspondingly be expected to be protective. However, thick scales of these oxides have been found to be non-protective after extended oxidation. Thus, the Pilling-Bedworth principle has a limited applicability, and effect of metal to oxide volume ratios is only one of many factors which determine the protective properties of oxide films.

- Oxide growth mechanisms

When oxide scales are thin, they may deform and maintain contact between the substrate and the scale. But as the scales grow in thickness, they become increasingly difficult to deform, and voids and cavities are formed at or near the metal/scale interface. Continued oxidation causes a build-up of stresses in the scale/metal system.

- Effects of thermal cycling

High temperature alloys are in most applications subjected to temperature fluctuations. In this respect the difference of coefficient of thermal expansion of the metal phase and the oxide will be of great importance as regards the generation of stresses.

When the metal has a higher coefficient of thermal expansion, compressive stresses are induced in the oxide scale on cooling to room temperature.

In addition to the pre-mentioned factors, we could also name the effect of the epitaxial relationships between the metal and the oxide, the specimen geometry, or the pretreatment and experimental procedure, etc., in the development of stresses in the oxide scale.

After these brief reminders of some key aspects of the high temperature oxidation, let us present a review of main works on Mo and Nb-based alloys, highlighting the oxidation behaviour of both classes of refractory alloys and their protection against high temperature oxidation.

2. OXIDATION BEHAVIOUR AND PROTECTION OF NIOBIUM AND NIOBIUM ALLOYS

2.1. *Early work on oxidation-resistant niobium alloys*

This part is widely inspired from [22] and [11].

Niobium has a high melting point (2468°C), good low- and high-temperature mechanical properties, and has the lowest density of the refractory metals (8.58g/cm³, compared with 10.3, 16.7, 19.3 for Mo, Ta, W respectively). The major draw-back of Nb is poor oxidation resistance above 400°C, primarily because of the formation of porous, non-protective Nb₂O₅ and susceptibility to embrittlement by oxygen-(and possibly nitrogen-) penetration during elevated-temperature exposure in air [8,22].

Thus, the oxidation behaviour of niobium alloys was the subject of considerable research from 1955 to 1975, and has been reviewed extensively by Stringer [23]. Nearly all of the work prior to 1975 has been conducted under the constraint of striving for balance between resistance and mechanical behaviour. Most of the work was alloy development oriented and was conducted in an empirical manner. A significant effort was directed to the addition of impurity elements to the major oxide scales formed on niobium in order to produce compact, adherent scales that were more resistant to cracking and penetration by oxygen. The efforts were not successful in improving the oxidation resistance of niobium-base alloys, and it was recognized by a number of investigators that alloying to produce a surface oxide other than a modified Nb₂O₅ was required. Protective oxides based on alumina, beryllia and silica were formed by the selective oxidation of aluminum, beryllium and silicon from intermetallic compounds of niobium under some conditions, but could not be formed on ductile niobium-base alloys under any conditions.

Niobium-base Intermetallics [11]

Svedberg [24] conducted an extensive investigation of the oxidation behaviour of the niobium-base intermetallics from 1975 to 1976. Alloys found to have the slowest oxidation rates were those forming complex or mixed oxides, particularly those with rutile (TiO₂-type) structures. These materials may be put into three groups based on the type of protective scale as identified by x-ray diffraction and metallography :

- One group, which so far includes only NbAl₃, involves the selective oxidation of aluminum to form a semi protective Al₂O₃+NbAlO₄ scale.
- A second group which includes NbFe₂ (and, perhaps, NbCo₂ at lower temperatures), involves the interesting phenomenon of the formation of a compound oxide which grows much more slowly than the binary oxides which would form on either pure component. For NbFe₂, This phase is apparently NbFeO₄, a rutile structure compound. Protective Nb-Fe oxides (FeO-Nb₂O₅) were reported previously to form on Nb-25Fe [25].
- The third group is based on the formation of protective, rutile-structure ternary oxides, particularly NbAlO₄ and NbCr₂O₄.

Nb-Al base intermetallics

The driving force behind the development of Nb-Al intermetallics can be viewed as a major part of the overall (so far largely unsuccessful) effort to develop niobium as a high-temperature (>1000°C) structural material for long-term use in aerospace and power generation applications. It should be noted that silicide-coated Nb alloys containing minor alloying additions such as Hf, Zr, Ti, W, and C are successfully used in aerospace propulsion system applications for short term exposure between 1100 and 1500°C [26].

The addition of Al to Nb in the hope of forming a continuous, protective Al₂O₃ scale, was, and still is, one of the major avenues investigated for improving the oxidation-resistance of Nb.

There are three intermetallic phases of interest in the Nb-Al system: Nb₃Al, Nb₂Al, and NbAl₃ (Figure 7).

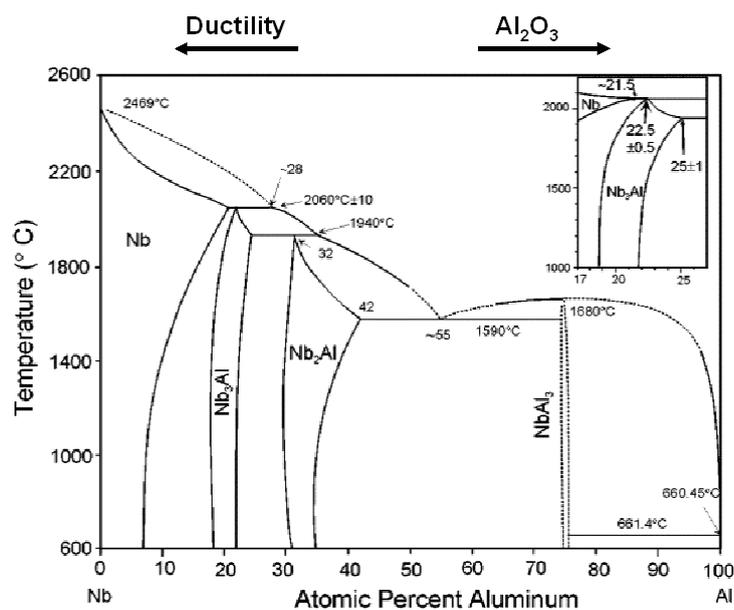


Figure 7: Equilibrium phase diagram of Nb-Al system

Of these phases only NbAl_3 is capable of Al_2O_3 scale formation in oxygen or air at near atmospheric pressures [24], but only under very limited exposure conditions. Alloying efforts to promote Al_2O_3 scale formation in Nb-Al base alloys over a wide range of temperatures have been unsuccessful, although protective Al_2O_3 scale formation in air has been demonstrated at high temperature only ($>1200\text{-}1400^\circ\text{C}$) in NbAl_3 + Laves phase Nb-Al-Cr base alloys [27].

It is instructive to note that Stringer in 1973 [23] expressed pessimism about the development of oxidation-resistant refractory metal alloys (Nb, Ta, Mo, W) and that Meier in 1996 opines that “attempts to protect Nb-base compounds by the selective oxidation of Al or Si are fruitless”.

a) NbAl_3

The NbAl_3 phase is brittle at ambient temperatures and alloying efforts to improve the low-temperature mechanical properties have not proven successful [28,29].

Although NbAl_3 initially forms a continuous Al_2O_3 scale in the $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ range, because NbAl_3 is a line compound (see Figure 7), and (presumably) Al diffusion is somewhat low, Al consumption to form Al_2O_3 results in the formation of Nb_2Al phase at the alloy- Al_2O_3 interface. The Nb_2Al is not capable of maintaining the Al_2O_3 scale, and oxidizes primarily to form AlNbO_4 and Nb_2O_5 , which are not protective as showed in the figure below. It is not entirely clear whether the AlNbO_4 is formed directly from the oxidation of Nb_2Al or by a solid-state reaction between Nb_2O_5 and Al_2O_3 .

When the Nb_2Al is consumed this cycle is repeated, resulting in the formation of a scale consisting mainly of alternating layers of Al_2O_3 and AlNbO_4 [30,31]. (Figure 8)

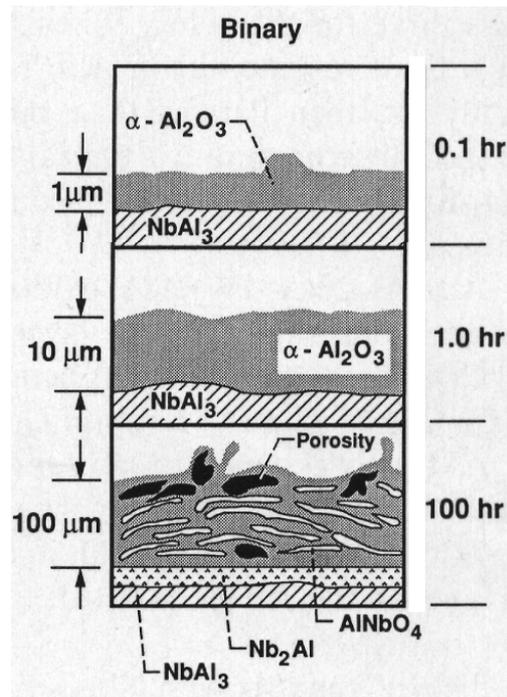


Figure 8 : Schematics of oxide scales on NbAl₃ alloy oxidized at 1200°C [27]

At lower temperatures (approximately 650-1000°C), NbAl₃ suffers from pesting, a catastrophic intermediate temperature degradation observed in oxidizing environments [12,31,32,13]. The pest oxidation phenomenon is exhibited because of simultaneous and rapid grain-boundary oxidation and formation of alumina precipitates, producing cracks in the intermetallic compound, which causes complete disintegration of NbAl₃ massive sample into powder [33].

Cr addition to NbAl₃ to produce a two-phase NbAl₃ + Laves phase microstructure [27] was effective as promoting long-term Al₂O₃ scale formation at high temperature. These alloys, however, were brittle at ambient temperatures and remained susceptible to pesting [27].

Lever in 1962 [34] examined many alloying additions in an attempt to prevent pesting of NbAl₃. Addition of Ag, Bi, Cu, Si, and Sn resulted in excess Al in the microstructure (NbAl₃ + Al two-phase field, see Figure 7) which slowed the rate of oxidation and inhibited pesting. Steinhorst and Grabke [31] interpreted the beneficial effect of a small concentration of excess Al, ~1 at%, in terms of preventing subscale Al depletion to form Nb₂Al during Al consumption to form Al₂O₃. They also note, however, that larger concentration of Al results in Al phase precipitation at grain boundaries. This resulted in increased oxidation kinetics because of “bursting” at the grain boundaries from the volume expansion associated with the selective oxidation of the Al phase to form Al₂O₃. Al-rich NbAl₃ alloys are not suitable for high-temperature use because the Al phase melts at 660°C. Large additions of Ti where

found to inhibit pesting without the formation of the Al phase, but move the alloy microstructure outside the NbAl₃ phase field.

The outlook for NbAl₃ as an oxidation-resistant high-temperature structural alloy or coating is poor. Recent alloy development efforts related to NbAl₃ have been directed toward its incorporation as a minor phase in a multiphase alloy. [11]

b) Nb-Ti-Al

It was shown that large quantities of Ti inhibit pesting of NbAl₃ [12,22]. Perkins et al. [35] found that a minimum of 44 at% Al (Nb:Ti approximately 1:1) was needed in ternary Nb-Ti-Al alloys to promote protective Al₂O₃ formation at 1400°C in air. Optimum behaviour was observed in a narrow composition region centered around Nb-25Ti-50Al at%. Addition of 3-5 at% Cr and 4-6at% V (for Nb and Ti) was found to reduce the minimum amount of Al needed for Al₂O₃ scale formation to 38 at%, by reducing the solubility and diffusivity of oxygen in the alloy.

Addition of 5-10 at% Si was also found to be beneficial but only in short term (10-20h exposure) at 1100°C [36]. Breakaway oxidation was observed after longer times. The Si also embrittled the alloys and reduced their melting point [22].

On the basis of a study of Nb-Ti-Al alloys with addition of small amounts of Cr and V, Perkins et al. [30,35] speculated that the transition to Al₂O₃ scale formation at high temperature results from increased Al diffusivity in the alloy, owing to a transformation of the microstructure.

However, a detailed mechanistic understanding of the transition to the protective Al₂O₃ scale formation at high-temperature in σ - γ - β Nb-Ti-Al alloys has not been achieved. It will probably require investigations on the solubility and diffusivity of oxygen and Al in each of the three phases in the 1000-1400°C range and detailed knowledge of the phase boundaries (Fig. 9).

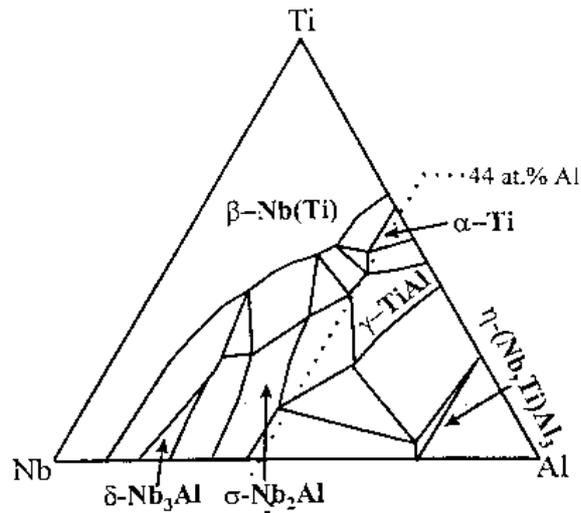


Fig. 9

Figure 9: Schematic 1200°C Nb -Ti-Al isotherm (at.%) [11]

The outlook for an oxidation-resistant, high-temperature structural alloy based in the Nb-Ti-Al system is, therefore, considered as poor [11].

Cerba [37] studied in 1993 the oxidation performances of some alloys in the Nb-Pd-Al and the Nb-Ru-Al systems mainly because of the B2 phases existing in both aluminide systems, as well as positive effect of such precious metals on oxidation of Ni-base alloys. The results at 1000°C are summarized in Figure 10.

All the alloys showed the same type of protection, with a duplex layer constituted with Al_2O_3 between the alloy substrate and an external NbAlO_4 scale. For the Ti-containing Nb-Ru-Al ones, the oxides which formed at the surface were both TiO_2 and TiNb_2O_7 .

No significant study with this kind of Nb aluminide-based alloys was reported later.

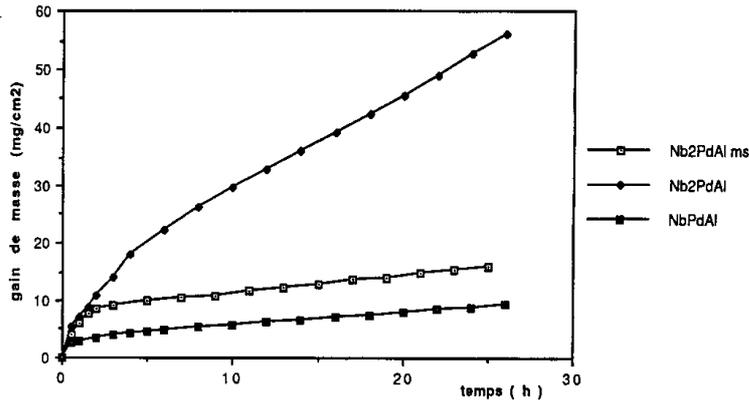
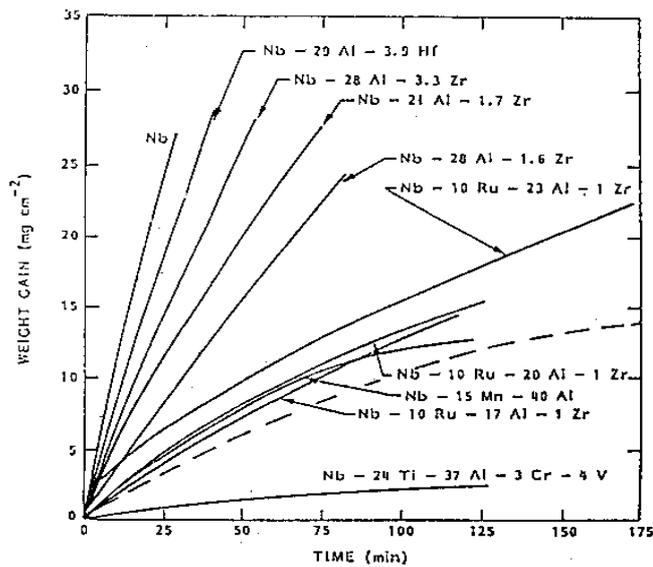


Figure 10 : Oxidation results for Nb(Ti)-Pd(Ru)Al alloys at 1000°C

a



b

- a. NbPdAl alloys
- b. Other Nb-aluminides

2.2. Niobium-base composites

An in-depth analysis of oxidation behaviour indicates that oxidation-resistant ductile Nb-base alloys are not technically feasible and that the oxidation resistant Nb-base intermetallics may be of little value as high-temperature structural materials. The high solubility and diffusivity of oxygen (and most likely nitrogen) in niobium preclude selective oxidation of aluminum to form external scales at low aluminum concentrations, even in the absence of transient oxidation. Alloying to reduce oxygen solubility and diffusivity is possible, but the alloy does not remain a ductile, high-melting point Nb-base alloy.

The use of dispersion in ductile Nb-base alloy materials has been suggested as an approach to improving oxidation resistance without having to produce aluminides or silicides as the matrix phase.

One approach for Nb alloy development was to start with a solid solution of Nb and other elements and to add particles containing iron and aluminum to act as sources of these elements to form protective scales. This approach has been evaluated without success by Svedberg et al. [24]. Non-protective oxides with high rates of surface recession resulted from a range of experiments with alloy B-66NB (Nb-28W-2Hf-0.06C, wt.%) as a base and $\text{NbFe}_2/\text{NbAl}_3$ as the dispersed particles.

The feasibility of adding dispersed particles to promote the formation of alumina or silica scales on ductile Nb-base alloys has been evaluated from a fundamental point a view by Meier at the University of Pittsburg. He concluded that dispersed particles and other alloy additions must reduce the high permeability of oxygen in a bcc Nb matrix by several orders of magnitude and, in additions, suppress the formation of Nb_2O_5 as a transient oxide for the approach to be feasible.

Dispersed particles as W, Hf and C cannot provide the needed reduction in oxygen uptake to prevent internal oxidation at low aluminum concentrations, and will have little effect on transient oxidation behaviour [22].

New generation of composites: Nb-silicide-based composites

The basis for the Nb-silicide-based in situ composites is the binary Nb-Si phase diagram (Figure 11).

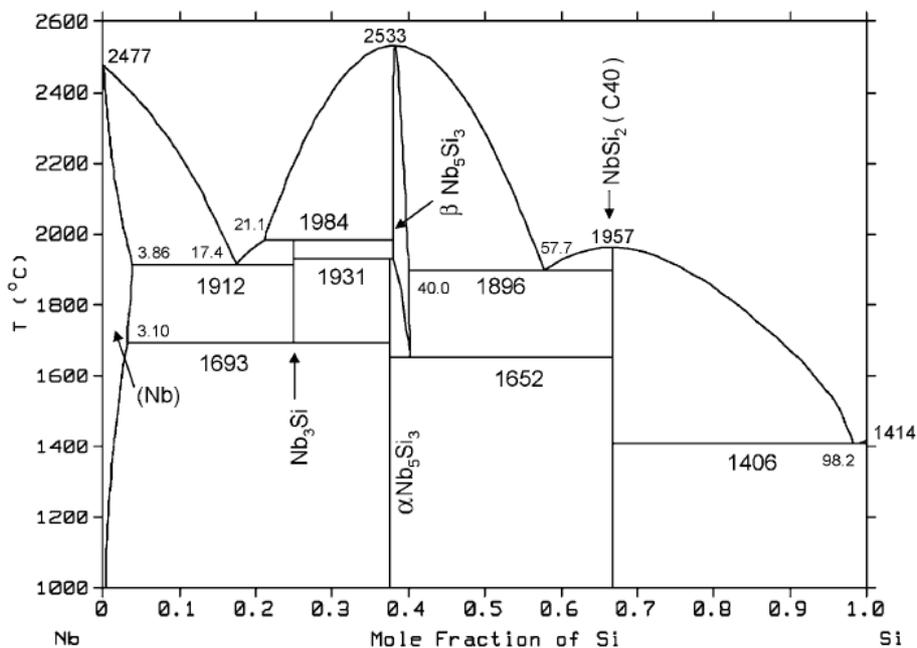


Figure 11: Schematic Nb-Si Phase diagram

The Nb-silicide-based composites consist of a Nb_{ss}, with Nb₃Si and/or Nb₅Si₃ silicide phases (Figure 12).

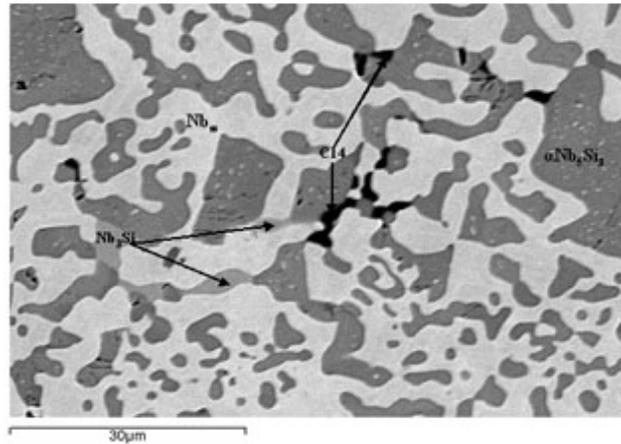


Figure 12 : typical microstructure for a Nb-silicide-based composite [38]

Often referred to as refractory metal intermetallic composites (RMICs), the salient characteristics of these Nb-based alloys are multiphase microstructures comprised of silicides, Laves phases, and Nb solid solution. The silicides and Laves phases are intended to provide high-temperature strength and oxidation resistance, while the “ductile” Nb solid solution is intended to provide tensile ductility and fracture resistance at ambient temperature.

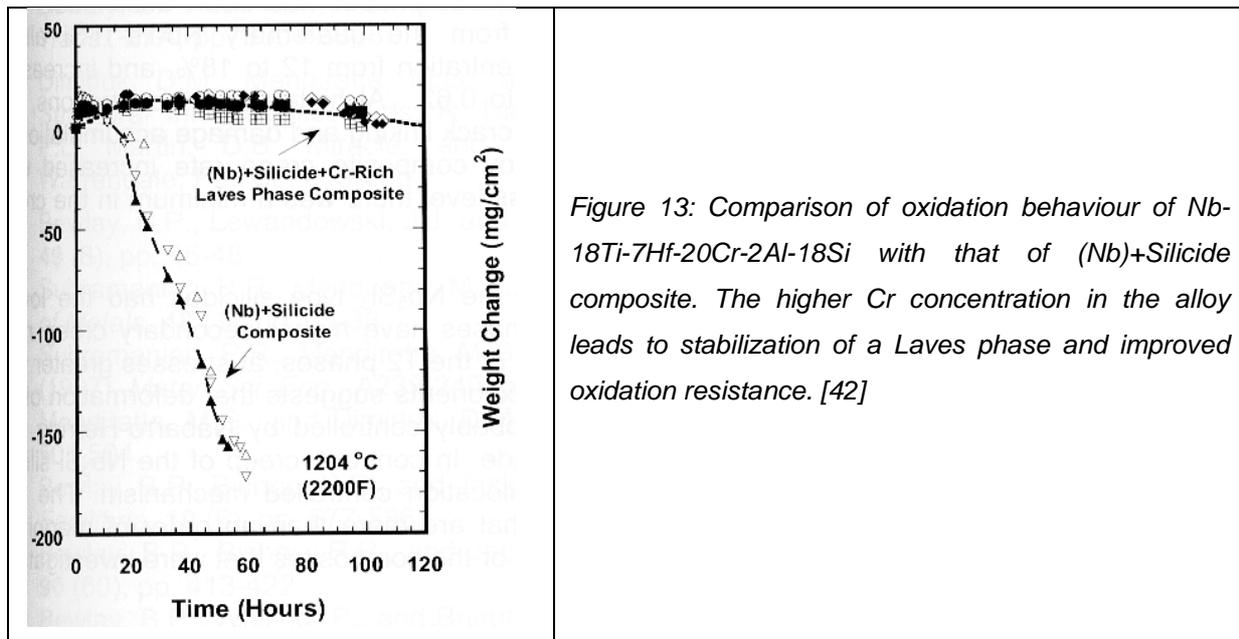
The oxidation resistance of these multiphase Nb-based alloys, which is substantially better than that of conventional Nb alloys, is comparable to that of Ni-based superalloys at 1000 °C. Unfortunately, the oxidation resistance of the multiphase Nb-based alloys is still inadequate for structural materials in the 1200 °C to 1400 °C range, as the oxides that formed on these materials are non-protective [39,47]. For both static and cyclic oxidation, the oxidation products of Nb-base *in situ* composites are a mixture of oxides that include Nb₂O₅, CrNbO₄, Ti₂Nb₁₀O₂₉ and Nb₂O₅ · TiO₂ with small amounts of cristoballite SiO₂ and GeO₂. It has also been noted that the oxidation resistance of Nb-based multiphase alloys was enhanced by the formation of CrNbO₄ instead of Nb₂O₅, Ti₂Nb₁₀O₂₉ and Nb₂O₅ · TiO₂ [40].

To improve the oxidation resistance of the Nb-base *in situ* composites, it is necessary to promote the formation of a more protective-oxide layer.

Typically, compositions from 12 to 25 at.% Si have been investigated. There is intrinsic thermodynamic stability of the phases in these composites, which is a critical requirement for long-term applications at elevated temperatures. In some composites, a small volume

fraction (<0.15) of an NbCr_2 -based Laves phase has also been added for improved oxidation resistance (

Figure 13) [41,42].



A typical composition is Nb-19Ti-4Hf-13Cr-2Al-4B-16Si [42]. This composite consists of Nb with a volume fraction of 0.55, large-scale ($\sim 100\mu\text{m}$) Nb_5Si_3 with a volume fraction of 0.35, and a fine-scale ($\sim 10\mu\text{m}$) NbCr_2 -type Laves phase with a volume fraction of ~ 0.10 . Most of the research programs have focused on developing a fundamental understanding of the mechanical behaviour and oxidation resistance of the Nb-RMIC system.

In order to establish a balance of mechanical properties that satisfies all of the engineering requirements, alloy development must make engineering trade-offs between high-temperature strength, creep resistance, oxidation resistance, low-temperature ductility, toughness, and damage tolerance.

Figure 14 describes the typical cyclic oxidation resistance for the uncoated Nb-silicide-based composites [41]. The measured material loss rate for typical Nb-silicide composites is shown as a function of temperature. The increase (~ 10 times) in oxidation resistance of recent Nb-silicides in comparison with those developed prior to about 1998 is evident [42]. There are two cyclic-oxidation-resistance goals for Nb-silicide composites: a short-term goal and a long-term goal. The short term goal is for loss of $<200\mu\text{m}$ in 10 hours of test-stand

demonstration exposure at 1370°C. The long term goal is for a loss <25µm in 100 hours at 1315°C. The oxidation goals for these advanced high -temperature materials are derived from the requirement to achieve the oxidation life at 1315°C that 2GSX superalloys presently display at 1150°C [42,43,44].

The best current Nb-silicide-based composites possess a temperature capability (<25µm lost in 100 hours) of ~1200°C. Achieving the 1315°C goal and simultaneously achieving the rupture-strength, fatigue, and fracture-toughness goals represents significant challenges.

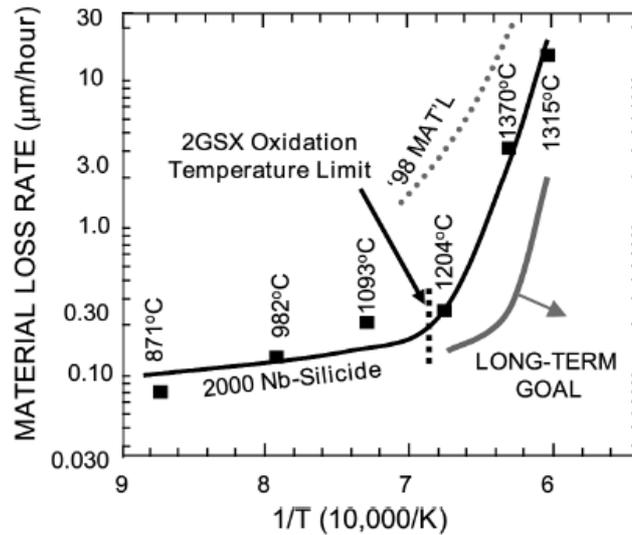


Figure 14: cyclic oxidation behaviour of a recent Nb-silicide composite alloy [45]

In recent alloy developments, several design-experiment interactions have been performed to characterize the composite oxidation behaviour as a function of bulk alloy composition [42]. The composition-oxidation relationship varies with temperature, and, as a result, the optimization of chemistry for oxidation resistance will need to consider the length of service in each temperature regime. However, optimum oxidation resistance can be achieved for chemistries with Nb:(Ti+Hf) ratios of 1.8 to 2.1 and Si levels of 17 to 19 at.%; these composition ranges also offer excellent creep behaviour. Geng et al. [46] studied the effect of Mo, Ti and Hf on the oxidation of Nb-Si-Cr-Al alloys and reported that the oxidation resistance of the composites at 800°C was dramatically increased by the addition of Ti and the decrease of Mo content which should not exceed 2 at.%. It was also found that the oxidation behaviour was controlled by the oxidation of the solid solution phase and was sensitive to the volume fraction of Nbss

The Cr, Al, and Ge additions are intended to improve oxidation resistance [47], while Si is intended to provide oxidation and creep resistance [43] through the formation of various refractory metal silicides (e.g., alloyed Nb₅Si₃, Nb₃Si, Ti₅Si₃, and Ti₃Si) and Laves phases

(e.g., alloyed NbCr₂). Cr stabilizes the Cr-rich Laves phases at bulk compositions of greater than ~5 at.% [41,42,48]. Zelenitsas *et al.* [49] showed that Si containing C14 Laves phase was not beneficial regarding the oxidation of some Nb silicide-based alloys at 800°C, while Bewlay *et al.* reported that the C14 Laves phase improves the oxidation resistance of these alloys at 1204°C and 1316°C (see

Figure 13)[50].

There have also been several previous studies on the substitution of elements (such as Ge, B, and Fe) for some of the main alloying elements; these include partial substitution of Ge and B for Si and partial substitution of Fe for Cr. The greatest positive effects have been observed for Ge, at levels up to ~6 at.%. Additions of B (2 to 6%) can also be beneficial, but higher levels of B reduce the oxidation resistance. Additions of Fe are almost equally as effective as additions of Cr at levels up to 5 at.%, but combinations of Cr and Fe are not more effective than Cr alone for the same total concentrations [41,42].

Pesting phenomenon in Nb-silicide-based composites

Refractory metals can be susceptible to pesting damage at intermediate temperatures (generally, <850°C). Addition of Al and Hf is known to reduce the pesting susceptibility of Nb-based alloys, but some Nb-silicide-based composites can still be attacked in this manner. Geng *et al.* observed the pest for Nb silicide-based composites (Nb-Ti-Si-Al-Cr-Mo-Hf alloys) oxidised at 800°C and explained that the pesting occurred due to a combination of the presence of elements that oxidised rapidly and the restricted deformation capability of the scales.

Alloying with tin has been very effective in managing pesting damage, such that it has been essentially eliminated in the temperature regime of 750 to 950°C. The addition of tin has minimal effect on oxidation at temperatures above 1200°C.

Pesting behaviour has been investigated in a number of Nb-silicide composites using air exposures at temperatures of 980°C, 870°C and 760°C ; typically, the samples were held at the test temperature for 60 minutes, cooled to room temperature, and then reheated to the test temperature. At the highest temperature, there is essentially no evidence of pesting after 100-hour exposures for a very wide range of alloy chemistries. However, at 870°C, pesting was observed in alloys that did not contain tin. Initial investigations indicated that alloys that

contained 1.5 at.% tin were essentially immune to pesting. Subsequently, a number of different alloys were prepared to investigate the tin effect in more detail. These studies resulted in the fact that additions up to 1.5 at% tin were equally effective as additions of 4.5 at% tin. The mechanism by which tin prevents pesting has not been investigated in detail [45].

Further investigations were made by Geng *et al.* [51,52,53] on the actual effect of Sn in the microstructure and the oxidation behaviour of Nb-Ti-Si-Al-Cr-Mo type alloys. They concluded that the alloying element Sn preferentially substitutes for Nb in the Nbss, and that the addition of Sn had a significant effect on the (Nb,Ti)ss, essentially leading to the formation of Sn-rich and Sn-poor parts in the solid solution in the as cast microstructure. In the presence of Sn, the Si solubility in the (Nb,Ti)ss increased considerably whilst the Cr solubility decreased. As a result of the decrease of the Cr solubility in the (Nb,Ti)ss, the Sn addition promoted the formation of the Si-rich C14 Laves phase and stabilised this phase at 1300°C [53].

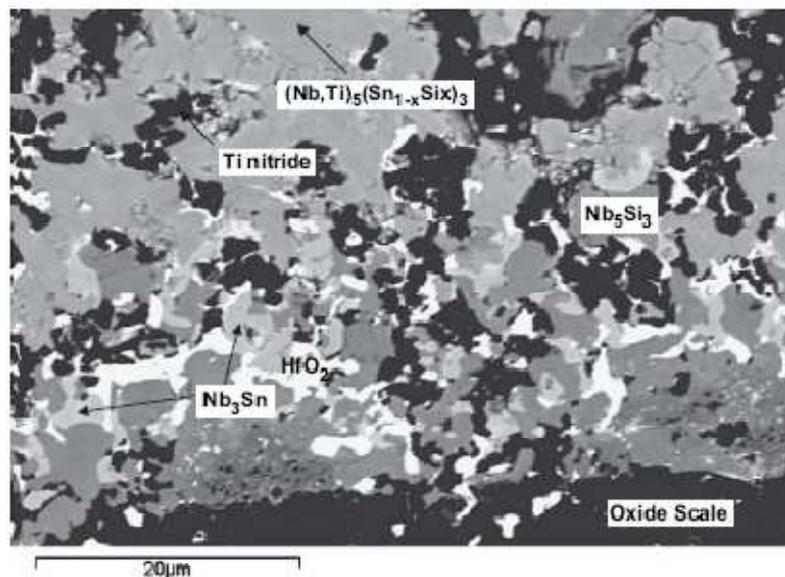


Figure 15 : BSE image showing the cross section of an Nb-24Ti-18Si-5Al-5Cr-2Mo-5Hf-5Sn alloy oxidised (1200°C/96 h in air): interface between oxide scale and diffusion zone [51]

From an oxidation point of view, they observed that the resistance was improved by the Sn addition (5 at.%), which suppressed the pest at 800°C and made the oxide scale (Nb_2O_5 , TiO_2 , TiNb_2O_7 , HfO_2 and SiO_2) more adherent. These results were attributed to the formation of TiN and $(\text{Nb,Ti})_5(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ phases in the diffusion zone at 1200°C which reduced the oxygen penetration into the base material, and that of Nb_3Sn at the scale/diffusion zone interface (Figure 15). Because of the key role of the Nbss in the oxidation process [49] of the

Nb silicide-based composites, the better oxidation at 800°C of Sn-containing alloys is attributed to the nature of the solid solution phase, in particular the increase of Si solubility (up to 3.4 at.%) and the high concentration of Sn (up to 10 at.%) [51].

Oxidation mechanisms of Nb silicide-based composites

The oxidation process of multiphase materials can take place in several forms without a common mechanism for their scaling behaviour. At least three different oxidation behaviours have been identified by experimental observations [54] which include:

- 1- independent oxidation of individual phases,
- 2- cooperative oxidation of two or more phases,
- 3- exclusive oxidation of a single phase to form a slow-growing, protective oxide layer that drastically reduces the oxidation kinetics of the multiphase alloy [54].

Concerning the Nb-base *in-situ* composite alloys, basically constituted with a Nb solid solution phase and a (Nb,Ti)₅Si₃ silicide phase, it appears that there is a substantial difference in the oxidation behaviour of the Nbss and the silicide phase: oxygen diffuses through Nbss very rapidly and forms oxides, while it leaves the silicide phase virtually unattacked. In addition it appears that grain boundaries and interfaces assist the oxygen diffusion in the alloys [46,49,55]. Menon et al. [55,56,57] proposed a possible mechanism of oxidation of a wide variety of multicomponent Nb-Ti-Si alloys and concluded that:

- the mechanism is not changed to any extent by alloy chemistry though the kinetics appears to be influenced,
- oxygen diffusion into the Nbss occurs rapidly and due to the substantial solubility for oxygen alloy oxidation is rapid,
- selective internal oxidation of alloying elements like Hf appears to occur due to its high thermodynamic stability,
- oxygen solubility in the silicide phase appears to be limited as well as the oxygen diffusion,
- oxygen diffusion is substantially aided by the internal defects in the alloy with the grain boundaries and phase boundaries acting as short-circuit diffusion paths.

During these stages of oxidation, the kinetics can be roughly described by a modified Wagner mechanism in which diffusion of oxygen through the oxide scale, as well as substantial dissolution of oxygen in the Nbss, is considered and a cubic law can describe the weight change kinetics:

$$\Delta w = Kt^{1/3}. [55]$$

A particular feature is also observed during oxidation of Nb-silicide composites at temperatures of 900°C or less [46,55]: the surface of the oxidised alloys was characterized by cracks parallel to the surfaces just below the oxide layer. This observation is distinct from pitting commonly associated with low temperature breakaway oxidation and discussed previously in this part. Actually, small cracks form just below the surface oxide layer and appear mostly in the 5/3 silicide phase. These cracks seem to follow the sample geometry or in other words the oxygen concentration profile as can be clearly seen from Figure 16. This phenomenon was also observed at 600°C [55].

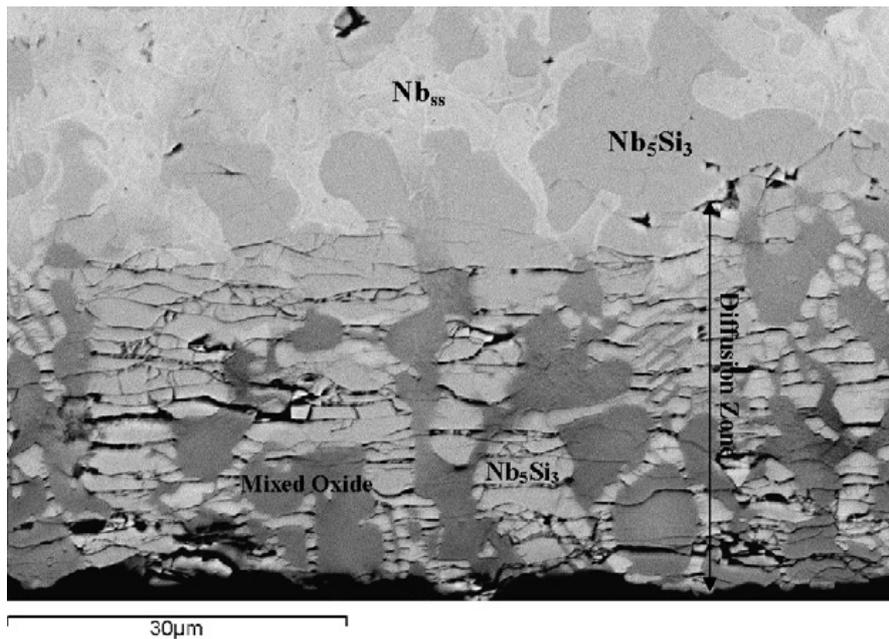


Figure 16 : BSE image of the cross section of Nb-24Ti-18Si-5Al-5Cr-2Mo-5Hf after oxidation at 800°C for 100 h [46]

This surface cracking is indeed associated with oxidation since heat treatment of the same alloys at these temperatures in inert atmosphere did not introduce cracking of the silicide phase. It is then clear that high residual stresses are being developed in the Nbss during oxidation, and the silicide that is presumably brittle even at these temperatures fractures under these stresses. Nb_2O_5 has a negative CTE and fine scale precipitation of the oxide in the Nbss may lead to generation of residual stresses in the Nbss. At higher temperatures, lower CTE, together with the ability of the silicide phase to sustain plastic flow prevents fracture of the silicide phase. To test this hypothesis, Menon et al. measured residual stresses generated during oxidation at 800°C from XRD experiments. Figure 17 shows the plot of residual stresses as oxidation progresses, demonstrating that compressive stresses are quickly developed within the Nbss during the initial stages of oxidation. Further, it appears that once the stresses reach a critical value, fracture of the brittle phase (silicide) occurs, thus relieving the stresses. [58]

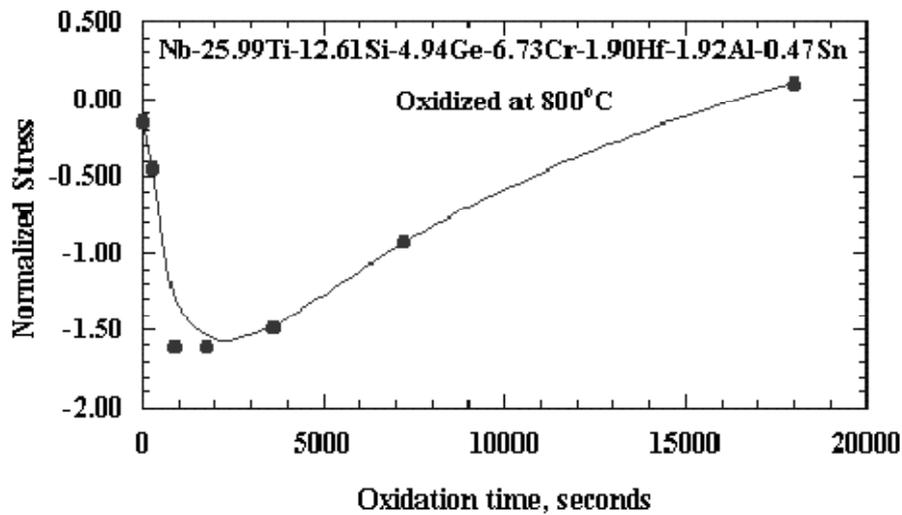


Figure 17 : Plot of experimentally determined residual stresses developed in the Nbss during oxidation at 800°C [58]

More recently, K.S. Chan [59] studied through experimental data and computational modeling the cyclic oxidation behaviour of five Nb-Ti-Hf-Cr-Ge-Si *in-situ* composites, and concluded that:

1. The cyclic-oxidation behaviours of Nb-base *in situ* composites are bounded by those of independent oxidation and the selective oxidation of the most reactive element to form an exclusive continuous layer.
2. The oxidation behaviour of the Nb solid-solution phase and the formation of $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$ dominates the cyclic-oxidation behaviour of Nb-base *in situ* composites.
3. The exclusive formation of a continuous layer of Cr_2O_3 or SiO_2 on Nb-base *in situ* composites is more difficult than the formation of a layer of mixed oxides with Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , and SiO_2 .
4. The formation of a continuous layer of CrNbO_4 by interaction of Nb_2O_5 and Cr_2O_3 may provide oxidation resistance in Nb-base *in situ* composites for up to 500 hr at 1100°C.
5. For Nb-base *in situ* composites, a high volume fraction of small (5–10 μm) Laves and silicide phases is required for the formation of a continuous CrNbO_4 oxide layer. [59]

Despite significant improvements in recent years, the oxidation resistance of niobium-base *in situ* composites is still inadequate for high-temperature applications because of their fast oxidation and the difficulty to form a coherent, protective-oxide layer on the Nb solid solution. Thus, oxidation-resistant coatings for these alloys remain necessary.

3. OXIDATION BEHAVIOUR AND PROTECTION OF MOLYBDENUM AND MOLYBDENUM ALLOYS

Since the early 1950s, considerable research efforts have been directed toward development of oxidation resistant Mo alloys and protective coatings for high-temperature structural applications [60]. Mo has a high melting point (2623°C) and high Young's module (324 GPa at room temperature) with good strength retention at high temperatures. In addition, alloy development efforts including carbide strengthening, solid-solution strengthening and dispersion strengthening have further improved the high-temperature mechanical properties. However, the major problem with Mo alloys is their inadequate oxidation resistance, and even with some success with coatings, the possibility of catastrophic failure from oxidation still exists. The main reasons for poor oxidation resistance is that for Mo metal the end product of oxidation is the oxide MoO₃, which melts at ~794°C and is volatile at ~704°C, thus making improvement by alloying difficult.

There have been several reported works on the oxidation of molybdenum, Floquet et al. [61] concludes that Mo oxidizes to the thermodynamically most stable oxide, orthorhombic MoO₃, beginning at 350 °C; the MoO₃ scale starts to sublime at ~500 °C, and melts at 800 °C. The earlier work by Jones et al. [62] showed that the oxidation kinetics is one of parabolic weight gain (limited by oxygen diffusion through MoO₃ scale) at 524 °C, but linear weight loss at 649 and 704 °C.

3.1. *Molybdenum Silicides*

Mo-based silicide alloys are considered as candidates for operating temperatures above working temperatures of current superalloys. The principal compounds in the Mo-Si system are Mo₃Si, Mo₅Si₃ and MoSi₂ (Figure 18).

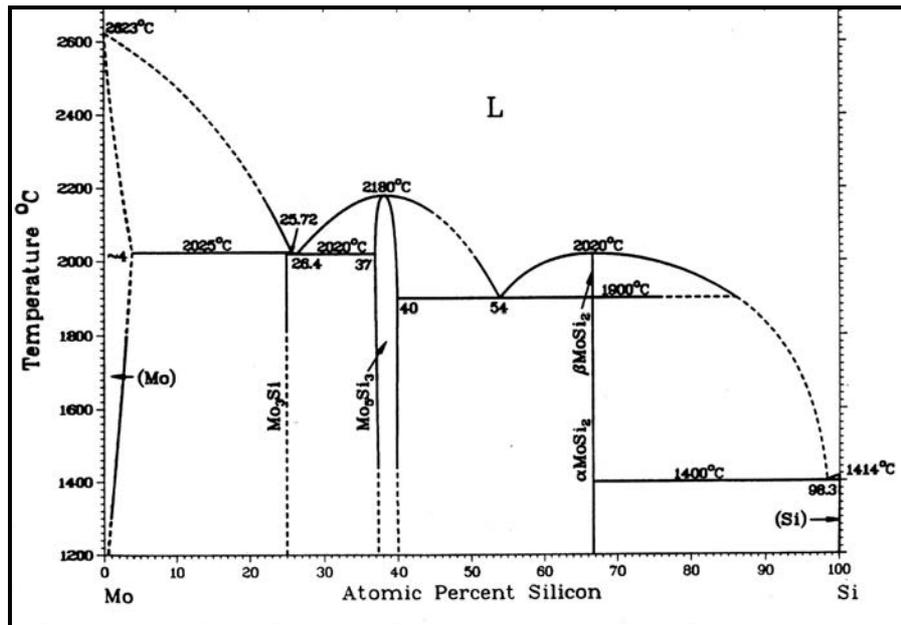


Figure 18: Phase diagram of Mo-Si system

Here are some global considerations about Mo silicides [2]:

Oxidation of Mo silicides strongly depends on the exposure temperature. Accelerated oxidation at low temperatures is generic to all forms and compositions of Mo silicides. Three regimes are present in the oxidation of these materials. These are protective scaling, non-protective scaling, and accelerated oxidation or “pestring”. Pestring is the result of the occurrence of accelerated oxidation within microcracks, accompanied by a large volume increase; the result of such reactions is that the material is transformed into powder. Grain boundaries alone do not lead to pestring because dense hipped MoSi₂ did not pest even though it was poly-crystalline; also, single-crystal Mo₅Si₃ does pest. Fabrication method may not have a dominant effect on pestring in as much as materials made by both conventional melting/casting and powder metallurgy routes pest. Because MoSi₂ is a stoichiometric compound, the fabricated material normally contains excess Si or Mo. The composition, microstructure, and density of the starting material seem to have a large influence on the oxidation performance of these alloys.

The oxidation behaviour of Mo silicide alloys is pre-dominantly dictated by exposure conditions, which in turn determine the relative growth rates of silica and Mo oxide. At high temperatures (>1000°C), SiO₂ scale forms and seals the surface and the alloy exhibits protective scaling. At intermediate temperatures, SiO₂ forms slowly and generally does not fully seal the surface or the grains of silicide and Mo oxide has a tendency to form continuously and volatilize. Under such conditions, the alloy may not develop a protective silica scale and may exhibit non-protective scaling. At low temperatures, SiO₂ does not form

fast enough to provide protection, and the oxidation process is dominated by formation of volatile Mo oxide. Although oxidation to form SiO_2 on the surface of the alloy is beneficial, if it occurs in the interior of the sample, the alloy may be subjected to pesting attack because of a large increase in volume of 340 and 180%, respectively, when MoO_3 is formed from Mo and SiO_2 is formed from Si. Porosity and preexisting cracks in the starting material have a large influence on oxidation performance in that the oxidation in the interior of the alloy can lead to widening of the cracks and enlargement of the pores and thus further accelerate the oxidation reaction.

Several studies have been conducted to achieve protective oxidation of Mo silicides by addition of a third element such as Al, Ta, Ti, Zr, or Y. All of these additives form oxides that are more stable than SiO_2 and it is thought that the effect of their scavenging for O may accelerate the scaling process and thereby prevent or minimize Mo oxide formation. The addition of these elements, Al in particular, reportedly reduces pesting by formation of an amorphous Mo-Si-Al-O phase in the initial cracks and voids. However, the growth rates for the oxides of any of these third-element additions (at low concentration) are fairly low and comparable to that of SiO_2 and may not fully minimize pesting attack at low temperatures. [2]

Among all the Mo silicides, MoSi_2 has been the subject of the most intense study. Key aspects of MoSi_2 and other Mo-silicides oxidation behaviour will be reviewed in the next part.

3.1.1. MoSi_2

For decades, molybdenum disilicide (MoSi_2) has been extensively studied because it has an excellent oxidation resistance at high-temperature (up to 1700°C). Even though MoSi_2 has an advantage over other candidate materials in terms of the oxidation resistance, it is very brittle, has a low creep-strength above 1200°C, and has poor oxidation resistance at moderated temperature (600-800°C) because of its 'pe sting behaviour' (Figure 19).

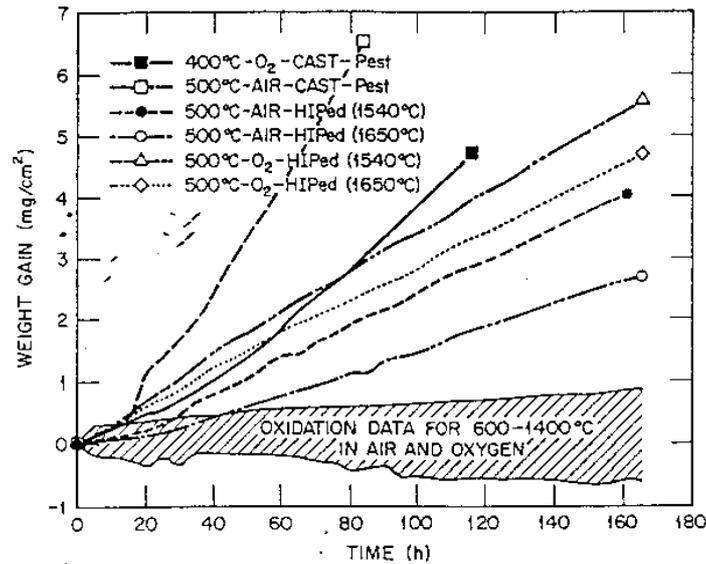


Figure 19: Isothermal oxidation data for MoSi_2 [11]

The high temperature oxidation behaviour of MoSi_2 has been extensively studied. It has been established that the excellent oxidation resistance of MoSi_2 at high temperatures is due to the formation of a self-healing, glassy silica (SiO_2) layer which protects the substrate from further attack by oxygen.

The destructive oxidation was termed the 'MoSi₂ pest' by Fitzer [63] who first observed it. In the pest temperature regime, MoSi_2 loses its metallic structure and is converted into small particles of disilicide covered with a voluminous greenish-yellow powder. Extensive research has been carried out in order to understand the mechanisms involved in this phenomenon [6]. It has been suggested that for polycrystalline samples, the pesting of MoSi_2 involves grain-boundary diffusion of oxygen.[5] The presence of MoSi_2 crystals among the formed oxides shows that the grain boundaries are the first region to undergo the pest reaction, and formation of MoO_3 , and SiO_2 , takes place in the sample. As a result, substantial internal stresses develop. These internal stresses may arise in three different ways:

- (1) volume expansion caused by the formation of MoO_3 and MoSi_2 at grain/particle boundaries;
- (2) internal pressure build-up caused by the volatilization of MoO_3 , and
- (3) the uneven stress distribution resulting from the formation of protruding MoO_3 whiskers.[5]

In terms of volume expansion, the molar volume change from MoSi_2 to SiO_2 plus MoO_3 , is about +250%. Such a significant molar volume expansion can generate large internal stresses at grain-boundaries. With regard to the internal pressure (or blister formation) caused by the volatilization of MoO_3 , it should be pointed out that the vapour pressure of

MoO₃, in the pest temperature range, 673-773 K, is quite high [64]. Finally the whiskers can produce uneven stress states between grains; this would further open up the internal structure of polycrystalline MoSi₂. Once the internal structure of a sample is opened up and more interfaces are produced and exposed to oxygen, pest reaction via volume diffusion of O₂ readily proceeds. [65]

Effects of Alloying Additions

Work to improve the oxidation-resistance of MoSi₂ by alloying additions has had only limited success.

- Addition of Ge (to form GeO₂ glass) improve performance with regard to susceptibility to pest disintegration by improving the physical integrity of the silicide [66].

- It has been reported that adding Al to Mo-Si to form Mo(Si,Al)₂ did not eliminate pesting but reduced the rate compared with MoSi₂ [67]. On the other hand, Stergiou et al. [65] found that addition of Al suppressed pesting of MoSi₂, although it was shown that Al as an alloying addition to MoSi₂ did not improve overall intermediate temperature oxidation resistance, because Al₂(MoO₄)₃ was formed instead of SiO₂ [68]. At higher temperature Al additions resulted in alumina formation, which then reacted with SiO₂ to form mullite. This resulted in a somewhat protective scale consisting of a mixture of mullite and SiO₂ [68,65].

- Yanagihara et al. [69] added Al, Ti, Ta, Zr, or Y to MoSi₂ as substitutes for Mo and oxidized these compositions at high temperatures (1435-1685°C). They found that (Mo,Ta)Si₂ had similar oxidation behaviour to MoSi₂ (protective SiO₂ was formed on both). The presence of Zr or Y led to much higher rates of oxidation compared with MoSi₂ owing to internal oxidation. The addition of Al led to a much higher rate constant because the melting point of the silica scale was depressed such that liquid MoSi₂ formed. The Al₂O₃ scale that formed was adherent but could be dissolved by the molten SiO₂. The rates for (Mo,Ta)Si₂ were similar to that of SiO₂ below the eutectic temperature of the TiO₂-SiO₂ system (1550°C). Yanagihara et al. [63] concluded that at these high temperatures, the composition of the SiO₂ scale which dissolves the oxide of the third element (X_mO_n) should be in the hypereutectic region above the eutectic temperature of the SiO₂- X_mO_n region.

Because of these drawbacks, its brittleness and pesting behaviour, MoSi₂ is not suitable as a high-temperature structural material.

MoSi₂ composites

Although composites of MoSi₂ are being developed to overcome mechanical property deficiencies, reinforcement materials usually lead to degradation of oxidation resistance, owing to the introduction of impurities and additions of fast paths for transport of the oxidant [13].

- The introduction of Nb particles into MoSi₂ severely degraded oxidation resistance at 500°C [70].
- MoSi₂ reinforced with Al₂O₃ suffered significantly less weight gain at 400°C, 500°C and 600°C than Monolithic MoSi₂ [71]. At 900°C, however, the SiO₂ which formed on the Al₂O₃-MoSi₂ composites reacted with the Al₂O₃ particles to form aluminosilicate glass. At 1200°C, a uniform, continuous aluminosilicate glass layer formed. The rate constant was approximately twice that of MoSi₂.
- Two separate studies have shown that introduction of TiB₂ reinforcement into MoSi₂ does not detrimentally affect oxidation behaviour at 500°C [71,15], although oxidation-resistant at higher temperatures is expected to be problematical. No peeling was observed up to 1000 h at 500°C.
- The addition of 30-50 % Si₃N₄ particles to MoSi₂ improved resistance to low-temperature accelerated oxidation [72]. A SiON₂ product formed and eliminated peeling.

3.1.2. Mo₅Si₃

Mo₅Si₃ is the highest melting compound in the Mo–Si binary phase diagram with a melting point of 2180°C. In addition, it exhibits a small compositional homogeneity range. It crystallizes in tetragonal W₅Si₃-type structure with no phase transformation from room temperature to its melting point, and it melts congruently. Compared to molybdenum disilicide, Mo₅Si₃ has a more complex structure with 4 formula units per unit cell, hence it is expected to have better creep resistance. In fact, compressive creep rate for this material was measured to be an order of magnitude lower than that of MoSi₂ [73].

Mo_5Si_3 has been previously considered for high temperature structural applications. It was quickly abandoned for mainly two reasons, low oxidative stability at moderate to high temperatures, and microcracking presumably due to thermal expansion anisotropy. Bartlett, et al. [74], modeled the oxidation of MoSi_2 and Mo_5Si_3 using a kinetic model based on the rate of dissociation of respective silicides to generate silicon and its consumption by the available oxygen at the reaction interface. Though the model ignores the microstructural aspects of the SiO_2 scale formation, it predicts that Mo_5Si_3 will oxidize actively in air atmosphere unless the temperature is above 1650°C. Thus, Mo_5Si_3 was considered intrinsically unstable during oxidation in air at temperatures below 1650°C. These predictions were corroborated by experimental data at various oxygen partial pressures and temperatures by several studies. Cyclic oxidation by Anton and Shah [73], at 1149°C also showed catastrophic failure in 20 1h- cycles, indicating that an adherent, passivating layer does not form at these temperatures.

3.2. Mo-Si-B composites

In order to improve the oxidation behaviour of Mo_5Si_3 by scale modification, the Mo–Si–B system was chosen for investigation [75,76]. Compositions around the Mo_5Si_3 compound requiring small boron additions were selected. These materials were exposed to a flowing air atmosphere at elevated temperatures, and Figure 20 **Erreur! Source du renvoi introuvable.** shows the oxidation behaviour of a typical boron-doped Mo_5Si_3 composition. For comparison, the oxidation behaviour of undoped Mo_5Si_3 over a temperature range of 800–1200°C is also illustrated.

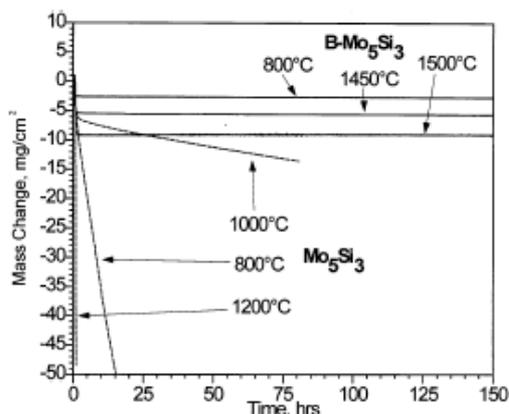


Figure 20: Isothermal oxidation of undoped Mo_5Si_3 and boron-doped Mo_5Si_3 (Mo 16.1 Si–1.2 B) from 800 to 1500°C in flowing air. [76]

A scale containing Si and B formed on the B-doped silicides, which was in contrast to the chalky white product formed on undoped Mo_5Si_3 . No peeling of Mo_5Si_3 -B was observed [76].

Meyer and Akinc [75] ascribe improvement in the oxidation-resistance of Mo_5Si_3 on addition of up to approximately 2 wt% of B to the development of a B-doped SiO_2 layer when temperatures exceed approximately 1050°C . At these temperatures, it is thought that a lower-viscosity SiO_2 product can flow to form a somewhat protective scale. At lower temperatures ($800\text{-}1000^\circ\text{C}$), the lack of viscous flow and the presence of MoO_3 prevents the formation of a compact layer, although mass losses (probably because of volatilization of MoO_3) are still quite limited relative to undoped Mo_5Si_3 . [11]

The reasons for this improved oxidation behaviour are believed to result from the formation of a boron-added silica glass (or silicate glass), which has a lower viscosity than pure silica glass. The low viscosity silicate glass can flow to fill cracks and pores in the oxide scale resulting from either manufacture defects or the volatilization of MoO_3 . As the result the temperature range in which pesting occurs can be reduced. [77]

Recently, Meyer et al. [78] have reported on scale morphologies at temperatures of $600\text{--}800^\circ\text{C}$; further they showed that oxidation rates at 1000°C are proportional to scale viscosity. There are limited studies [79,80] on oxidation of B-containing silicon; these have shown that B-containing Si oxidizes faster than either Si or B forming a mixture of B_2O_3 and SiO_2 .

When B is added to the Mo-Si system, Mo, Si, and B can form a ternary phase called T2 with a composition Mo_5SiB_2 [76]. Although T2 is believed to provide good oxidation resistance from the boron-added silica glass that forms when it is oxidized, limited experimental data on the oxidation behaviour of T2 exists. Furthermore because of the problems with brittleness, interest has recently shifted toward the Mo-rich Mo-Si-B alloys which contain Mo as a bcc solid solution. Because of its fracture toughness, the presence of the metal phase may help to improve the fracture toughness of multiphase Mo silicides intermetallics. From previous researches from Liu et al. [81], Schneibel et al. [82]; and Choe et al. [83], cast and heat-treated alloys in the Mo- Mo_3Si -T2 phase field can have fracture toughness values significantly better than that of MoSi_2 . The assumption for the alloy design is that presence of the bcc-Mo solid solution will provide for improved fracture toughness of the multiphase alloy while the T2 and Mo_3Si phases will provide Si and B needed to form an oxidation resistant protective scale. However, different relative amounts of Si and B are expected to strongly affect the properties of the silicate glass that can form at elevated temperatures. [77]

Parthasarathy et al. [84], according to previous works and their own results proposed mechanisms for a typical Mo-rich Mo-Si-B alloy (Mo-11Si-11B, at.%) oxidation behaviour. They also summarized very well the implications:

- Oxidation at low temperatures (500-800°C)

Between 500 and 600°C, it is seen that the presence of B and Si in the alloy helps slow the kinetics of oxidation significantly. This is supported by the observation of the formation of a scale that is rich in Si and O and presumably B, which must play a role in obtaining coverage. The kinetics is still faster than what would be expected from pure silica-former, since the scale contains B which is known to enhance oxygen diffusion. While a silica scale that covers the entire surface forms, it does not prevent Mo from oxidizing into the scale. The MoO₃ loss occurs at higher temperatures leading to a transition, at nearly 650°C, from weight gain to weight loss. The B- SiO₂ scale growth is much faster than a silica former, most likely due to the high B-content in the scale (Figure 20).

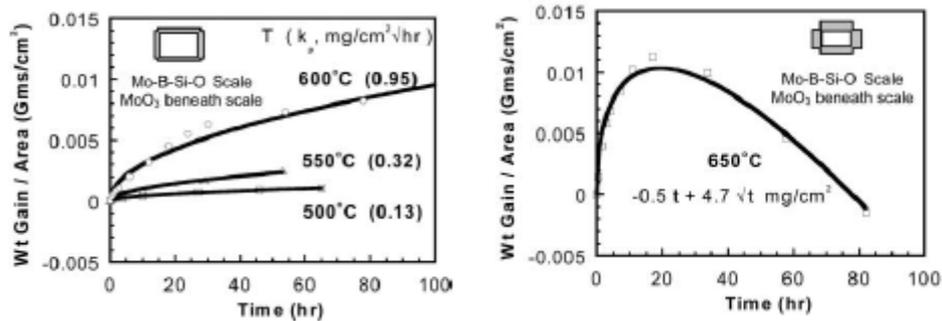


Figure 20: oxidation kinetics measured on a Mo-12Si-12B alloy at different temperatures [84]

Enhanced gaseous permeation of MoO₃ through the boron-rich borosilicate is the probable cause for the poor oxidation resistance at 700°C. In addition, the effect of B₂O₃ on the diffusion of oxygen is to increase it at the rate of four or five orders of magnitude. This suggests that the poor oxidation resistance of Mo-Si-B alloys in this temperature range must be due to the high B-content of the scale, which enhances oxygen diffusion and MoO₃ permeation across the scale; the temperature is high enough to form B-rich scale, but not enough for B₂O₃ volatilization.

At 750°C, the oxidation is still fast, although a parabolic kinetics is seen. At temperatures above 750°C, the protection gradually increases with increasing temperature. Again this is attributed to increasing volatilization of B₂O₃ with temperature, which will keep the silica low in B-content thus decreasing diffusivity/permeability of oxygen and/or Mo.

- Oxidation at intermediate (800°C) and high (1300°C) temperatures

The processes involved in the oxidation of the Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si are proposed to involve the steps shown in Figure 21.

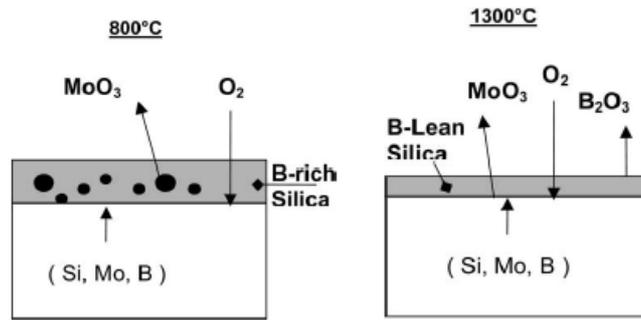


Figure 21: Proposed processes involved in the oxidation of Mo-Si-B alloys. [84]

During the transient stage there is evaporative loss of Mo as MoO_3 (gas) at both temperatures. This is impeded and slowed significantly by the formation of B-containing silica. Full coverage of the surface is ensured by the fluxing (lowering of viscosity) of the silica by B_2O_3 that forms by oxidation of B. The lowered viscosity due to the presence of B_2O_3 must play a significant role in the coverage, since no protection is obtained in Mo-Si alloys of similar compositions with no B [76]. Soon after the B-containing silica forms, the kinetics is slowed down to a parabolic weight change, limited by inward oxygen diffusion through the silica scale [76]. The further oxidation of Mo requires the outward permeation of gaseous MoO_3 or diffusion of Mo through the scale. It is also well known that B_2O_3 is volatile, its vaporization becoming rapid over $\sim 1100^\circ\text{C}$ [85,86,87].

It is suggested that at 1300°C , B_2O_3 helps obtain coverage of the surface by fluxing silica, but it begins to evaporate soon after the scale covers the surface, resulting in a low-B containing silica. The viscosity of glassy silica changes drastically with small changes in B_2O_3 content [85]. Thus the low-B containing silica at 1300°C probably has a sufficiently high viscosity to reduce significantly the MoO_3 permeation. In addition, the diffusivity of oxygen in B-silica is also slowed down significantly with lowered B-content [85]; thus slower scale growth kinetics is predicted.

At 800°C , the B-rich silica is much less viscous, allowing MoO_3 to permeate by bubbling through the scale and allowing enhanced oxygen diffusion resulting in faster scale (silica) growth. The effect of B is supported by the higher oxidation rates obtained on a higher B-containing Mo-12Si-12B alloy, as shown in Figure 22.

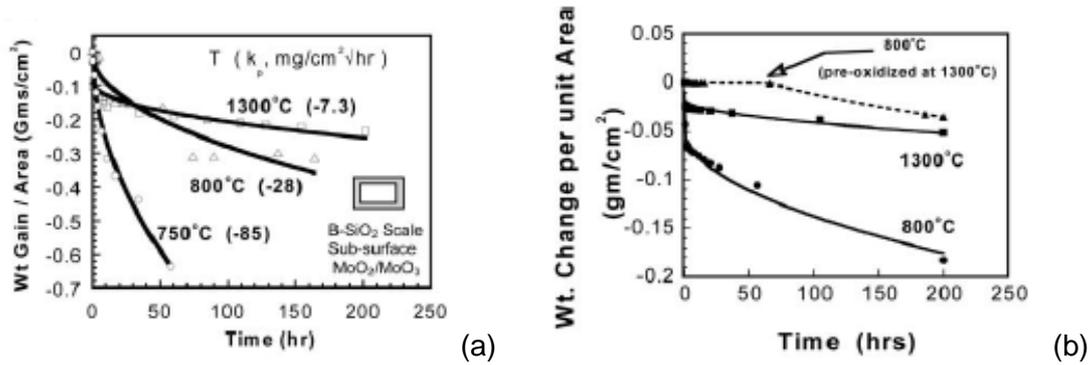


Figure 22: cyclic oxidation results for (a) Mo-11Si-11B and (b) Mo-12Si-12B alloys [84]

- Conclusions

In the case of the Mo-Si-B alloy, the effect of Si and B in the substrate is to slow the oxidation kinetics significantly by forming a borosilicate scale with complete coverage; but this is most effective between 500 and 600°C. At higher temperatures, MoO₃ is increasingly volatile. Further, the viscosity of the borosilicate scale (high B-content, theoretically 33 mol% in SiO₂) is well below the critical value to suppress gaseous permeation of MoO₃, making the scale ineffective. Thus above 650°C, Mo (as MoO₃) is continually lost from the substrate with a linear kinetics of weight loss, despite the formation of a scale. This continues up to 750°C. Above 750°C, B₂O₃ begins to volatilize bringing down the B-content in the scale. This results in slower diffusion, even though the temperature is increasing, since B-content comes down with increasing temperature. Above ~1100°C, the B-content decreases sufficiently to offer good protection. However, oxidation of Mo and volatilization continues up to 1300°C.

The mechanisms suggested by Parthasarathy et al. for Mo-11Si-11B alloy oxidation, rely largely on the variations of B-content in the scale. However, no measurements of the B-content were reported. [84]

3.3. Conclusions

This part showed that Mo alloy development essentially focused on silicides. They actually provide a good high temperature protection against oxidation, promoting the formation of a continuous and protective silica scale. This protection is significantly increased with boron addition. However the bad behaviour at intermediate and low temperatures remain problematic.

References :

- ¹ Mandal P., Thom A.J., Kramer M.J., Behrani V., Akinc M., Mater. Sci. Eng. A 371(2003) 335.
- ² Natesan K., Deevi S.C., Intermetallics 8 (2000) 1147.
- ³ Subramanian P.R., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M., J Met. 48 (1996) 33.
- ⁴ Mendiratta M.G., Parthasarathy T.A., Dimiduk D.M., Intermetallics 10 (2002) 225.
- ⁵ Beranger G., Colson J.C., Dabosi F., « Corrosion des matériaux à haute température », Ecole d'hiver du CNRS (Piau-Engaly-France), *Les éditions de physique, Paris*, 1987.
- ⁶ Bénard J., « L'oxydation des métaux », *Gauthier-Villard et Cie, Paris* (1962).
- ⁷ Caillet M., Galerie A., Audisio S., Mazille H., « La protection contre la corrosion », *Les éditions de la physique, Paris* (1987).
- ⁸ Kofstad P., "High temperature corrosion", *Elsevier Applied Science, New-York* (1988).
- ⁹ Perkins R.A., Chiang K.T., Meier G.H., Miller R., "Effect of alloying, Rapid solidification, and Surface kinetics on the high temperature environmental Resistance of Niobium", ASFOSR contract F49620-86-C-0018. Washington, DC: Bolling Air Force Base (1989).
- ¹⁰ Opila E.J., Jacobson N.S., in: "Fundamental Aspects of High Temperature Corrosion", Shores D.A., Rapp R.A., Hou P.Y. (Eds). Pennington, NJ: The Electrochemical Society (1997).
- ¹¹ Brady M.P., Pint B.A., Tortorelli P.F., Wright I.G., Hanrahan R.J., *Materials Science and Technology* 19 (2000) 229.
- ¹² Aitken E.A., in: "Intermetallic Compounds", Westbrook J.H. (Ed.) New York: Wiley & Sons (1967) 491.
- ¹³ Doychak J., in: "Intermetallic compounds : principles and practice Vol.I", Westbrook J.H., Fleischer R.L. (Eds), New York: Wiley & Sons (1994) 977.
- ¹⁴ Berztsiss D.A., Pettit F.S., Meier G.H., in "High temperature ordered intermetallics VI", Horton J., Baker I., Hanada S., Noebe R.D., Schwartz D.S. (Eds), Pittsburgh: MRS (1995) 1285.
- ¹⁵ Cook J., Khan A., Lee E., Mahapatra R., Mater. Sci. Eng. A 155 (1992) 183.
- ¹⁶ Meschter P.J., *Metall. Trans. A* 23A (1992) 1763.
- ¹⁷ Douglas D.L., *Oxid. Met.* 1 (1969) 127.
- ¹⁸ Stringer J., *Corros. Sci.* 10 (1970) 513.
- ¹⁹ Hancock P., Hurst R.C., *Advances in corrosion science and technology vol.4*, Fontana M.G. & Staehle R.W. (Eds), New York : Plenum (1974) 1.
- ²⁰ Cox B., *Prog. Nucl. Energy, Ser. IV*, 4 (1961) 166.
- ²¹ Pilling N.B., Bedworth R.E., *J. Inst. Met.* 29 (1923) 529.
- ²² Perkins R.A., Meier G.H., *JOM* 8 (1990) 17.
- ²³ Stringer J., in: "High Temperature Corrosion of Aerospace Alloys", NATO AGARD-CP-120, Stinger J., Jafee R.I., Kearns T.F. (Eds), London: Technical Editing and Reproducing Ltd (1973) 284.
- ²⁴ Svedberg R.C., Ammon R.L., Westinghouse Electric Corp., WAESD-TR-84-0025 (1984).
- ²⁵ Geiselman D., "Identification of oxides formed in Columbium-Titanium and Colombium-Iron alloys", *Columbium Alloy Research Progress Rept #2*, Metals Research Lab., Union Carbide Corp. (1958).
- ²⁶ Wojcik C.C., *Adv. Mater. Proc.* 154(6) (1998) 27.
- ²⁷ Doychak J., Hesbur M.G., *Oxid. Met.* 36 (1991) 113.
- ²⁸ Schneibel J.H., Becher P.F., Horton J.A., *J. Mater. Res.* 3(6) (1988) 1272.

-
- ²⁹ George E.P., Pop D.P., Fu C.L., Schneibel J.H., *IZIJ Int.* 31(10) (1991)1063.
- ³⁰ Perkins R.A., Chiang K.T., Meier G.H., *Scripta. Met.* 22 (1988) 419.
- ³¹ Steinhorst M., Grabke H.J., *Mater. Sci. Eng. A120* (1989) 55.
- ³² Grabke H.J., Steinhorst M., Brumm M., Wiemer D., *Oxid. Met.* 35 (1991) 195.
- ³³ Gauthier V., Josse C., Larpin J.P., Vilasi M., *Oxid. Met.* 54 (2000) 27.
- ³⁴ Lever R.C., APEX-319, General Electric Co. (1962).
- ³⁵ Perkins R.A., Chiang K.T., Meier G.H., Miller R., In: "Oxidation of high temperature intermetallics", Grobstein T., Doychak J. (Eds), Warrendale PA: TMS (1989) 157.
- ³⁶ Perkins R.A., Meier G.H., In: "Microscopy of oxidation", Bennett M.J., Lorimer G.W. (Eds), London: The institute of metals. (1991) 183.
- ³⁷ Cerba P., PhD thesis; University of Nancy, France (1993).
- ³⁸ J. Geng, P.Tsakiropoulos, G. Shao, *Intermetallics* 14, (2006) 227.
- ³⁹ Jackson M.R., Rowe R.G., and Skelly D.W., in: "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI", Horton J.A., Baker I., Hanada S., Noebe R.D., Schwartz D.S. (Eds), Pittsburg PA: MRS (1995) 1339.
- ⁴⁰ Chan K.S., *Metall. Mater. Trans. A* 35A (2004) 589.
- ⁴¹ Subramanian P.R., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M., Stucke M.A., *Materials Science and Engineering A239–240* (1997).
- ⁴² Bewlay B.P., Jackson M.R., Gigliotti M.F.X., In : "Intermetallic Compounds – Principles and Practice- vol.3", Fleischer R.L. and Westbrook J.H. (Eds.), New York : John Wiley (2001) 541.
- ⁴³ Balsone S .J., Bewlay B.P., Jackson M.R., Subramanian P.R., Zhao J.C., Chatterjee A., Heffernan T., in: "Structural Intermetallics 2001", Hemker K., Dimiduk D.M., Clemens H., Darolia R., Inui H., Larsen J.M., Sikka V.K., Thomas M., Whittenberger J.D. (Eds.), Warrendale PA: TMS (2001) 99.
- ⁴⁴ Erickson G.L., *JOM* 47 (1995) 36.
- ⁴⁵ Bewlay B.P., Jackson MR., Zhao J.C., Subramanian P.R., *Metall. and Mater. Trans. A* 34A (2003) 2043.
- ⁴⁶ Geng J., Tsakiropoulos P., Shao G., *Mater. Sc. Eng. A441* (2006) 26.
- ⁴⁷ Lipsitt H.A., Blackburn M., Dimiduk D.M., In : "Intermetallic compounds-Principles and practices, vol.3", Westbrook J. H. and Fleischer R.L. (Eds), New York: John Wiley (2002) 471.
- ⁴⁸ Subramanian P.R., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M., *JOM* 48 (1) (1996) 33.
- ⁴⁹ Zelenitsas K., Tsakiropoulos P., *Mater. Sc. Eng. A416* (2006) 269.
- ⁵⁰ Bewlay B.P., Jackson M.R., Gigliotti M.F.X., In: "Intermetallic compounds: Principles and practice, vol. 3", Westbrook J.H., Fleischer R.L. (Eds), UK: John Wiley & Sons (2002) 558.
- ⁵¹ Geng J., Tsakiropoulos P., Shao G., *Intermetallics* 15 (2007) 270.
- ⁵² Geng J., Tsakiropoulos P., *Intermetallics* 15 (2007) 382.
- ⁵³ Geng J., Tsakiropoulos P., Shao G., *Intermetallics* 15 (2007) 69.
- ⁵⁴ Gesmundo F., Gleeson B., *Ox. Met.* 44 (1995) 211.
- ⁵⁵ Menon E.S.K., Mendiatta M.G., Dimiduk D.M., in: "Structural Intermetallics 2001", Hemker K.J., Dimiduk D.M., Clemens H., Darolia R., Inui H., Larsen J.M., Sikka V.K., Thomas M., Whittenberger J.D. (Eds) Warrendale: TMS (2001) 591.
- ⁵⁶ Menon E.S.K., in: "Niobium for High Temperature Applications", Kim Y-W., Carneiro T. (Eds), TMS (2004) 63.

-
- ⁵⁷ Menon E.S.K., Parthasarathy T.A., Mendiatta M.G., in: "Metallic Materials with High Structural Efficiency", Senkov et al. (Eds), Netherlands: Kluwer Academic Publishers (2004) 315.
- ⁵⁸ Menon E.S.K., Mendiatta M.G., Dimiduk D.M., in: "Niobium-Science and Technology", proceedings of the International Symposium Niobium 2001, Bridgeville PA: Niobium 2001 Ltd (2001) 121.
- ⁵⁹ Chan K. S., Oxidation of Metals 61 (2004) 165.
- ⁶⁰ Harwood J., In: "The metal Molybdenum", Harwood J. (Eds), Pittsburg PA: Westinghouse Elec. Corp. (1958) 420.
- ⁶¹ Floquet N., Bertrand O., Heizmann J.J., Oxid Met 37 (1992) 253.
- ⁶² Jones E.S., Mosher J.F., Speiser R., Spretnak J.W., Corrosion 14 (1958) 2.
- ⁶³ Fitzer E., In: "Warmfeste und korrosionsbestandige sinterwerkstoffe", Benesovsky F. (Eds), 2nd Plansee Seminar, Elmsford NY: Pergamon Press (1956) 56.
- ⁶⁴ Chou T.C., Nieh T.G., JOM 45 (1993) 15.
- ⁶⁵ Stergiou A., Tsakiroopoulos P., Brown A., Intermetallics 5 (1997) 69.
- ⁶⁶ Mueller A., Wang G., Rapp R.A., Courtright E.L., J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1266.
- ⁶⁷ Yanagihara K., Przybylski K., Maruyama T., Oxid.Met. 47 (1997) 277.
- ⁶⁸ Kodash V.U., Kisly P.S., Shemet V.J., High Temp. Sci. 29 (1990) 143.
- ⁶⁹ Yanagihara K., Maruyama T., Nagata K., Intermetallics 3 (1995) 243.
- ⁷⁰ Meshter P.J., Scripta Metall. Mater 25 (1991) 521.
- ⁷¹ Meshter P.J., Scripta Metall. Mater 25 (1991) 1065.
- ⁷² Hesbur M.G., Nathal M.V., In : "Structural intermetallics", Daroli R., Lewandowski J.J., Liu C.T., Martin P.L., Miracle D.B., Nathal M.V. (Eds), Warrendale,PA : TMS (1993) 949.
- ⁷³ Anton D.L., Shah D.M., in: "High temperature ordered intermetallics IV", Johnson L.A., Pope D.P., Stiegler J.O. (Eds), Pittsburg PA : MRS (1991) 733.
- ⁷⁴ Bartlett R.W., McCamont J.W., Gage P.R., J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 551.
- ⁷⁵ Meyer M.K., Akinc M., Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 938.
- ⁷⁶ Meyer M.K., Akinc M., Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2763.
- ⁷⁷ Supatarawanich V., Johnson D.R., Liu C.T., Mater.Sci.Eng. A344 (2003) 328.
- ⁷⁸ Meyer M.K., Thom A.J., Akinc M., Intermetallics 7 (1999) 153.
- ⁷⁹ Lau W.M., Yang R., Tong B.Y., Wong S.K., Mat. Res. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, Boston, MA: Mater. Res. Soc. (1988) 163.
- ⁸⁰ Matsushita J., Komarneni S., Mater. Res. Bull. 36 (2001) 1083.
- ⁸¹ Liu C.T., Schneibel J.H., Heatherly L., in: "High-temperature ordered intermetallic alloys VIII", George E.P. et al. (Eds) Warrendale PA: MRS (1999) 552.
- ⁸² Schneibel J.H., Liu C.T., Easton D.S., Carmichael C.A., Mater. Sci. Eng. A261 (1999) 78.
- ⁸³ Choe H., Chen D., Schneibel J.H., Ritchie R.O., Intermetallics 9 (2001) 319.
- ⁸⁴ Parthasarathy T.A., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M., Acta Materialia 50 (2002) 1857.
- ⁸⁵ Bansal N.P., Doremus R.H., Handbook of glass properties, Orlando Academic Press (1986).
- ⁸⁶ Cofer C.G., Economy J. Carbon (1995) 389.
- ⁸⁷ White D., Walsh P.N., Goldstein H.W., J. Phys. Chem. (1961) 1014.

ANNEXE 2:

**Oxydation de l'alliage Mo(Nb) SiB revêtu par le dépôt
SIBOR[®].**

Oxidation behaviour of SIBOR[®]-coated Mo-base silicide alloy

Plansee provided 20 platelets of the first generation European Mo-base silicide alloy (with at% composition of: Mo-9Si-8B-2.7Nb), with (10×10×3) mm³ dimensions. These platelets were coated at Plansee with the SIBOR[®] coating deposited by plasma spraying of powder consisting of silicon and 10 wt% of boron [1]. They were then heat-treated at 1400°C for several hours.

Figure 1 shows cross-sections of Sibor[®] coating after heat treatment. The thickness of the coating is inhomogeneous (because of the deposition technique) going up to 400µm approximately.

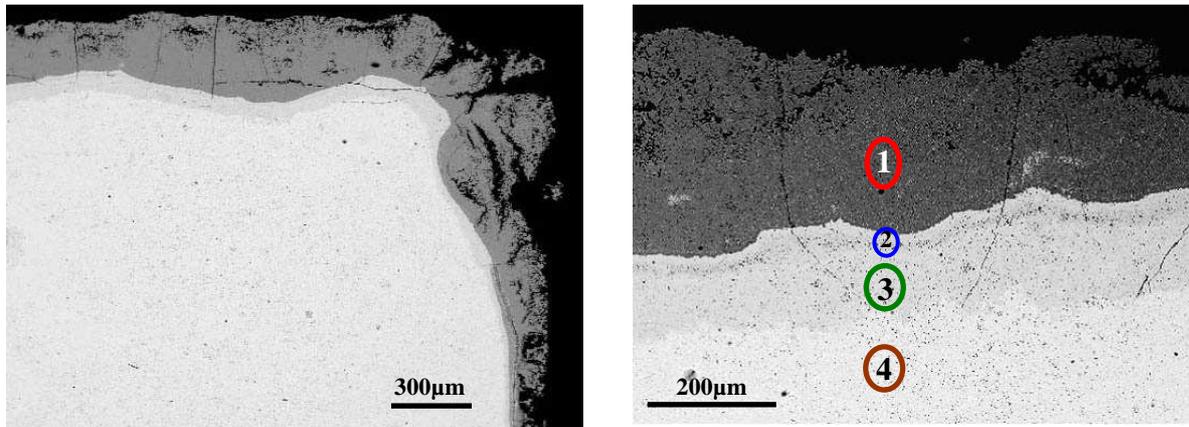
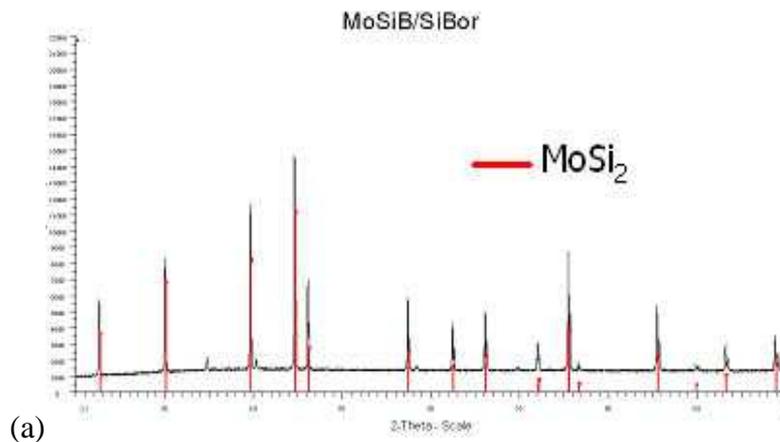


Figure 1: SEM cross sections (BSE imaging mode) of SIBOR[®] coating on the 1st generation European Mo-base silicide alloy. 1: MoSi₂; 2: MoB; 3: Mo₅SiB₂ (T2-Phase); 4: Mo-base silicide alloy substrate.

Electron Probe Micro-Analyses (EMPA) led to identify the different diffusion layers of the coating, marked on figure 1 by their respective numbers. X-Ray diffraction analyses confirmed the identification of the upper layer of the coating, mainly constituted with MoSi₂. Therefore, a diffusion path along the coating could be proposed (figure 2).



(a)

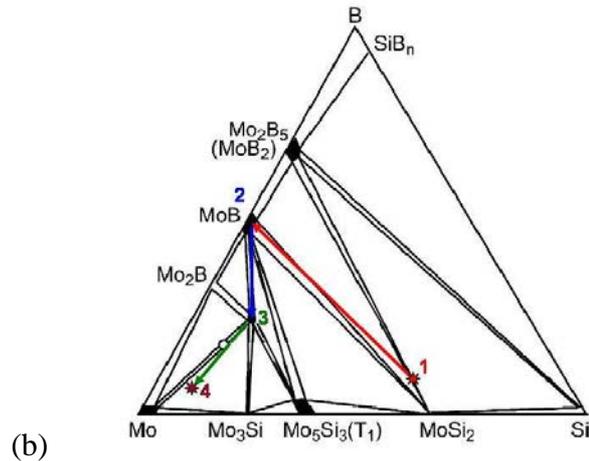


Figure 2: (a) XRD analyses of the surface of the SIBOR[®] coating ; (b) Schematic Mo-Si-B phase diagram (from Ito et al., *Intermetallics*, 2003), with diffusion path observed along the SIBOR[®] coating.

Coated samples were tested under isothermal oxidising conditions at both 1100°C and 1200°C, and under cyclic oxidation at both 815°C and 1100°C (cycling conditions: 1h at heating temperature and 10min at ambient temperature).

Isothermal oxidation tests (isothermal curves are shown in figure 3)

At 1100°C, a very low mass loss is observed (less than 0.2 mg/cm²). This could be due to low volatilisation, especially at the beginning of the test where mass loss is more important, of Mo and B oxides during the formation of the protective borosilicate glass.

At 1200°C, the protective amorphous silica scale forms very fast and no mass loss is observed. The mass gain is, again, very low (0.2 mg/cm² during the entire test).

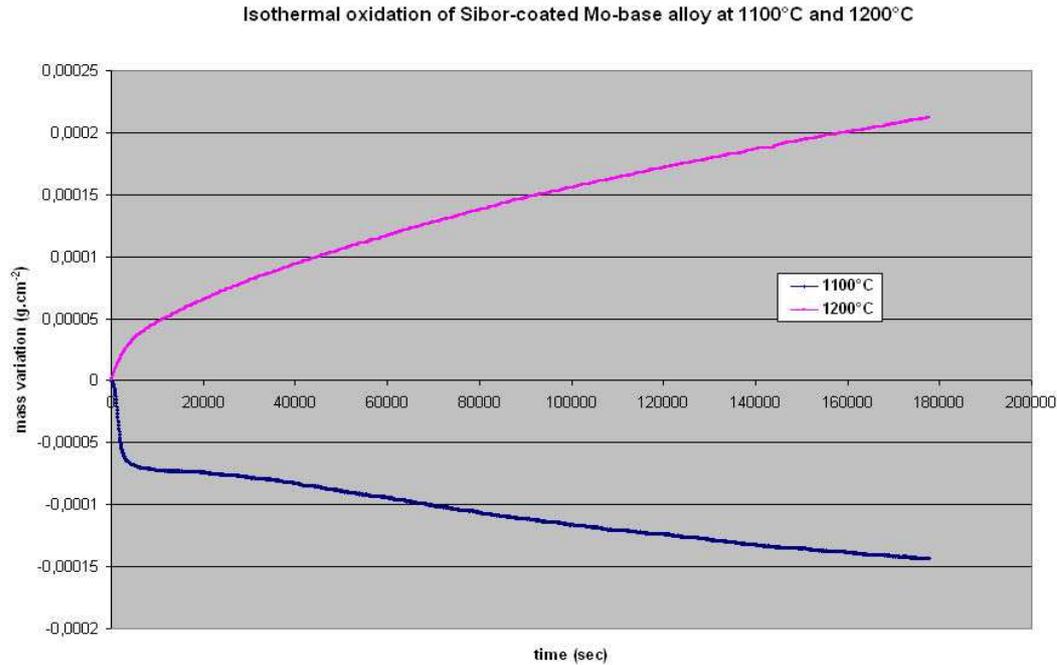


Figure 3: Isothermal curves of SIBOR[®]-coated Mo-base silicide alloys

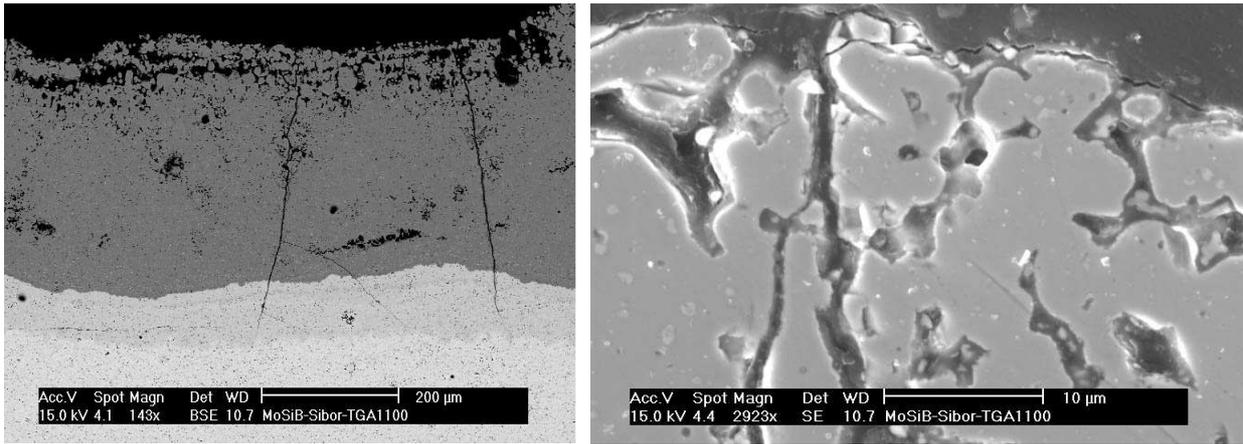
XRD, SEM and microprobe analyses show that the morphology and the different phases of the coating do not change during the oxidation treatment (figure 4a). A very thin protective amorphous silica scale forms at the top of the surface (figure 4b), as well as in the cracks. XRD analyses confirm the identification of MoSi₂ upper layer, with small apparitions of Mo₅Si₃, due to silicon content decreasing underneath the silica scale (figure 4c).

Cyclic oxidation tests (thermogravimetric curves are shown in figure 5)

After 600 cycles at 815°C, SIBOR[®]-coated samples remain completely protected. Mass gains are very low (0.5 mg/cm² after 600 cycles). Analyses performed on an oxidised sample for 400 cycles show no significant modification in the coating.

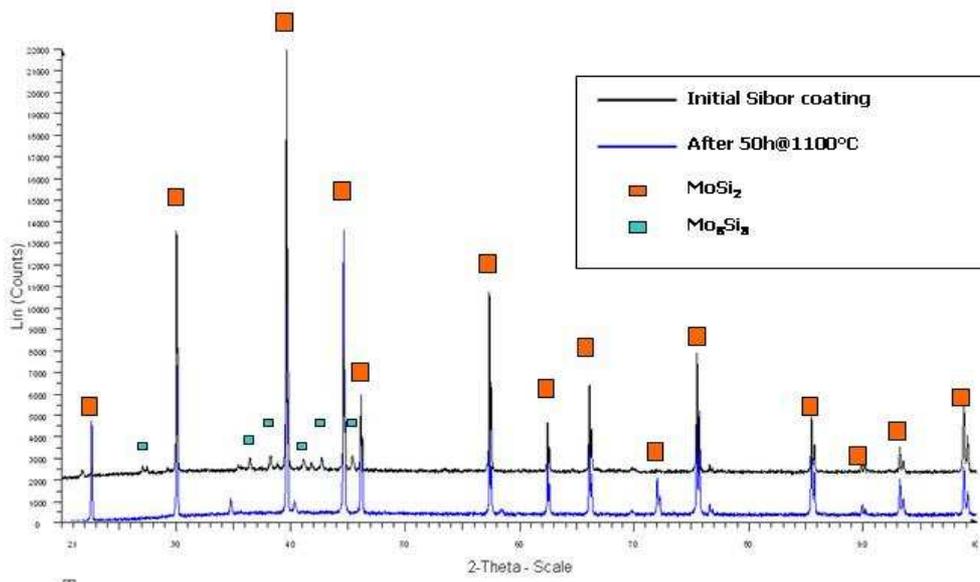
The oxidation tests performed at 1100°C yield to the same conclusions. In this case, the mass gain values are approximately 0.7 mg/cm² after 400 cycles.

As a conclusion, the oxidation resistance of SIBOR[®]-coated Mo-base silicide alloy is excellent at both intermediate (815°C) and high (1100°C) temperatures. This good behaviour is believed to be mainly due to the formation of a thin boron-containing silica scale, filling cracks and covering the surface of the coating.



(a)

(b)



(c)

Figure 4: Oxidised SIBOR[®]-coated sample analyses: (a) SEM cross section (BSE imaging) of the oxidised coating; (b) SEM zoom of the superficial area of the coating (SE imaging); (c) XRD pattern of both as-coated and oxidised samples.

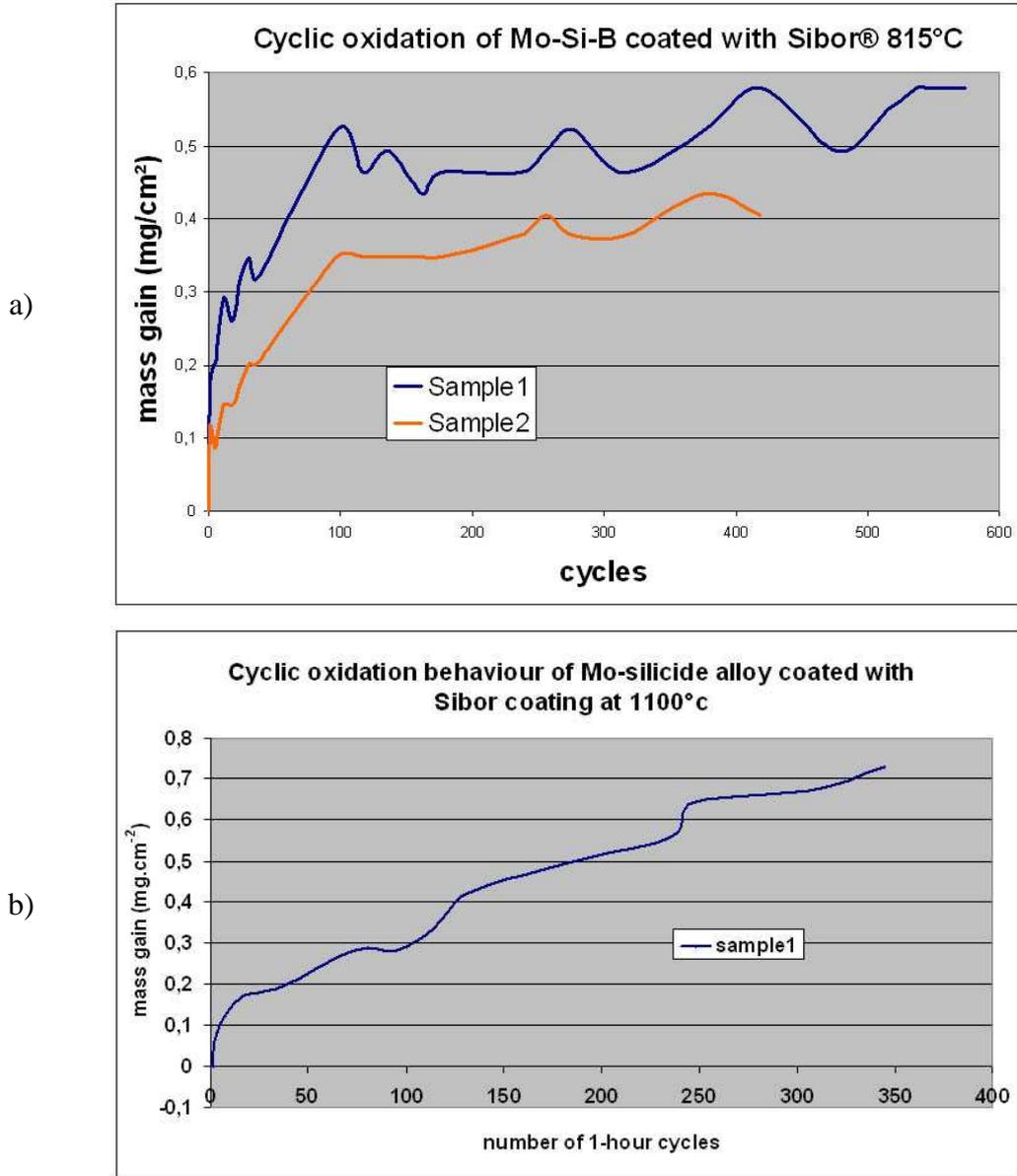


Figure 5: Cyclic oxidation tests performed on SIBOR®-coated samples: (a) at 815°C; (b) at 1100°C.

Annexe 3 :

***Dépôt de revêtements Aluminium-Ruthénium
sur Nb et alliages composites à base de Nb.***

En raison de la grande stabilité des halogénures de ruthénium, le procédé de cémentation n'est pas adapté pour le dépôt de métaux précieux. La Figure 1 représente les compositions des phases gazeuses obtenues pendant le procédé de cémentation à partir d'un ciment de ruthénium pur et avec comme agent activant (a) un chlorure (CrCl_3) et (b) un fluorure (KBF_4). On remarque que les pressions partielles des chlorures et fluorures de Ru sont très négligeables par rapport à celles des autres éléments.

Des essais expérimentaux avec différents agents activants confirmeront ce résultat.

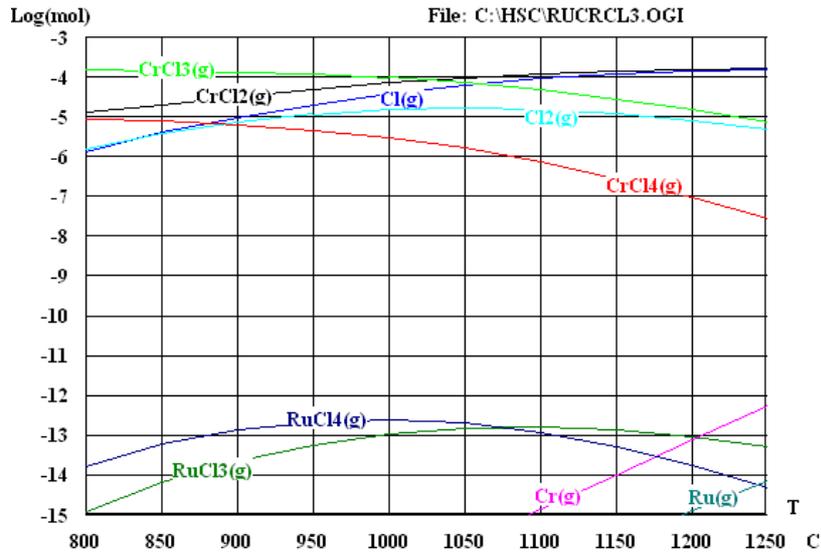
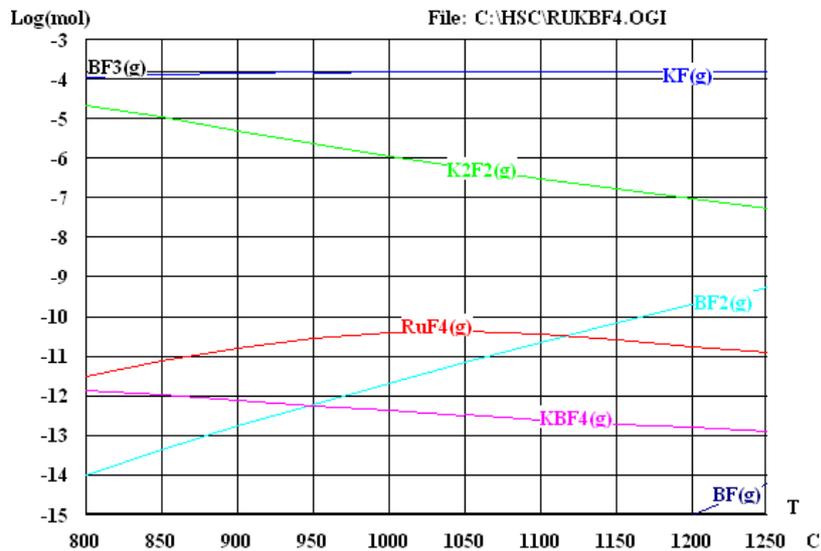


Figure 1 : Composition des phases gazeuses obtenues pour un ciment de ruthénium pur, avec pour agent activant :

(a) CrCl_3 ,

(b) KBF_4 .



les pressions partielles des chlorures et fluorures de Ru sont très faibles par rapport à celles des autres éléments.

L'impossibilité de transporter le métal précieux par cémentation activée nous a contraint à procéder en deux étapes : dans un premier temps, la pièce est recouverte de ruthénium (par dépôt électrolytique ou PVD). L'échantillon ainsi revêtu est ensuite soumis au procédé de

pack cémentation (aluminisation). Les étapes de dépôt de ruthénium et d'aluminisation peuvent chacune être suivie ou non de traitements de diffusion ou de recuit.

Cette technique présente des inconvénients liés essentiellement au dépôt de ruthénium à savoir :

- la cinétique d'électrodéposition de ruthénium est très lente. La
- Figure 2a présente l'évolution de l'épaisseur d'un dépôt de ruthénium sur substrat de niobium en fonction du temps pour un bain basé sur RuCl_3 , qui est de l'ordre de $1\mu\text{m}/2\text{h}$. Cependant, il convient de noter que le dépôt obtenu est constitué de Ru pur, et ne contient pas d'oxyde de ruthénium, comme c'est souvent le cas pour ce genre de bain, typiquement utilisé pour déposer de fines couches de RuO_2 [1,2].

Devant la faible vitesse de dépôt de ruthénium, cette technique de revêtement a été abandonnée.

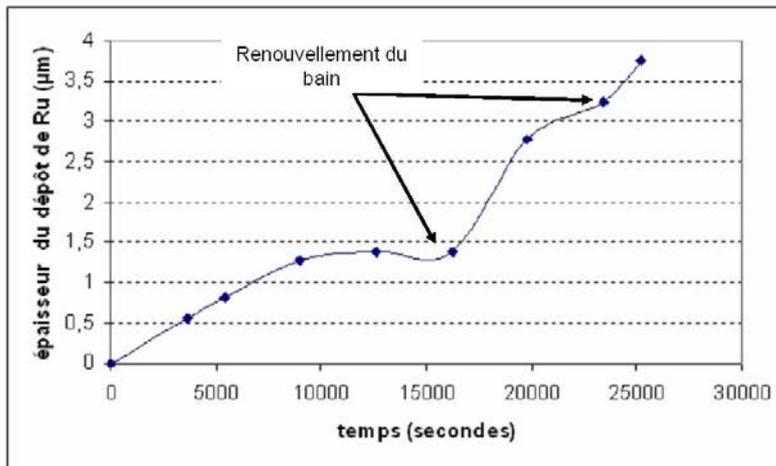


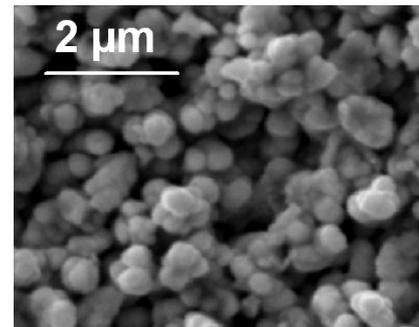
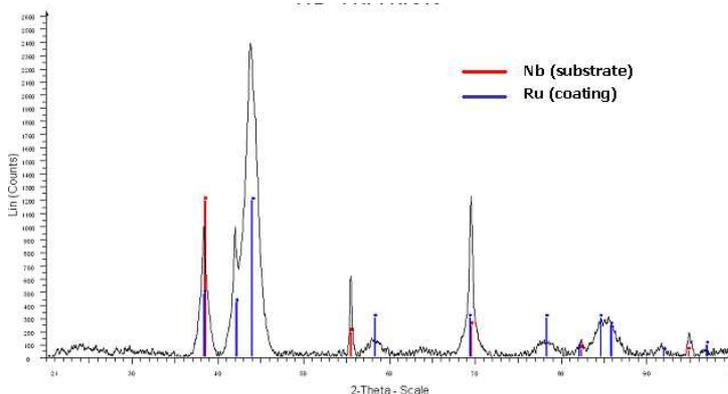
Figure 2 : Caractéristiques du dépôt électrolytique de Ru sur Nb

(a) Evolution de l'épaisseur obtenue dans les conditions opératoires optimisées tirées de [3].

(b) Cliché de diffraction des rayons X de la surface

(c) Observation microscopique (SE) de la surface (grains submicroniques de Ru)

a.

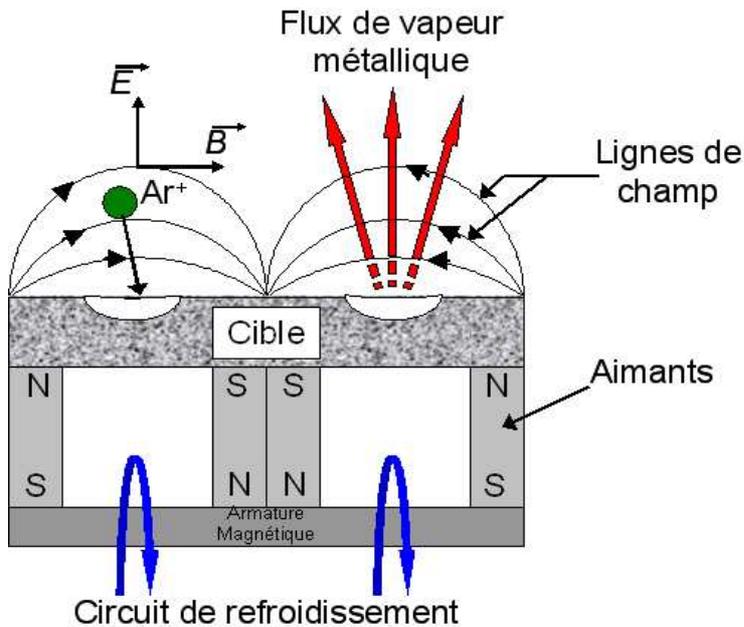


c.

b.

- La technique PVD employée (Magnétron, Figure 3a) est mal adaptée aux pièces à géométries complexes et difficiles à mettre en oeuvre au niveau industriel. Celle-ci

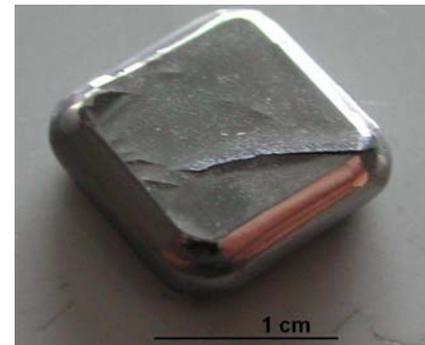
ne permet pas de recouvrir la totalité de la surface du substrat (Figure 3b), en raison du caractère directionnel de la projection des particules obtenue par pulvérisation cathodique. Par ailleurs, les dépôts obtenus ne sont pas adhérents, et la couche de ruthénium s'écaille de la surface (Figure 3b et 3c). Des recuits de diffusion jusqu'à 1250°C ne permettront pas de pallier ces défauts.



a.



b.



c.

Figure 3 : Illustration (a) du principe de la pulvérisation cathodique type magnétron (issu de [4]), d'une plaquette (b) de niobium pur et (c) d'alliage composite base Nb revêtues de Ru. On notera la non adhérence et le décollement du dépôt.

En raison du faible nombre d'échantillons d'alliages disponibles pour l'étude de l'oxydation et pour le développement des revêtements siliciures, cette voie a momentanément été abandonnée, d'autant plus que les bonnes et/ou mauvaises performances en conditions oxydantes des composés basés sur RuAl font toujours l'objet de discussions dans la communauté de chercheurs [5,6,7].

Références

- ¹ I. Zhitomirsky, Mater. Lett. 33 (1998) 305.
- ² J.J. Jowa, H.J. Lee, H.R. Chena, M.S. Wu, T.Y. Wei, Electrochimica Acta 52 (2007) 2625.
- ³ V. Ravindran, S. Sreeveeraraghavan, R. Sekar, S. Jayakrishnan and R.M. Krishnan, Bulletin of Electrochem. 15 (1999) 238.
- ⁴ E. Rollin, soutenance de thèse, Ecole des Mines de Nancy 2006.
- ⁵ N. Illic, F. Soldera, F. Mücklich, Intermetallics 13 (2005) 444.
- ⁶ F. Cao, T.K. Nandy, D. Stobbe, T.M. Pollock, Intermetallics 15 (2007) 34.
- ⁷ P.J. Bellina, A. Catanoiu, F.M. Morales, M. Ruhle, J. Mater. Res. 21 (2006) 276.