



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 POINCARE, Nancy I

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

Tewfik BENLAHARCHE

ETUDE ET MODELISATION THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME Mo-Pt-Si

Soutenue le mardi 26 août 2008 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :

Gilberto Carvalho COELHO Maître de Conférence, Université de São Paulo, Brésil

Rapporteurs :

Jacques LACAZE Directeur de Recherche CNRS, ENSIACET, INP de Toulouse

Thierry GROSDIDIER Professeur, Université Paul Verlaine – Metz

Examineurs :

Jean Marc JOUBERT Chargé de Recherche CNRS, ICMPE

Jean-Marc FIORANI Maître de Conférence, Université Henri Poincaré - Nancy 1

Michel VILASI Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy 1

Invités :

Gilles Hug Maître de Recherche ONERA

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
CHAPITRE I : La modélisation thermodynamique de type CALPHAD	5
Introduction	5
I. Présentation de la méthode CALPHAD	6
II. Description thermodynamique des corps purs : SGTE	9
III. Les solutions désordonnées de substitution	9
IV. Les solutions désordonnées avec ordre à courte distance : le modèle des espèces associées	10
V. Les composés : CEF (Compound Energy Formalism)	14
V-1. Cas d'un composé stoechiométrique : Pt_2Si	15
V-2. Cas du composé admettant un domaine d'homogénéité : DO_{19}	15
Références bibliographiques	16
CHAPITRE II : Etude thermodynamique du système Pt-Si	17
Introduction	17
I. Présentation du système Pt-Si	18
I-1. Le diagramme de phases dans la littérature	18
I-2. Etude expérimentale des équilibres entre phases réalisée dans ce travail	22
I-3. Les données thermodynamiques	25
II. Modélisation thermodynamique	26
II-1. La modélisation proposée par [07Xu]	26
II-2. La modélisation établie dans ce travail [08Ben]	30
Conclusion	37
Références bibliographiques	38
Annexe chapitre II	39
CHAPITRE III : Etude thermodynamique du système Mo-Pt	43
Introduction	43
I. Revue bibliographique du système Mo-Pt	44
I-1. Le diagramme de phases	44

I-2. Les données thermodynamiques	47
II. Etude expérimentale effectuée dans ce travail	47
II-1. Etude des équilibres entre phases entre 1200 et 1350 °C	48
II-2. Mesure d'enthalpies de formation dans le système Mo-Pt	52
II-2-1. Principe de la mesure enthalpique par réaction directe	52
II-2-2. Mode opératoire	54
II-2-3. Résultats	54
II-3. Etude structurale des phases intermétalliques MoPt ₂ , B19 et DO ₁₉	56
III. Modélisation thermodynamique	60
Conclusion	64
Références bibliographiques	65
Annexe chapitre III	66
CHAPITRE IV : Etude thermodynamique du système Mo-Si	72
Introduction	72
I. Modélisation du système Mo-Si établie par [00Liu]	73
II. Modification apportée à la description de [00Liu]	76
Conclusion	78
Références bibliographiques	79
CHAPITRE V : Etude thermodynamique du système Mo-Pt-Si	80
Introduction	80
I. Les données disponibles dans la littérature	81
II. Etude expérimentale des équilibres entre phases	82
II-1. Caractérisation de coupes isothermes	82
II-2. Caractérisation d'équilibres invariants ternaires	87
III. Modélisation thermodynamique	89
Conclusion	117
Références bibliographiques	118
Annexe chapitre V	119
Conclusion générale	124
Annexe générale	127

AVANT - PROPOS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été entièrement réalisés au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de l'Université Henri Poincaré de Nancy, dirigé par Monsieur le Professeur Pierre STEIMETZ. Je remercie le groupe « Thermodynamique et Corrosion » ainsi que le Ministère de la Recherche et de la Technologie pour leurs soutiens financiers sans lesquels ma thèse n'aurait pu avoir lieu.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Jean-Marc FIORANI, Maître de Conférences, pour son précieux soutien. Sa grande disponibilité, sa compétence, hautement sollicitées, ont contribué à la réussite de ce projet. Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Michel VILASI, pour ses conseils et ses encouragements qui ont été source de motivation.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Jacques LACAZE, Directeur de Recherche au C.N.R.S et Monsieur Thierry GROSDIDIER, Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz, de l'attention portée à ce travail en participant à ce jury en tant que Rapporteurs.

Je voudrais aussi témoigner toute ma gratitude à Monsieur Jean-Marc JOUBERT, Chargé de Recherche au C.N.R.S, ainsi qu'à Messieurs Gilberto Carvalho COELHO, maître de Conférences à l'université de São Paulo, et Gilles HUG, Maître de Recherche à l'ONERA, pour avoir accepté de constituer mon jury de thèse.

Je n'oublie pas tout le personnel technique qui a permis l'aboutissement des travaux entrepris. Je remercie donc en particulier Johann RAVAUX, Lionel ARANDA, Jean-Paul EMERAUX, Alain KOHLER, Ghouti MEDJAHDI et Jean-Jacques KUNTZ

Je remercie également Monsieur Jean-Marc JOUBERT, pour son aide en diffraction des rayons X qui a été plus que précieuse et qui nous a permis de déterminer plusieurs structures.

Je tiens à profiter de cette occasion pour remercier Monsieur Nicolas DAVID, Maître de Conférences à l'UHP, pour son aide à l'apprentissage du logiciel Thermo-Calc et pour la gentillesse qu'il m'a témoigné tout au long de ces années.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et plus particulièrement à mes camarades thésards ou stagiaires du groupe « Thermodynamique et Corrosion »: Ibra DIOP, Hichem KHEDIM, Youssef BENARCHID, Ferath ZAMOUM, Xavier BOURGOIN, François KIMMEL, Tuti Katrina Abdullah, Stéphane KNITTEL et Grégory MICHEL.

Enfin que toute ma famille de France et d'Algérie trouve ici l'expression de mon profond respect. Merci grandement à mes chers parents, ma sœur, mes frères, Karima, Hayet, Fayza, Zohra, Maradia et au petit Adam.

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux précieux sont mis en œuvre dans de nombreuses applications industrielles car ils possèdent des propriétés chimiques et physiques tout à fait exceptionnelles. Jusque dans les années 70, leur très haute stabilité chimique en fit des métaux particulièrement prisés pour la production d'appareils d'analyses chimiques, de creusets destinés au contact avec des solutions acides, d'assiettes de fibrage du verre ou encore de semi-conducteurs. Depuis un peu plus de quinze ans, le domaine d'application des platinoïdes s'est étendu aux convertisseurs catalytiques. Cette application est d'autant plus importante qu'elle touche à la fois deux secteurs particulièrement sensibles aux yeux de l'économie mondiale: ceux de l'énergie et de la protection de l'environnement. D'autres nouvelles applications très en vogue, telles que les piles à combustible, n'en sont qu'aux prémices de leur développement mais devraient dans les années à venir devenir elles aussi grandes consommatrices de platine.

La demande en platinoïdes par les industries verrières et aéronautiques ne représente qu'un faible pourcentage de la demande mondiale totale (respectivement 4% et moins d'1% d'après la Figure 0-1).

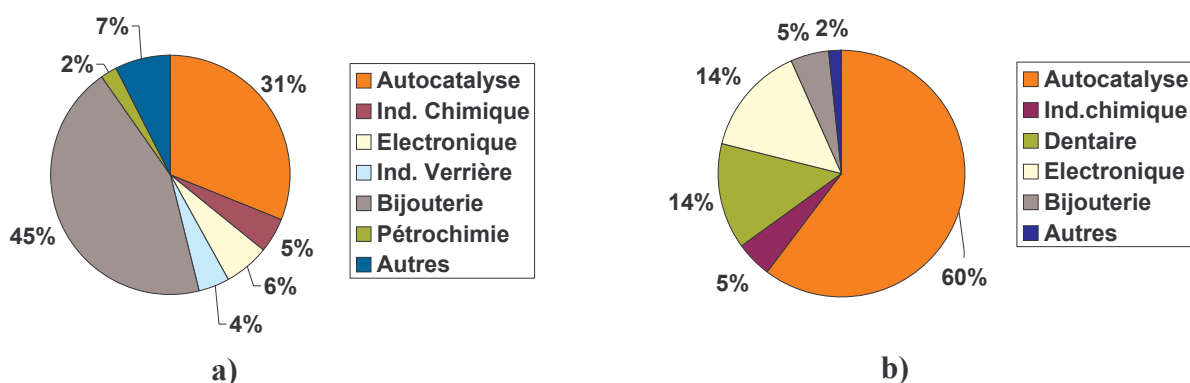


Figure 0-1 : Demande en 2002 par secteur industriel [Mat] a) en platine et b) en palladium.

Ces deux secteurs sont cependant fortement attentifs à la fluctuation du cours des métaux précieux dépendant lui-même de la demande et de la production mondiale. Cette dernière reste une préoccupation constante pour les pays européens car les réserves mondiales se concentrent exclusivement en Russie, en Afrique du Sud et en moindre proportion aux Etats-Unis (voir Fig. 0-2) et de plus, les mines exploitées actuellement s'épuisent très rapidement.

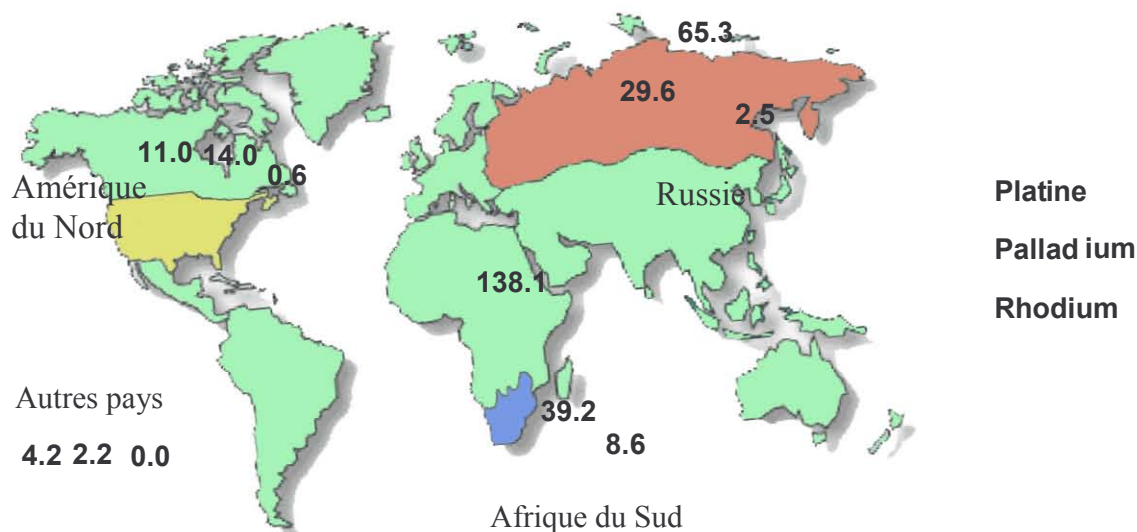


Figure 0-2 : Répartition mondiale de la production (en tonnes) de platine, palladium et rhodium en 2002 [Mat].

La volonté de réduire leur utilisation a conduit d'une part, à la généralisation du recyclage des matériaux à base de métaux précieux (en pétrochimie, le recyclage est devenu partie intégrante des procédés chimiques) et d'autre part, à la recherche de nouveaux matériaux exempts de platinoïde ou dérivant de matériaux existants dans lesquels la concentration en platinoïde serait optimisée.

L'industrie verrière ainsi que le secteur aéronautique sont particulièrement demandeurs de tels matériaux. En effet, les céramiques à base d'alumine, de silice ou encore de zircone ne montrent que des performances très moyennes au contact du verre fondu et ne peuvent être utilisées que dans certaines applications bien particulières. L'industrie aéronautique, quant à elle, utilise actuellement des revêtements d'aluminiures de platine destinés à la protection des superalliages base nickel mais devra avoir recours à des siliciures de molybdène et/ou de niobium quand il s'agira d'optimiser la résistance à l'oxydation/corrosion des futurs alliages *in situ* composites. Ces matériaux sont typiquement constitués d'une matrice de solution solide à base de molybdène ou de niobium durcie respectivement par la précipitation de siliciures $\text{Mo}_5\text{SiB}_2 + \text{Mo}_3\text{Si}$ ou Nb_5Si_3 [08Zam].

Au cours des dix dernières années, le groupe Corrosion-Thermodynamique du laboratoire associés à ses partenaires industriels, S^t-Gobain Verre et ONERA, s'est intéressé à cette problématique. MoSi_2 a retenu l'attention des chercheurs car il possède des propriétés

intéressantes à haute température avec une température de fusion de 2030 °C, une faible densité ($6,24 \text{ g.cm}^{-3}$), des conductivités électriques et thermiques élevées, avec toutefois une résistance à la corrosion par le verre fondu à 1350 °C à améliorer pour envisager de le substituer à certains alliages de platine. Dans cette optique, des matériaux issus des systèmes Mo-Si-MP (MP=Pt, Ru) ont été étudiés au cours de la thèse de A. Littner [03Lit]. Ils se sont vite révélés trop peu résistants à la corrosion par le verre mais ont parallèlement suscité la nécessité d'entreprendre une étude plus fondamentale du système Mo-Si-MP (MP=Pt, Ru) pour mettre à jour toutes les potentialités en termes de matériaux de structure et de revêtements pour des environnements très hautes températures mais moins contraignants du point de vue chimique que les silicates fondus, comme c'est le cas de l'air.

En ce sens, le projet MITECT soutenu par l'ANR a démarré en 2006 avec pour objectif de produire une modélisation multiéchelle des systèmes ternaires Mo-Si-Pt et Mo-Si-Ru. Du point de vue macroscopique, les déterminations expérimentales des équilibres de phases en fonction de la température et de la composition, des propriétés thermodynamiques des phases et la cinétique des réactions aux températures élevées sont en cours de réalisation. A l'échelle microscopique, la résolution des structures cristallines des phases et les calculs par les méthodes "ab initio" des structures électroniques et des propriétés thermodynamiques sont menées en parallèle. Toutes les études, tant expérimentales que théoriques, seront utilisées pour élaborer les meilleures optimisations numériques possibles des systèmes par la méthode CALPHAD.

L'étude reportée dans ce mémoire est une contribution au projet MITECT et concerne la modélisation thermodynamique du système Mo-Si-Pt. Après avoir présenté la méthode CALPHAD (Chap. I), nous donnons les résultats obtenus dans 4 chapitres distincts relatifs aux 3 bordures binaires (Chap. II, III, et IV) et au système ternaire (Chap. V).

En annexe du mémoire, nous reportons un article portant sur la modélisation des systèmes Ru-Hf et Ru-Zr. Ce travail réalisé en début de thèse a constitué une initiation à la modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD.

Ce stage doctoral a également permis de participer à l'étude du comportement en oxydation à hautes températures de deux siliciures complexes destinés à des utilisations en tant que revêtement protecteur de la corrosion des alliages MoSiB. L'optimisation de leur efficacité sera réalisée dans un futur proche en s'appuyant sur les résultats de l'étude thermodynamique du système Mo-Pt-Si. L'article qui en a été tiré est donné également en annexe générale.

Références bibliographiques

- [Mat] Johnson Matthey, Données disponibles sur le site internet JM Platinum Today
www.platinum.matthey.com
- [99Par] Y.S. Park, D.P Butt, R. Castro, J. Petrovic, W. Johnson
Durability of molybdenum disilicide in molten alkali borosilicate glass, Materials
Science and Engineering A, Vol. 261, (1999), 278-283
- [03Lit] A. Littner, Thèse de l'Université Henri Poincaré de Nancy 1 (2003)
- [08Zam] F. Zamoum, Thèse de l'Université Henri Poincaré de Nancy 1 (2008)

CHAPITRE I

LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE TYPE CALPHAD

Introduction

La description thermodynamique des équilibres entre phases dans les systèmes multiconstitués s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales dès lors qu'il s'agit de décrire les systèmes ne serait ce que ternaires. Le recours à la modélisation numérique est l'approche qui permet de répondre au besoin actuel de caractériser des systèmes thermodynamiques complexes en raison de leur nombre élevé de constituants. Elle a été rendue possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique.

La méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), qui prévaut dans ce domaine et qui est utilisée au laboratoire, est très bien décrite dans de nombreux ouvrages tels que celui de N. Saunders et A. P. Miodownik [98Sau]. L'objectif de ce chapitre n'est donc pas d'établir un état de l'art de cette méthode mais plutôt d'en donner le principe et de présenter les modèles thermodynamiques qui ont été employés pour la description du système ternaire Mo-Pt-Si établie dans ce travail.

I. Présentation de la méthode CALPHAD

La caractérisation thermodynamique d'un système se ramène à l'étude des fonctions potentiels des différentes phases de ce système. L'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) est la fonction thermodynamique la plus importante en thermochimie puisque c'est celle qui joue le rôle de potentiel lorsque la pression (P), la température (T) et la composition (nombre de moles n_i de chaque constituant i) sont les variables de contrôle du système. La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé comme l'illustre la figure suivante.

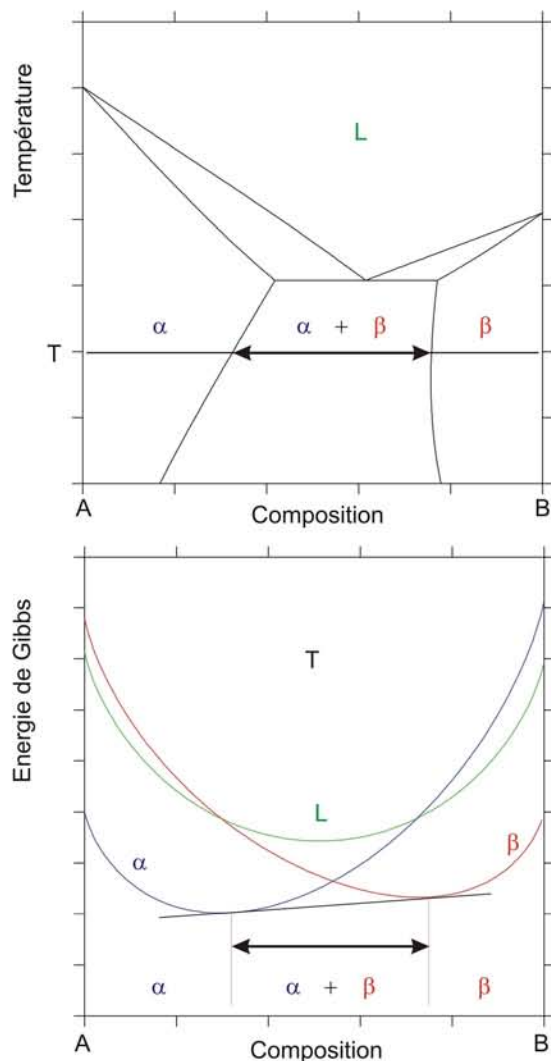


Figure I-1 : Diagramme de phases et énergies de Gibbs.

La description thermodynamique d'un système ne se résume pas à son diagramme de phases qui n'est qu'une cartographie des équilibres qui y surviennent. La caractérisation complète du système n'est établie qu'avec la description de toutes ses grandeurs thermodynamiques. Cela est possible à partir de sa modélisation car celle-ci consiste

justement à décrire, pour toutes ses phases, l'enthalpie libre qui contient toute l'information thermodynamique.

Selon la méthode CALPHAD, elle est réalisée grâce à des formalismes mathématiques à coefficients ajustables déterminés à partir d'informations expérimentales. La modélisation s'effectue par une optimisation de ces paramètres de sorte à obtenir la meilleure restitution possible de l'ensemble des informations expérimentales (diagramme de phases et données thermodynamiques) prises en compte dans le calcul. Le résultat de la modélisation est ensuite décrit par une banque qui contient, pour toutes les phases considérées, la déclaration du modèle utilisé ainsi que les valeurs numériques obtenues pour les différents coefficients. L'organigramme de la Figure I-2 décrit la méthodologie à mettre en œuvre pour modéliser un système multiconstitués.

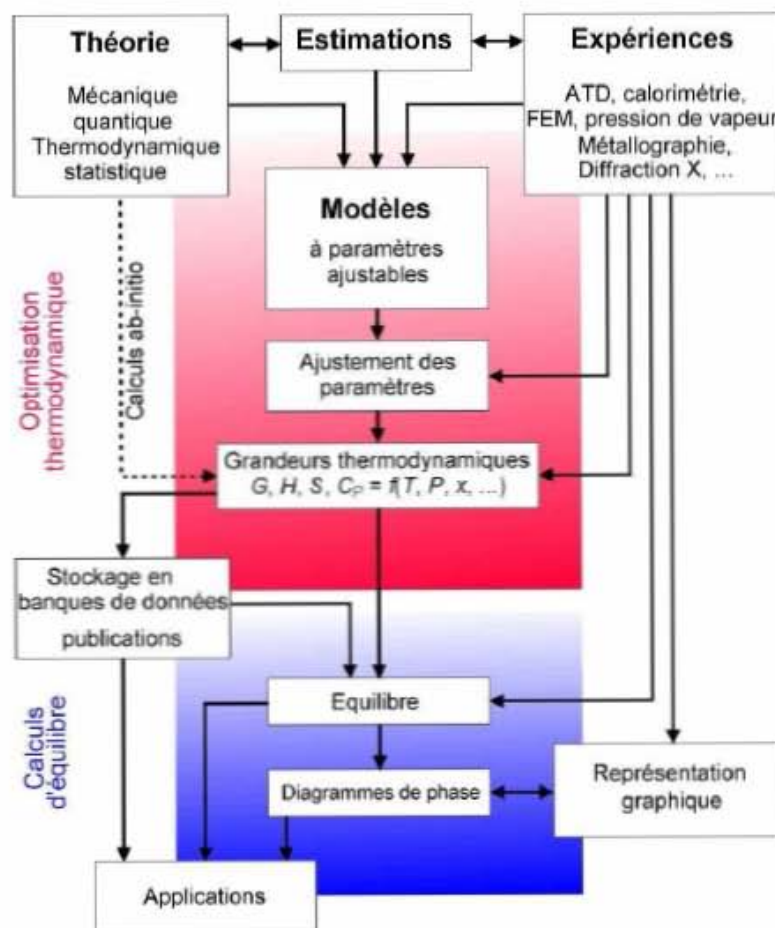


Figure I-2 : Procédure de modélisation d'un système multiconstitué.

Les informations expérimentales peuvent se classer en deux catégories selon leur nature, d'une part les informations concernant les grandeurs thermodynamiques et d'autre part les informations purement diagrammatiques.

➤ Les grandeurs thermodynamiques

Ces grandeurs qu'elles soient partielles ou intégrales, sont directement liées à l'enthalpie libre ou à sa composante enthalpique. Ce sont les informations les plus pertinentes puisque ce sont celles qui sont modélisées :

- Les potentiels chimiques sont obtenus principalement par des techniques d'équilibres en phase gazeuse (mesure de pression de vapeur, cellule d'effusion de Knudsen...) ou bien par des techniques potentiométriques (mesures FEM de cellules électrolytiques à électrolytes liquides ou solides).

- La calorimétrie permet d'obtenir les chaleurs spécifiques, les enthalpies de réaction et de formation. Dans ce dernier cas, la mesure peut se faire soit par réaction directe ou alors par dissolution.

➤ Les données diagrammatiques

Ces données proviennent des diagrammes de phases et traduisent des situations d'équilibres entre phases. Ce type de données est généralement plus abondant que le précédent. En effet, elles sont plus facilement accessibles expérimentalement. De plus leur connaissance constitue l'objectif le plus fréquemment recherché en métallurgie générale.

Les techniques utilisées sont nombreuses. Les plus fréquemment rencontrées sont

- les mesures d'analyses thermiques (ATD, DSC ...)
- les mesures de résistivité ou de dilatométrie (ATM)
- les analyses métallographiques,
- les analyses microsondes,
- les analyses structurales (Rayons X, ...), ...

Les résultats des méthodes d'estimation par calculs ab-initio qui deviennent de plus en plus nombreuses et fiables sont également pris en compte dans l'optimisation. Ils sont précieux car ils permettent d'obtenir des informations dans des situations pour lesquelles l'expérience est rendue difficile voire impossible comme pour les états métastables.

Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé le module PARROT du logiciel Thermo-Calc [85Sun] pour optimiser les paramètres ajustables à partir des informations considérées. L'ajustement s'effectue par minimisation de l'écart quadratique.

II. Description thermodynamique des corps purs : SGTE

Contrairement à l'entropie, il n'existe pas d'échelle absolue pour les enthalpies. Il convient donc de définir un état de référence dans la description de l'enthalpie libre. Celui couramment utilisé provient du formalisme développé par le S.G.T.E (Scientific Group Thermodata Europe) qui recense et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans des bases de données telle que celle de Dinsdale [91Din] qui a été retenue dans cette étude. Selon le SGTE, l'état de référence noté SER (Standard Element Reference) d'un constituant i est celui de son état standard, c'est à dire le corps pur i dans la structure de sa phase stable sous la pression $P = 10^5$ Pa et à la température $T = 298,15$ K.

L'évolution avec la température de l'énergie de Gibbs ainsi référencée d'un élément i dans son état φ (stable ou métastable) est donnée par l'équation :

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

Notons que les changements d'états de référence (stabilité de réseaux) entre deux phases φ et φ' peuvent s'exprimer par une équation du même type mais se résumant généralement à une variation linéaire :

$$G_i^\varphi - G_i^{\varphi'} = a + bT \quad (2)$$

Il existe par ailleurs des contributions additionnelles tenant compte de la pression [44Mur] ou des effets magnétiques [78Hil] [76Ind] [81Ind] qui n'ont pas eu à être pris en compte ici.

III. Les solutions désordonnées de substitution

C'est le cas dans notre étude des solutions solides (A1-FCC, A2-BCC, A3-HCP) ainsi que du liquide L. L'énergie de Gibbs de ce type de phases s'exprime à partir de trois contributions :

$$G^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (3)$$

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

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i x_i G_i^\varphi \quad (4)$$

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

$$id G^\varphi = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (5)$$

le terme d'excès $^{ex}G^\varphi$ sur lequel porte l'essentiel de la modélisation est décrit dans le cas d'une solution binaire par un polynôme de Redlich-Kister [48Red] :

$$^{ex}G^\varphi = x_i x_j \sum_{\nu=0}^{\nu} {}^{\nu}L_{i,j}^\varphi (x_i - x_j)^\nu \quad (6)$$

où ${}^{\nu}L_{i,j}^\varphi$ est le paramètre d'interaction binaire des 2 constituants dans la solution φ et dépend 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 :

$${}^{\nu}L_{i,j}^\varphi = {}^{\nu}a_{i,j}^\varphi + {}^{\nu}b_{i,j}^\varphi T \quad (7)$$

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 [75Mug] qui, lorsque celles-ci sont faites par un polynôme de Redlich-Kister, se ramène à :

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

La prise en compte de paramètres d'interactions purement ternaires se traduit par l'adjonction d'un terme donné suivant Hillert [80Hil] dans les cas les plus complexes par :

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

ou plus généralement par :

$$+ x_i x_j x_k {}^0L_{i,j,k}^\varphi \quad (10)$$

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

IV. Les solutions désordonnées avec ordre à courte distance : le modèle des espèces associées

Lorsque l'ordre à courte distance est présent dans une solution désordonnée à grande distance, en particulier dans un liquide métallique, on peut imaginer la formation de complexes stœchiométriques dans la solution. Ces complexes, ou espèces associées, peuvent être un simple instrument mathématique de modélisation ou bien représenter de réelles entités chimiquement stables. Ce modèle a été développé par Sommer [78Som] et est basé sur des observations faites sur le liquide Al-Li dont l'enthalpie de mélange est donnée Figure I-3. On

y remarque une très importante exothermicité et une évolution avec la composition caractéristique appelée « V shape » centrée sur la composition de l'associé $AlLi$.

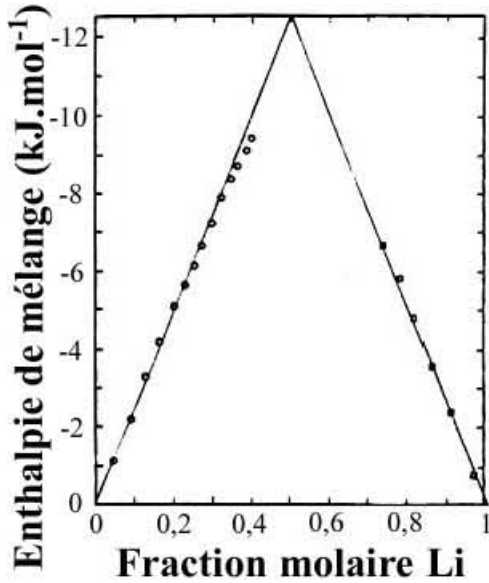


Figure I-3 : Enthalpie de mélange à 973K du liquide binaire (Al,Li) selon Moser et al.[88Mos].

Le modèle d'association s'appuie sur l'hypothèse de la formation de complexes stoechiométriques C au sein d'une solution constituée des éléments A et B selon la réaction :



où i et j sont les coefficients stoechiométriques (entiers positifs) du complexe ou espèce associée C.

Ainsi, au sein du liquide binaire formé initialement de n_A et n_B moles d'espèces A et B, la formation de N_C moles du complexe C entraîne une évolution des nombres de moles d'espèces monomères qui deviennent N_A et N_B telles que :

$$N_A = n_A - i N_C \quad (12)$$

$$N_B = n_B - j N_C \quad (13)$$

Le nombre total de moles d'espèces en solution diminue donc puisque :

$$N = N_A + N_B + N_C < n = n_A + n_B = N_A + N_B + (i + j) N_C \quad (14)$$

N et n étant le nombre total de moles respectivement après et avant la réaction d'association.

On définit alors les fractions molaires des espèces initialement contenues dans le liquide par :

$$x_A + x_B = 1 \quad (15)$$

et nouvellement formées :

$$y_A + y_B + y_C = 1 \quad (16)$$

A partir des équations (12), (13), (15) et (16), il est aisé d'établir la relation entre les compositions du bain considéré avant et après l'association, et qui traduit la conservation du bilan matière :

$$x_A (y_B + j y_C) = x_B (y_A + i y_C) \quad (17)$$

L'équilibre interne dans la solution (A , B , C) est traduit par la loi d'action de masse relative à l'équilibre chimique (11) par :

$$\frac{\gamma_C y_C}{(\gamma_A y_A)^i (\gamma_B y_B)^j} = K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^C}{RT}\right) \quad (18)$$

où γ_A , γ_B et γ_C sont les coefficients d'activités de A , B et C dépendant du modèle de solution adopté et ΔG^C l'enthalpie libre de la réaction (11).

Cette énergie de formation se décompose en termes enthalpique et entropique constituant deux paramètres à déterminer lors de l'optimisation :

$$\Delta G^C = \Delta H^C - T \Delta S^C \quad (19)$$

Les fractions molaires y_A , y_B et y_C sont quant à elles calculées à partir des équations de normation (Eq. 16), de bilan matière (Eq. 17) et d'action de masse (Eq. 18).

Considérons à titre d'exemple le cas simple de la description idéale de la solution (A , B , C) qui implique que $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_C = 1$ et où le complexe C est formé suivant la réaction :



Il est alors possible d'exprimer simplement la fraction molaire d'espèces associées en fonction de la composition initiale du bain et de la constante d'équilibre K :

$$y_C^2 x_A x_B - y_C (x_A^2 + x_B^2 + \frac{1}{K}) + x_A x_B = 0 \quad (21)$$

La Figure I-4 permet d'illustrer l'évolution de la fraction d'associé y_C avec une association de plus en plus importante exprimée par des valeurs de K croissantes.

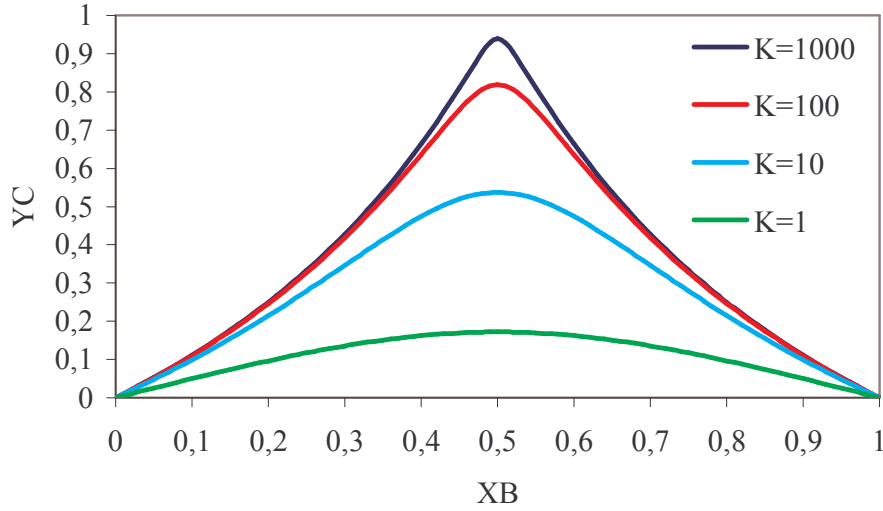


Figure I-4 : Variation de la fraction d'espèces complexes formées pour différentes valeurs de la constante d'équilibre K .

Dans le modèle des espèces associées, l'énergie de Gibbs de la phase liquide s'obtient par la somme des contributions de référence, de formation, d'idéalité et d'excès :

$$G^L = {}^{ref}G + {}^{form}G + {}^{id}G + {}^{ex}G \quad (22)$$

Dans le cas d'une solution binaire ($A, B, A_iB_j=C$), l'énergie de Gibbs est alors donnée en mole d'espèces formées par les termes suivants :

$${}^{ref}G = (x_A G_A^{liq} + x_B G_B^{liq})(y_A + (i+j)y_C + y_B) \quad (23)$$

$${}^{form}G = y_C \Delta G^C \quad (24)$$

$${}^{id}G = RT \sum_{i=A}^C y_i \ln y_i \quad (25)$$

$${}^{ex}G = \sum_{i=A}^C \sum_{j>i} y_i y_j \sum_{\nu=0}^{\nu} L_{i,j} (y_i - y_j)^{\nu} \quad (26)$$

où ΔG^C est l'enthalpie libre de formation du complexe référencée aux constituants purs liquides.

Notons que dans cette solution binaire contenant trois espèces, le terme d'excès est décrit par un modèle d'extrapolation de type Redlich-Kister-Muggianu.

Dans le cas, comme dans cette étude, d'un liquide ternaire siège d'une association sur une seule de ses bordures binaires telle que ($A, B, A_iB_j=C, D$), l'énergie de Gibbs est obtenue en étendant le concept précédent à la présence des 4 espèces dans la solution.

V. Les composés : CEF (Compound Energy Formalism)

Ce formalisme dit également des « sous réseaux » est décrit en détail par Hillert [01Hil] aussi bien que par Sundman [81Sun]. 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.

L'enthalpie libre de la phase φ est décrite dans ce formalisme par l'Eq. (3) avec les termes suivants :

$$\triangleright \quad {}^{ref}G^\varphi = \sum_{end} G_{end}^\varphi \prod y_i^s \quad (27)$$

$$\text{avec} \quad G_{end}^\varphi = \Delta G_{end}^\varphi + \sum_i n^s G_i^{stst} \quad (28)$$

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.

$$\triangleright \quad {}^{id}G^\varphi = RT \sum_s n^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad (29)$$

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

$$\triangleright \quad {}^{ex}G^\varphi = \sum_{ex} \prod y_i^s \sum_{\nu=0} {}^\nu L_{ex}^\varphi (y_i^s - y_j^s)^\nu \quad (30)$$

le symbole " ex " représente toutes les solutions binaires possibles sur le sous réseau s et ${}^\nu L_{ex}^\varphi$ leurs paramètres d'interaction.

Le CEF permet donc de décrire les phases totalement ordonnées telles que les composés stoechiométriques aussi bien que les phases totalement désordonnées telles que les solutions désordonnées de substitution sans ordre à courte distance. Il suffit alors dans ce dernier cas de considérer un seul sous réseau et le CEF se ramène au modèle présenté au paragraphe III. Les phases ordonnées sont traitées par la prise en compte de plusieurs sous réseaux dont l'occupation par les espèces (atomes, composés, ions, charges, lacunes) dépend du type de phase considérée. Ce formalisme permet également de décrire les transitions de types ordre/désordre.

L'utilisation du CEF est présentée ci-après au travers de deux exemples simples tirés de notre étude.

V-1. Cas d'un composé stoechiométrique : Pt₂Si

Cette phase est décrite par 2 sous réseaux de stoechiométrie correspondante et occupés par une seule des deux espèces : (Pt)₂(Si)

Son énergie de Gibbs (en J/mol at.) se ramène simplement à :

$$G^{Pt_2Si} = \frac{2}{3} G_{Pt}^{FCC} + \frac{1}{3} G_{Si}^{DIAM} + \Delta G_{Pt:Si}^{Pt_2Si} \quad (31)$$

où $\Delta G_{Pt:Si}^{Pt_2Si}$ est l'enthalpie libre de formation du composé référencée à ses constituants dans leurs états SER. C'est ce paramètre qui est à optimiser suivant une expression du type Eq. (1) réduit à ses termes linéaires dans la plupart des cas. Notons que le symbole « : » est utilisé pour distinguer les sous réseaux.

V-2. Cas du composé admettant un domaine d'homogénéité : DO₁₉

Cette phase ordonnée de la bordure binaire Mo-Pt dont la stoechiométrie idéale est donnée par Mo₃Pt est stable jusqu'à plus de 50 % at. Pt. Nous avons montré que son domaine de solubilité côté Pt résulte d'une substitution simple de Pt sur le sous réseau du Mo. Cela se traduit dans le CEF par les 2 sous réseaux suivants : (Mo,Pt)₃(Pt)

Son enthalpie libre suivant le CEF est donnée par :

$$\begin{aligned} G^{DO_{19}} = & x_{Mo} G_{Mo}^{BCC} + x_{Pt} G_{Pt}^{FCC} + y'_{Mo} \Delta G_{Mo:Pt}^{DO_{19}} + y'_{Pt} \Delta G_{Pt:Pt}^{DO_{19}} \\ & + RT (y'_{Mo} \ln(y'_{Mo}) + y'_{Pt} \ln(y'_{Pt})) \\ & + y'_{Mo} y'_{Pt} {}^0L_{Mo,Pt:Pt}^{DO_{19}} \end{aligned} \quad (32)$$

où le symbole ' indique le premier sous réseau siège de l'unique interaction possible dans cette description et qui est décrite ici de façon régulière par le paramètre ${}^0L_{Mo,Pt:Pt}^{DO_{19}}$ qui est avec les deux termes de référence $\Delta G_{Mo:Pt}^{DO_{19}}$ et $\Delta G_{Pt:Pt}^{DO_{19}}$ à optimiser suivant les termes linéaires de l'Eq. (1).

Références bibliographiques

- [44Mur] F.D. Murnaghan, Proc. of the Nat. Acad. of Sc. of the USA, Vol. 30, (1944) 244
- [48Red] O. Redlich, A.T. Kister, Ind. Eng. Chem., 40, (1948) 345
- [75Mug] Y; M. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros, J. de Chem. Phys. et de Phys.-Chem. Biol., 72(1), (1975) 83-88
- [76Ind] G. Inden, Proceeding Calphad-V (Düsseldorf), III-(4), (1976) 1
- [78Hil] M. Hillert and M. Jarl, Calphad, Vol. 2, No. 3, (1978) 227-238
- [78Som] F. Sommer, Z. Metallkunde, Vol. 2, (1978) 319-324
- [81Ind] G. Inden, Physica, Vol. 103B, (1981) 82-100
- [81Sun] B. Sundman, J. Agreen, J. of Phys. and Chem. of Sol., 42, (1981) 297-301
- [85Sun] B. Sundman, B. Jansson, J. O. Anderson, Calphad, 9, (1985) 153-190
- [88Mos] Z. Moser, F. Sommer, B. Predel, Z. Metallkunde, Vol. 79, (1988) 705-707
- [91Din] A. T. Dinsdale, Calphad, 15, (1991) 317
- [98Sau] N. Saunders and A.P. Miodownik, Calphad : Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide, Pergamon Materials Series R.W. Cahn Ed., Pergamon, Oxford, (1998)
- [01Hil] M. Hillert, J. Alloys Comp., 320, (2001) 161

CHAPITRE II

ETUDE THERMODYNAMIQUE

DU SYSTEME Pt-Si

Introduction

Les alliages Pt-Si présentent un intérêt du point de vue des applications en raison essentiellement de leur inertie chimique et de leur pouvoir thermoélectrique, et ce jusqu'à des températures relativement élevées [07Cac, 05Sto, 03Vob, 00Sto]. Ainsi, il fut surprenant qu'aucune modélisation n'ait été disponible dans la littérature au début de cette étude en 2005. Il s'est donc avéré nécessaire d'établir une première modélisation de ce système qui constitue l'une des trois bordures binaires du ternaire Mo-Pt-Si.

En ce qui concerne les données thermodynamiques, la bibliographie s'est avérée peu fournie essentiellement du fait des difficultés expérimentales liées en grande partie à l'effet nocif de la volatilisation du silicium à hautes températures. Du point de vue des équilibres entre phases, le système a été l'objet d'une caractérisation relativement importante mais reste controversé dans la région riche en platine. En effet, deux versions du diagramme de phases sont proposées dans la littérature. En conséquence, une investigation expérimentale a été entreprise afin de retenir la plus réaliste pour établir notre modélisation. Les résultats de cette étude sont présentés dans ce chapitre.

Certaines informations expérimentales suggèrent la présence d'ordre à courte distance au sein du liquide. Ainsi, la modélisation établie dans ce travail s'appuie sur une description du liquide réalisée à partir d'un modèle d'association. Le résultat obtenu est donné dans ce chapitre comparativement à une description publiée très récemment par Xu et al [07Xu].

I. Présentation du système Pt-Si

Dans ce paragraphe, nous établissons un état des lieux des différentes informations expérimentales aussi bien diagrammatiques que thermodynamiques afin d'en faire une sélection critique qui devra être prise en compte dans l'établissement de la modélisation de ce système.

I-1. Le diagramme de phases dans la littérature

La principale compilation du système Pt-Si a été réalisée par Tanner et Okamoto [91Tan]. Le diagramme de phases basé sur les travaux de [36Vor, 60Sch, 64Goh, 69Gol, 78Ram et 85Maj] et proposé par [91Tan] est représenté sur la Figure II-1.

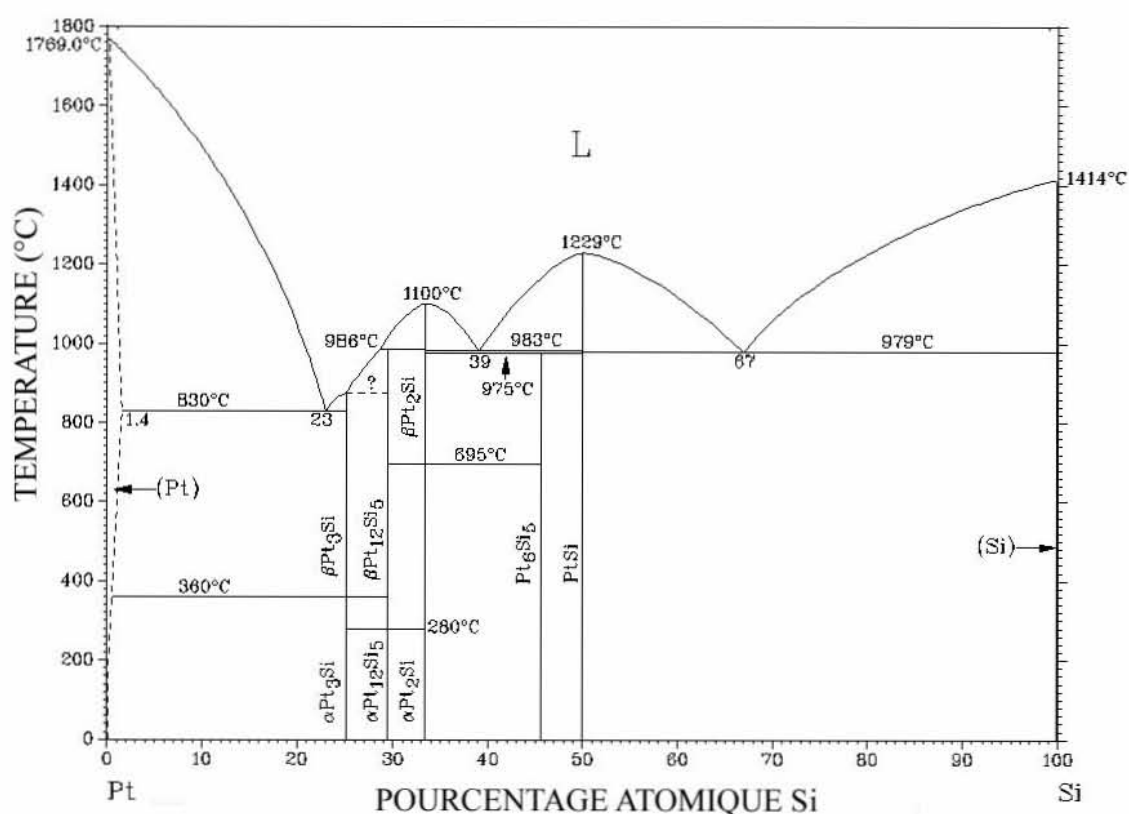


Figure II-1 : Le diagramme de phases Pt-Si d'après [91Tan].

Les équilibres entre phases rencontrés sont caractéristiques d'un système à tendance attractive avec la présence de nombreux composés intermédiaires et une stabilité du liquide importante. Les cinq composés intermétalliques sont stoechiométriques et parmi eux, trois

(Pt₁₂Si₅, Pt₃Si, Pt₂Si) présentent une transformation polymorphique. Les variétés de basses et hautes températures sont notées respectivement α et β .

La solution solide (Pt) présente une faible solubilité mesurée par Voronov [36Vor] à 1,4 % at. Si à 830°C. Celle de la solution terminale (Si) est négligeable.

Les températures des liquidus ainsi que les trois équilibres eutectiques ont également été déterminés par Voronov [36Vor] par le biais de l'analyse thermique.

Le Tableau II-1 regroupe les structures cristallographiques pour les différentes phases stables du système.

Phase	% at. Si	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Désignation Strukturbericht	Prototype	Réf.
(Pt)	0	cF4	Fm-3m	A1	Cu	[03Grz]
β Pt ₃ Si	25	oP16	Pnma	D0 ₁₁	Fe ₃ C	[78Ram]
α Pt ₃ Si	25	mC16	C12/m1	-	GePt ₃	[64Goh]
β Pt ₁₂ Si ₅	29,4	tI34	I4/m	-	Ni ₁₂ P ₅	[78Ram]
α Pt ₁₂ Si ₅	29,4	tP68	P4/m	-	Pt ₁₂ Si ₅	[85Maj]
β Pt ₂ Si	33,3	hP9	P-62m	C22	Fe ₂ P	[78Ram]
α Pt ₂ Si	33,3	tI6	I4/mmm	L'2 _b	ThH ₂	[78Ram]
Pt ₆ Si ₅	45,4	mP22	P12 ₁ /m1	-	Pt ₆ Si ₅	[86Gas]
PtSi	50	oP8	Pnma	B31	FeAs	[73Gra]
(Si)	100	cF8	Fd-3m	A4	C (diamant)	[04Koz]

Tableau II-1 : Les phases stables du système Pt-Si d'après [91Tan].

Le composé Pt₃Si a été découvert par Schubert et al. [60Sch]. Dans leur travail, deux transformations polymorphiques ont été mises en évidence, α Pt₃Si $\leftrightarrow$ β Pt₃Si et α Pt₃Si $\leftrightarrow$ γ Pt₃Si respectivement à 775 et 360°C. Plus tard, Ram et Bhan [78Ram] ont montré que la forme haute température γ Pt₃Si apparaissait en raison de la présence d'impuretés. Seule l'existence des variétés α Pt₃Si et β Pt₃Si a pu être confirmée. Le type de réaction conduisant à la disparition de ce composé ainsi que sa température n'ont pas été caractérisés de façon précise et restent incertains.

En remplacement de la phase Pt₅Si₂ présente sur le diagramme initial de Voronov [36Vor], Gohle et Schubert [64Goh] ont proposé l'existence de la phase Pt₇Si₃. Plus tard, ces deux phases ont été identifiées par Gold et Schubert [69Gol] comme un composé unique de formule Pt₁₂Si₅. Cette phase présenterait une transformation polymorphe α Pt₁₂Si₅ $\leftrightarrow$ β Pt₁₂Si₅ à 280 °C.

Les deux composés PtSi et Pt_2Si sont les plus stables du système. Ils fondent de façon congruente respectivement à 1229 °C et 1100 °C. La phase Pt_2Si présente à 695 °C une transition allotropique $\beta\text{Pt}_2\text{Si} \leftrightarrow \alpha\text{Pt}_2\text{Si}$.

Le composé Pt_6Si_5 a été mentionné par Gohle et Schubert [64Goh] et son existence a été confirmée beaucoup plus tard par Majni et al. [84Maj]. Il se forme par la réaction péritectoïde entre PtSi et $\beta\text{Pt}_2\text{Si}$ à la température de 975 °C.

En 1993, Massara et Feschotte [93Mas] ont publié une révision des équilibres entre phases du système et plus particulièrement pour la région riche en Pt. Ils se sont basés pour cela sur la caractérisation par ATD, DRX et analyse microsonde de nombreux échantillons recuits entre 600 et 900 °C. Le diagramme proposé par ces auteurs est donné Figure II-2.

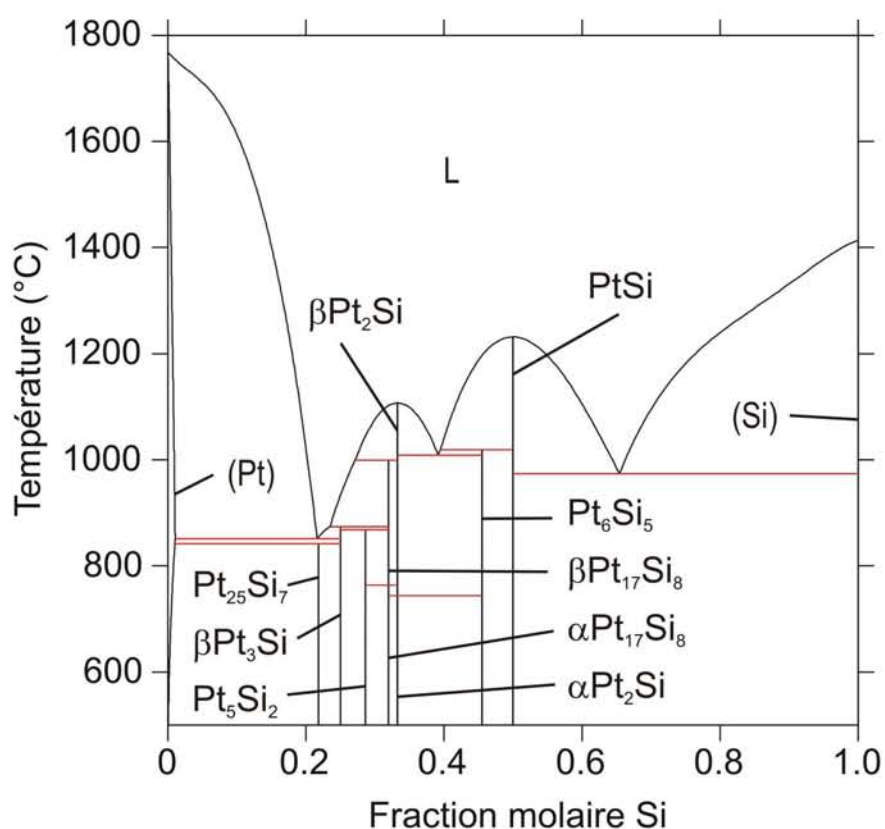


Figure II-2 : Le diagramme de phases Pt-Si proposé par [93Mas].

En comparaison avec le diagramme proposé par [91Tan] (Fig. II-1), cette nouvelle version révèle des différences significatives concernant les relations entre phases. Dans l'intervalle situé entre 20 et 32 % at. Si, trois nouveaux siliciures ont été identifiés avec des stoechiométries correspondant à $\text{Pt}_{25}\text{Si}_7$ (21,9 % at. Si), Pt_5Si_2 (28,6 % at. Si), et $\text{Pt}_{17}\text{Si}_8$ (32 % at. Si). Ce dernier composé présentant une transformation allotropique $\alpha\text{Pt}_{17}\text{Si}_8 \leftrightarrow \beta\text{Pt}_{17}\text{Si}_8$ à 770 °C. Concernant le composé Pt_6Si_5 , il disparaît par réaction péritectique ($\text{Pt}_6\text{Si}_5 \leftrightarrow \text{Liquide}$).

+ PtSi) à 1019 °C, en désaccord avec la version de [91Tan], où cette phase est moins stable et disparaît par réaction péritectoïde ($\text{Pt}_6\text{Si}_5 \leftrightarrow \text{PtSi} + \beta\text{Pt}_2\text{Si}$). On peut noter également que le composé $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ n'apparaît plus dans cette nouvelle version.

	Réaction	Type	T (°C)	X (Liq) (% at. Si)	Réf.
I	$\text{L} \leftrightarrow \text{PtSi} + (\text{Si})$	Eutectique	979 978	67,7 67,7	[91Tan] [93Mas]
	$\text{L} \leftrightarrow \text{PtSi}$	Congruente	1229 1238		[91Tan] [93Mas]
	$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si}$	Congruente	1100 1118		[91Tan] [93Mas]
	$\text{L} \leftrightarrow (\text{Pt}) + \beta\text{Pt}_3\text{Si}$	Eutectique	830 851	23 23	[91Tan] [93Mas]
	$\beta\text{Pt}_2\text{Si} \leftrightarrow \alpha\text{Pt}_2\text{Si}$	Polymorphe	695 745		[91Tan] [93Mas]
	$\beta\text{Pt}_3\text{Si} \leftrightarrow \alpha\text{Pt}_3\text{Si}$	Polymorphe	360 440		[91Tan] [93Mas]
II	$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si} + \text{PtSi}$	Eutectique	983	39	[91Tan]
	$\text{L} + \beta\text{Pt}_{12}\text{Si}_5 \leftrightarrow \beta\text{Pt}_3\text{Si}$	Péritectique	?	?	
	$\text{L} + \beta\text{Pt}_2\text{Si} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	Péritectique	986	28,5	
	$\beta\text{Pt}_2\text{Si} + \text{PtSi} \leftrightarrow \text{Pt}_6\text{Si}_5$	Péritectoïde	975		
	$\beta\text{Pt}_{12}\text{Si}_5 \leftrightarrow \alpha\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	Polymorphe	280		
III	$\text{L} + \text{PtSi} \leftrightarrow \text{Pt}_6\text{Si}_5$	Péritectique	1023	40	[93Mas]
	$\text{L} \leftrightarrow \text{Pt}_6\text{Si}_5 + \beta\text{Pt}_2\text{Si}$	Eutectique	995	38,5	
	$\text{L} + \beta\text{Pt}_2\text{Si} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_{17}\text{Si}_8$	Péritectique	1003	28,6	
	$\text{L} + \beta\text{Pt}_{17}\text{Si}_8 \leftrightarrow \beta\text{Pt}_3\text{Si}$	Péritectique	876	23,8	
	$\beta\text{Pt}_{17}\text{Si}_8 \leftrightarrow \alpha\text{Pt}_{17}\text{Si}_8$	Polymorphe	770		
	$\beta\text{Pt}_{17}\text{Si}_8 + \beta\text{Pt}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Pt}_5\text{Si}_2$	Eutectoïde	870		
	$(\text{Pt}) + \beta\text{Pt}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Pt}_{25}\text{Si}_7$	Eutectoïde	842		

Tableau II-2 : Les réactions invariantes du système Pt-Si d'après [91Tan] et [93Mas].

Toutes les informations relatives aux différents invariants issus des deux versions sont rassemblées dans le Tableau I-2. Les équilibres y sont rassemblés en trois blocs suivant qu'ils dérivent d'une version, d'une autre ou des deux.

Devant l'incohérence de ces deux versions du côté riche en platine en particulier, des analyses complémentaires sont apparues nécessaires et une étude expérimentale a été entreprise afin de valider le diagramme de phases à retenir pour établir notre description thermodynamique de ce système.

I-2. Etude expérimentale des équilibres entre phases réalisée dans ce travail

Cette étude n'a visé qu'à vérifier la partie controversée du diagramme, c'est-à-dire celle riche en Pt. Pour ce faire, les trois compositions $Pt_{1-X}Si_X$ avec $X = 20$; 27 et $29,5$ % at. ont été sélectionnées. Les métaux purs utilisés ont été :

- ❖ Pt → Chempur (99,9 %), Fil (diamètre 0,1mm)
- ❖ Si → Chempur (99,999 %), Poudre ($\varnothing = 325$ mesh)

Les 3 alliages synthétisés au four à induction hautes fréquences ont été recuits une semaine à $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis refroidis progressivement jusqu'à l'ambiante en 3 semaines dans le but d'obtenir les phases d'équilibre de basses températures. Ils ont ensuite été caractérisés par DSC suivant 3 cycles successifs de chauffage/refroidissement avec une vitesse de balayage de $\pm 2\text{ K/min}$.

Le thermogramme obtenus pour l'alliage $X = 20$ % at. Si est représenté Figure II-3. On peut y observer à travers sa réversibilité qu'une transformation d'équilibre se produit à environ $445\text{ }^{\circ}\text{C}$. On remarque également la forme du pic endothermique caractéristique d'une réaction invariante.

A la Figure II-4 sont rassemblées les courbes normalisées en masse qui ont été obtenues au chauffage pour les 3 compositions étudiées. On retrouve sur chacune d'elles à la même température d'environ $445\text{ }^{\circ}\text{C}$ la présence du pic endothermique ce qui confirme le caractère invariant de la réaction observée. On peut également noter que l'intensité maximale du pic de transformation est proche de la composition de Pt_3Si .

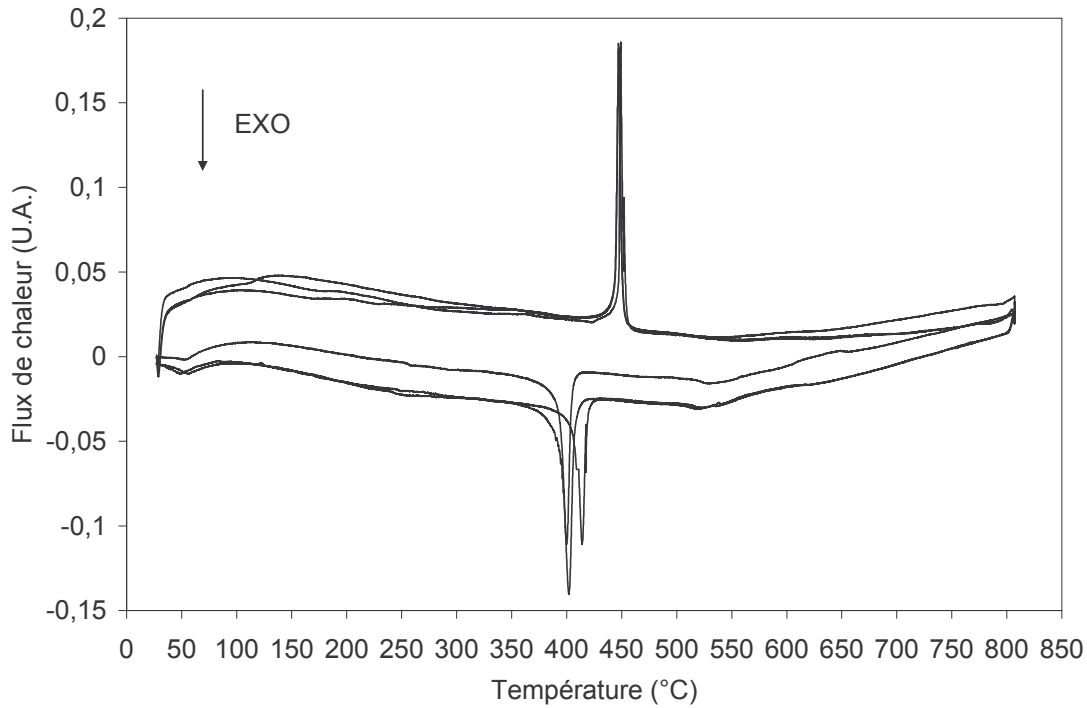


Figure II-3 : Thermogramme obtenu pour 3 cycles successifs sur l'alliage $X=20$ % at. Si.

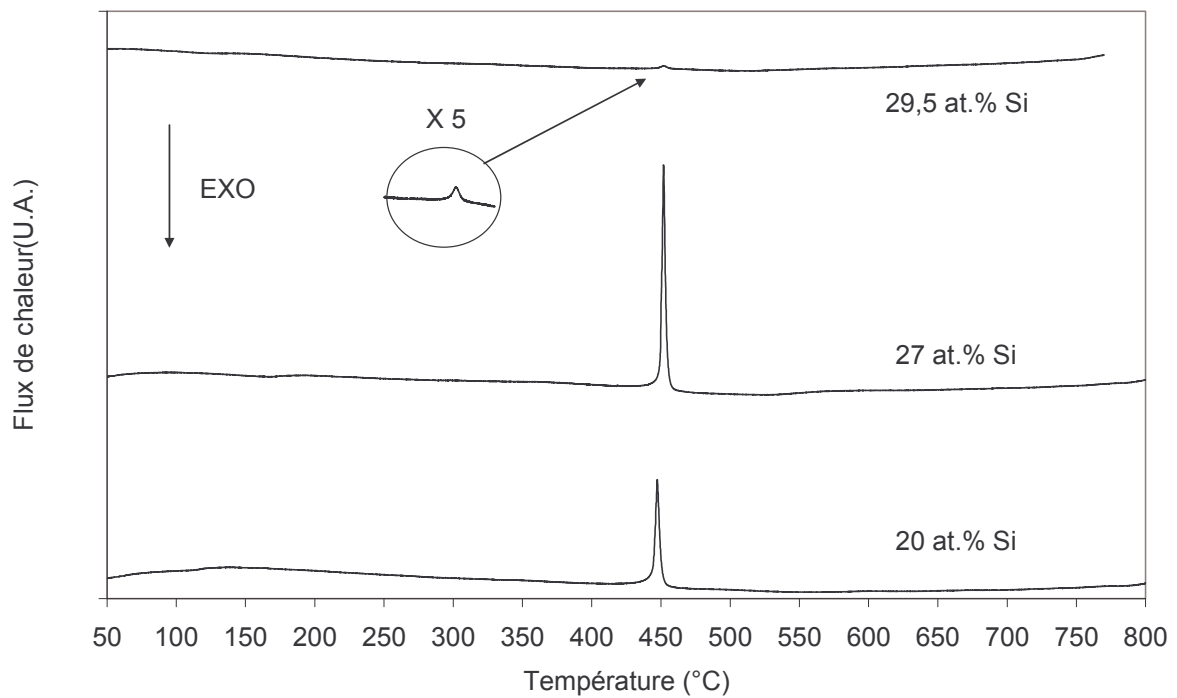


Figure II-4 : Thermogrammes obtenus au chauffage (+ 2 K/min) pour les 3 alliages étudiés.

Afin d'identifier la nature des phases présentes de part et d'autre des invariants observés par DSC, les 3 alliages ont été caractérisés par DRX sur poudre en fonction de la température depuis l'ambiante jusqu'à 800 °C avec un pas de 10 °C. A titre d'exemples, les

clichés obtenus à 440 °C et 450 °C pour les alliages X(Si) = 20 et 27 % at. et à l'ambiante pour X(Si) = 29,5 % at. sont donnés à l'annexe II (Fig. A-II-1, 2 et 3).

De plus, des analyses microsonde ont également été pratiquées sur les trois échantillons. Les micrographies sont données également à l'annexe II (Fig. A-II-4, 5 et 6).

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau II-3.

T (°C)	Composition visée (% at. Si)					
	20		27		29,5	
800 ↑ 450	$\beta\text{Pt}_3\text{Si}$ + (Pt)		$\beta\text{Pt}_3\text{Si}$ + $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$		$\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	
440 ↑ 20	$\alpha\text{Pt}_3\text{Si}$ + (Pt)		$\alpha\text{Pt}_3\text{Si}$ + $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$		$\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	
Compositions des phases 20 °C	Phase	%at. Si	Phase	%at. Si	Phase	%at. Si
	$\alpha\text{Pt}_3\text{Si}$	25,7	$\alpha\text{Pt}_3\text{Si}$	25,9	$\alpha\text{Pt}_3\text{Si}$	?
	(Pt)	0,8	$\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	30,4	$\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	30,1

Tableau II-3 : Résultats des analyses DRX et microsonde

Les principales conclusions pouvant être tirées de cette étude expérimentale peuvent être résumées comme suit :

- La phase de type $\text{Pt}_{25}\text{Si}_7$ n'est pas observée et la solution terminale de Pt est en équilibre avec le composé Pt_3Si conformément à [91Tan] ;
- La phase de type Pt_5Si_2 n'est pas observée et le composé Pt_3Si est en équilibre avec $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ conformément à [91Tan] ;
- Contrairement à [91Tan], aucune transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ du composé $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ n'est observable entre l'ambiante et 800 °C ;
- Le composé Pt_3Si présente une température de transition allotropique proche de 445 °C conformément à [93Mas] ;
- Les effets thermiques observés par DSC à 445 °C correspondent aux 2 réactions invariantes engendrées par la transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ de Pt_3Si avec la solution terminale (Pt) d'une part et le composé $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ d'autre part. On notera que bien que l'analyse DRX sur l'alliage X = 29,5 % at. Si n'ait pas permis de mettre en évidence le composé Pt_3Si présent en trop faible quantité, l'effet thermique observable sur sa courbe DSC ainsi que les quelques traces relevées à la microsonde (Fig. A-II-6) confirment cette dernière conclusion.

En conclusion, puisque les composés signalés par [93Mas] n'ont pas été mis en évidence par notre étude expérimentale, c'est la version des équilibres entre phases proposée par [91Tan] que nous avons retenue. Il est possible que ces phases aient été stabilisées par la présence d'impureté dans les alliages de ces auteurs.

Ainsi, les réactions invariantes qui seront prises en compte dans notre modélisation sont celles des blocs I et II du Tab. II-2. En ce qui concerne les réactions communes aux deux versions (bloc I), nous avons privilégié les données proposées par [93Mas] qui sont issues de mesures d'ATD très nombreuses et cohérentes à la fois.

Il en va de même pour les données liquidus fournies par [93Mas] qui sont en bon accord avec celles proposées par [91Tan]. Elles seront toutes considérées dans notre optimisation et leur restitution est présentée au paragraphe suivant.

I-3. Les données thermodynamiques

Le travail de Topor et Kleppa [86Top] constitue la seule source de données thermodynamiques expérimentales disponible sur ce système. Ces auteurs ont déterminé des valeurs d'enthalpies de mélange du liquide à 1400 K par deux méthodes différentes (mélange et dissolution). Cette température constituant la limite acceptable pour éviter les problèmes liés à la volatilisation du Si, ils n'ont eu accès pour se situer dans le domaine monophasé du liquide qu'à deux domaines restreints de compositions. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont présentés à la Figure I-5 où la courbe en pointillés représente schématiquement l'allure globale obtenue. On peut noter des valeurs d'enthalpies fortement négatives caractéristiques d'un comportement très attractif au sein du liquide et responsable d'un ordre à courte distance comme dans le cas de système du même type tels que Pd-Si et Ni-Si par exemple [80Ber, 76Pet].

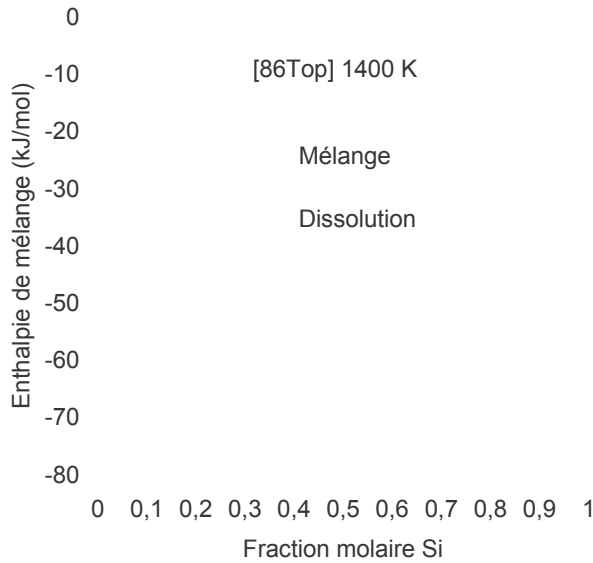


Figure II-5 : Enthalpies de mélange de la phase liquide mesurées par [86Top].

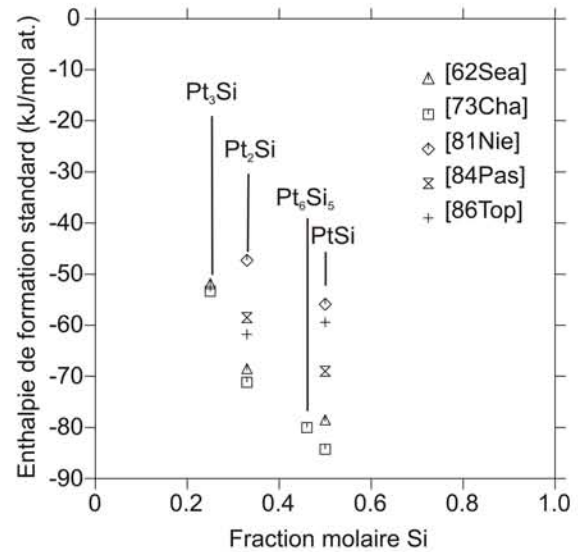


Figure II-6 : Enthalpies de formation standards de composés Pt-Si.

Ces auteurs ont également déterminé les enthalpies de formation standard des deux composés à fusion congruente :

- ❖ $\Delta H_f^0(PtSi) = -59,4 \text{ kJ/mol}$
- ❖ $\Delta H_f^0(\beta Pt_2Si) = -61,7 \text{ kJ/mol}$

Ces valeurs sont données Figure II-6 comparativement à des estimations proposées par différents auteurs [62Sea, 73Cha, 81Nie, 84Pas]. On peut noter une forte dispersion des valeurs calculées par rapport aux données expérimentales. Cependant, tous ces auteurs montrent que la stabilité maximale à basse température est obtenue pour le composé PtSi contrairement aux mesures de [86Top].

II. Modélisation thermodynamique

II-1. La modélisation proposée par [07Xu]

Lorsque nous avons établi la modélisation du système Pt-Si, aucune étude de ce type n'était disponible dans la littérature. Très récemment, Xu et al [07Xu] ont publié une optimisation basée sur la description du système proposée par [93Mas] et le diagramme de phases obtenu est donné Figure II-7. Ces auteurs ont abouti à une description du système assurant une bonne prise en compte des données expérimentales relatives aux invariants (Tab. II-4) ou au liquidus (Fig. II-8).

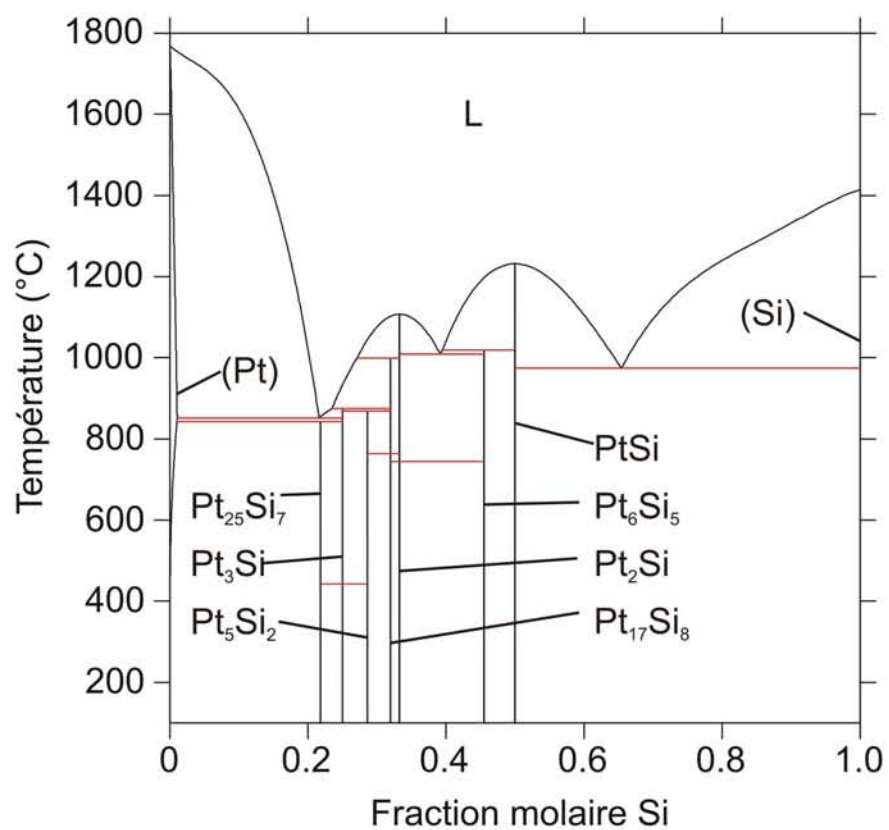


Figure II-7 : Diagramme de phases Pt-Si calculé d'après la modélisation de [07Xu].

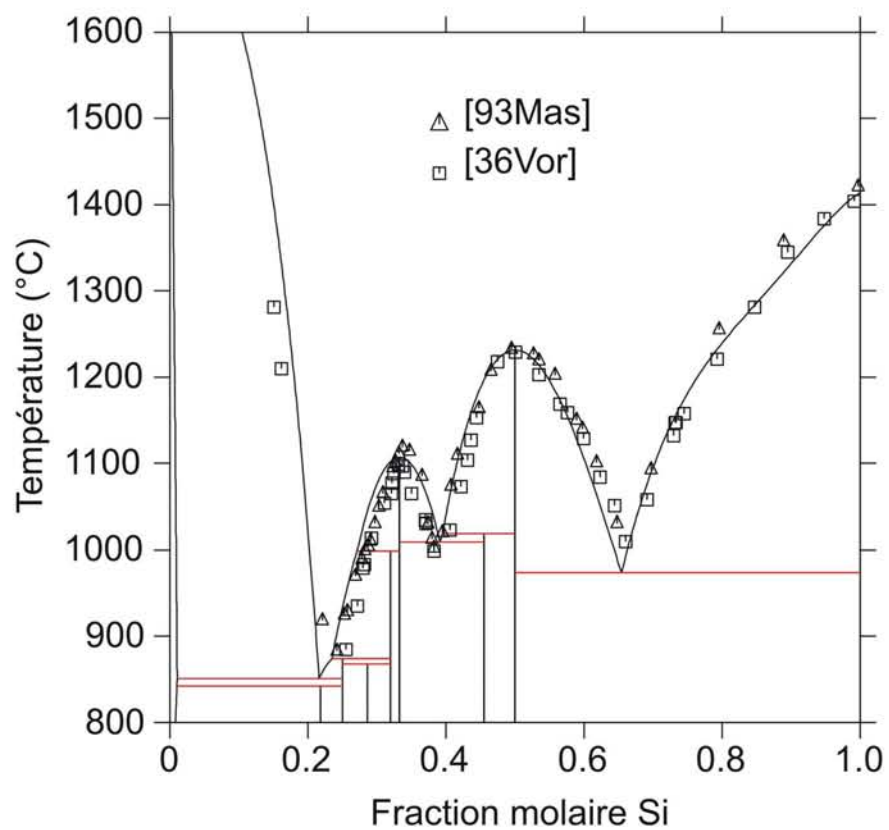


Figure II-8 : Liquidus Pt-Si calculé d'après la modélisation de [07Xu].

	Réaction	T (°C)	X (Liq) (% at. Si)	Réf.
I	$L \leftrightarrow PtSi + (Si)$	974	65,5	[07Xu]
		978	67,7	[93Mas]
	$L \leftrightarrow PtSi$	1232		[07Xu]
		1238		[93Mas]
	$L \leftrightarrow \beta Pt_2Si$	1105		[07Xu]
		1118		[93Mas]
III	$L + PtSi \leftrightarrow Pt_6Si_5$	1019	39,5	[07Xu]
		1023	40	[93Mas]
	$L \leftrightarrow Pt_6Si_5 + \beta Pt_2Si$	1008	39,1	[07Xu]
		995	38,5	[93Mas]
	$L + \beta Pt_2Si \leftrightarrow \beta Pt_{17}Si_8$	1004	27,3	[07Xu]
		1003	28,6	[93Mas]
	$L + \beta Pt_{17}Si_8 \leftrightarrow \beta Pt_3Si$	874	23,5	[07Xu]
		876	23,8	[93Mas]
	$\beta Pt_{17}Si_8 \leftrightarrow \alpha Pt_{17}Si_8$	770		[07Xu]
		770		[93Mas]
	$\beta Pt_{17}Si_8 + \beta Pt_3Si \leftrightarrow Pt_5Si_2$	870		[07Xu]
		870		[93Mas]
	$(Pt) + \beta Pt_3Si \leftrightarrow Pt_{25}Si_7$	842		[07Xu]
		842		[93Mas]

Tableau II-4 : Comparaison pour les différents invariants entre les données expérimentales et celles calculées dans la modélisation établie par [07Xu].

Composés	Enthalpie de formation (kJ/mol at.)		
	[86Top]	[07Xu]	Δ
PtSi	-59,4	-65,9	-6,5
βPt_2Si	-61,7	-57,8	3,9

Tableau II-5 : Enthalpies de formation standards expérimentales et calculées [07Xu].

Il en va de même pour la restitution des enthalpies de formation des composés (Tab. II-5) ou des enthalpies de mélange du liquide (Fig. II-9).

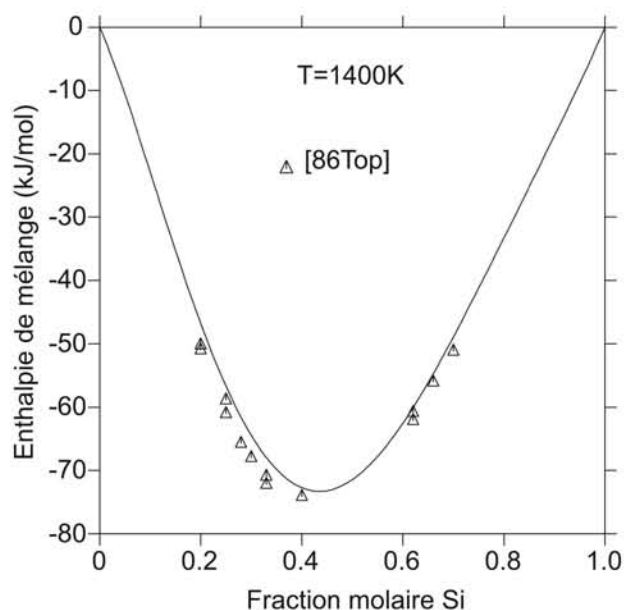


Figure II-9 : Enthalpie de mélange de la phase liquide calculée à 1400 K par [07Xu].

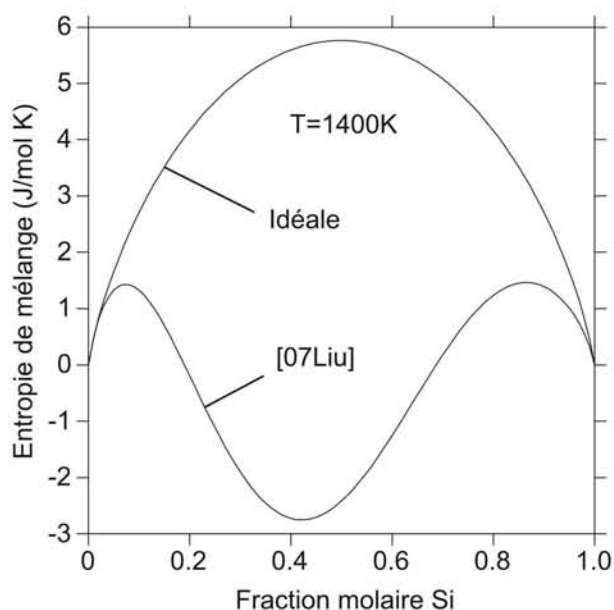


Figure II-10 : Entropies de mélange de la phase liquide calculée à 1400 K par [07Xu].

Dans cette modélisation, la phase liquide est considérée comme une solution totalement désordonnée et est décrite par un modèle de Redlich-Kister dont les paramètres sont donnés dans le Tableau II-6. On remarque que par l'utilisation de ce modèle, 8 coefficients (4 enthalpiques et 4 entropiques) sont nécessaires pour décrire le liquide. Ce nombre élevé de termes montre bien l'inadéquation du modèle utilisé avec le comportement du liquide Pt-Si caractérisé par la présence d'ordre à courte distance. L'utilisation d'un développement polynomial de Redlich-Kister trop poussé peut conduire à des grandeurs thermodynamiques peu fiables d'un point de vue du sens physique.

Ainsi la description de [07Xu] ne considère pas de chaleur spécifique d'excès et les grandeurs de mélange enthalpiques (Fig. II-9) et entropiques (Fig. II-10) restent indépendantes de la température. Cela est particulièrement gênant ici puisque l'entropie de mélange obtenue est négative (Fig. II-10) et entraîne ainsi une déstabilisation du liquide avec la température. On constate également (Fig. II-11) un écart très important par rapport à la loi de Raoult pour le liquide riche en Pt et qui traduit un comportement répulsif assez paradoxal dans un liquide de ce type. De plus, si l'enthalpie est fixée par les données expérimentales de [86Top], des contraintes doivent être imposées aux termes entropiques afin d'éviter les

instabilités de la solution engendrant des démixtions même métastables comme celle tracée Figure II-12.

Modèle	Paramètres	Coefficients (J/mol)
Solution désordonnée (Pt,Si) Redlich-Kister	${}^0L_{Pt,Si}^L$	$-285834,4 + 32,7147 T$
	${}^1L_{Pt,Si}^L$	$-110230,1 + 16,3448 T$
	${}^2L_{Pt,Si}^L$	$99818,6 - 27,7400 T$
	${}^3L_{Pt,Si}^L$	$111425,5 - 24,8278 T$

Tableau II-6 : Description du liquide utilisée par [07Xu].

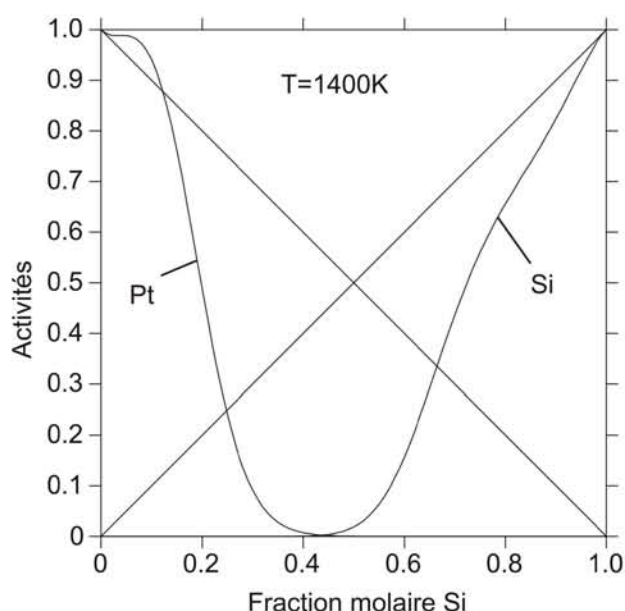


Figure II-11 : Activités en Pt et Si de la phase liquide calculées à 1400 K par [07Xu].

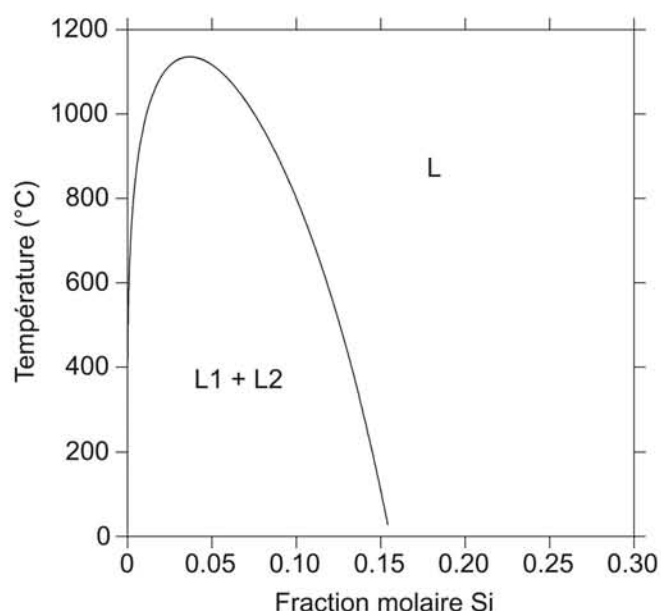


Figure II-12 : Lacune de démixtion métastable de la phase liquide obtenue par [07Xu].

II-2. La modélisation établie dans ce travail [08Ben]

Dans la description que nous avons établie et que nous présentons dans ce qui suit, le liquide est décrit par un modèle d'association dont le principe a été présenté au chapitre précédent. Ce modèle est particulièrement adapté à la description des solutions présentant un ordre à courte distance.

Plusieurs raisons nous ont amené à considérer un tel comportement du liquide Pt-Si. Ainsi, sur le diagramme de phases (Fig. II-1), on observe du côté Pt un eutectique profond traduisant une importante stabilité du liquide à basse température. Cela apparaît également sur

l'enthalpie de mélange de la phase (Fig. II-5) avec des valeurs fortement exothermiques signe d'une importante tendance attractive. De plus, on observe grâce à la courbe en pointillés sur cette même figure une forme dite en « V » caractéristique des liquides associés. Enfin, il existe une importante similitude de ce système avec Pd-Si connu pour son aptitude à former des amorphes et dont l'ordre à courte distance dans le liquide est avéré [80Ber].

Dans le modèle d'association, il est nécessaire de fixer la composition de l'espèce associée. Elle est proche de celle de l'extremum enthalpique du liquide ou d'autres propriétés tels que la viscosité par exemple. Elle correspond généralement à des phases cristallines qui peuvent être stables ou métastables. Il est également possible de rencontrer plusieurs types d'associations différentes. Il apparaît ainsi difficile au vu de ces critères de déterminer la nature exacte de l'association. Les méthodes les plus pertinentes pour caractériser l'ordre à courte distance au sein du liquide sont celles liées à son étude structurale (DRX, Neutrons). Cependant, aucune étude de ce type n'a été relevée dans la littérature pour le système Pt-Si.

Nous avons donc envisagé et testé plusieurs stoechiométries différentes dans le domaine de composition compris entre Pt_2Si (33 % at. Si) et $PtSi$ (50 % at. Si). La composition optimale s'est avérée correspondre à l'associé Pt_3Si_2 (40 % at. Si).

Les paramètres relatifs à la description du liquide utilisés dans ce travail [08Ben] sont listés dans le tableau suivant. Le nombre relativement restreint de coefficients nécessaires, en l'occurrence trois, révèle une bonne cohérence quand au choix fait pour le modèle d'associé de composition Pt_3Si_2 .

Modèle	Paramètres	Coefficients (J/mol)
Associé Pt_3Si_2	$\Delta G^{Pt_3Si_2}$	- 301831
	${}^0L_{Pt_3Si_2, Pt}^L = {}^0L_{Pt_3Si_2, Si}^L$	- 244364
	${}^0L_{Pt, Si}^L$	- 183094

Tableau II-7 : Description du liquide établie dans cette étude [08Ben].

La Figure II-13 montre la bonne cohérence des enthalpies de mélange calculées [08Ben] pour le liquide avec les valeurs expérimentales de Topor et Kleppa [86Top].

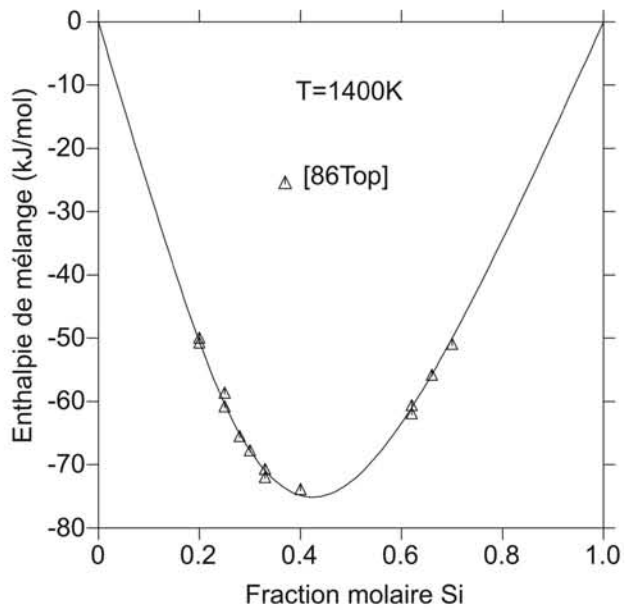


Figure II-13 : Enthalpie de mélange du liquide calculée à 1400 K dans ce travail [08Ben].

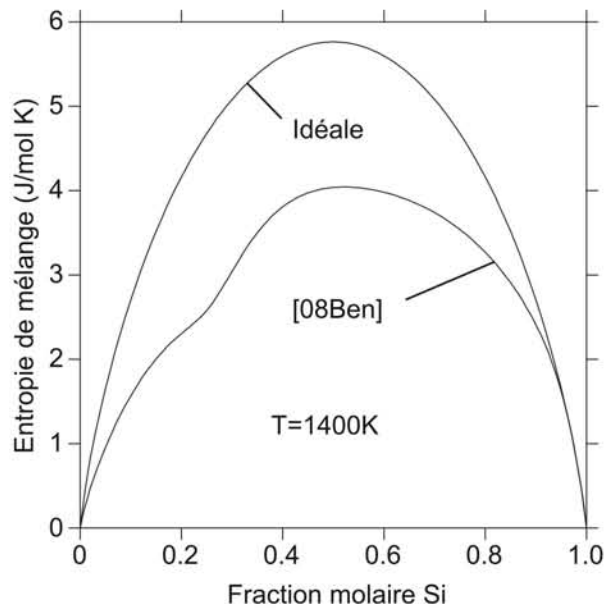


Figure II-14 : Entropies de mélange du liquide idéale et calculée à 1400 K dans ce travail [08Ben].

On peut remarquer Figure II-14 que l'entropie de mélange dans notre description reste positive du fait d'une faible entropie d'excès de mise en ordre ce qui assure une stabilisation du liquide avec la température. La Figure II-15 montre bien le caractère attractif de la solution dans tout le domaine de composition.

La Figure II-16 qui donne à 1400 K l'évolution des espèces présentes dans le liquide en fonction de sa composition permet de montrer que le liquide Pt-Si peut être décrit par une association relativement faible. En effet, la fraction d'espèces associées n'excède pas 1/3 au maximum pour une composition proche de 33 % at. Si.

Bien que les coefficients (Tab. II-6) utilisés soient indépendants de la température, le modèle permet de rendre en compte d'une chaleur spécifique d'excès traduisant la disparition de l'ordre à courte distance avec la température. On obtient ainsi une évolution de la partition enthalpie/entropie due principalement à l'augmentation de l'entropie de mélange lorsque la température croît (Fig. II-17 et II-18).

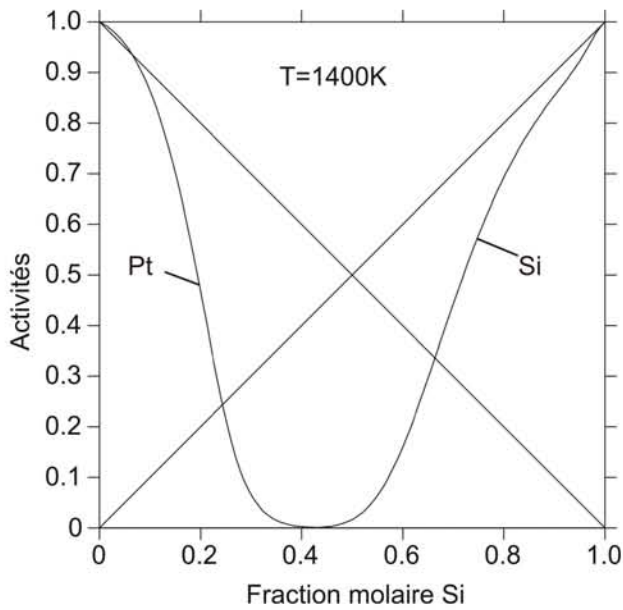


Figure II-15 : Activités Pt et Si dans la phase liquide calculée à 1400 K [08Ben].

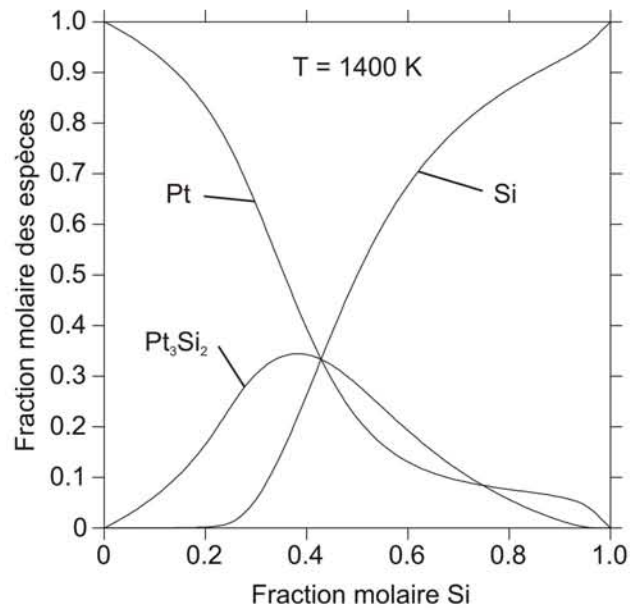


Figure II-16 : Distribution des espèces au sein du liquide calculée à 1400 K [08Ben].

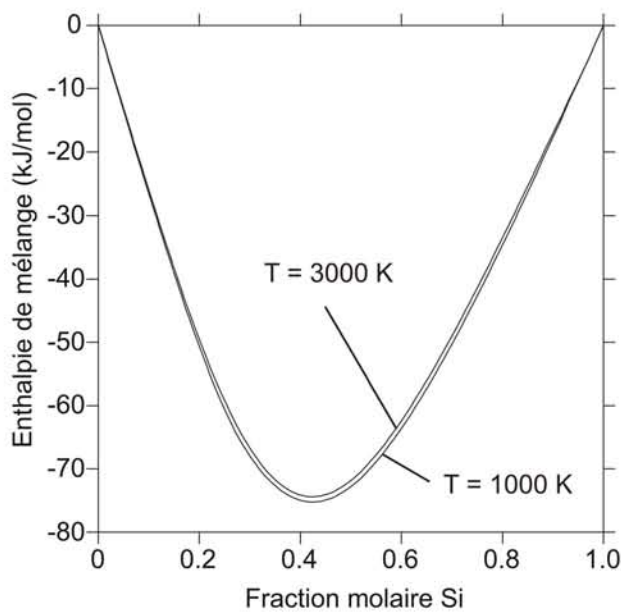


Figure II-17 : Enthalpie de mélange du liquide calculées à 2 températures [08Ben].

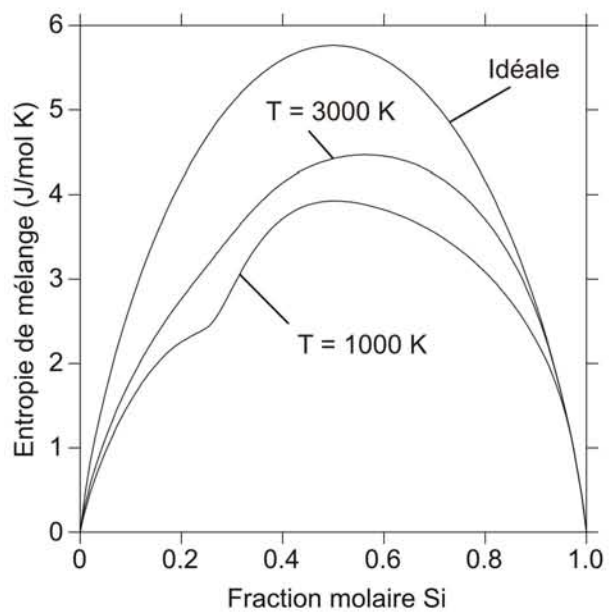


Figure II-18 : Entropie de mélange du liquide calculée à 2 températures [08Ben].

Le Tableau II-8 rassemble les descriptions utilisées pour les différentes phases du système Pt-Si ainsi que les paramètres optimisés. On remarquera qu'aucune solubilité n'a été prise en compte dans le cas de la solution terminale de Si. Notons que les noms des phases donnés dans ce tableau sont ceux qui seront utilisés dans la banque ternaire.

Phases	Modèles	Noms	Paramètres	Coefficients (J/mol)
(Pt)	(Pt,Si)	A1	${}^0L_{Pt,Si}^{Al}$	-197200
α Pt ₃ Si	(Pt) _{0.75} (Si) _{0.25}	α Pt ₃ Si	$G_{Pt:Si}^{\alpha Pt_3 Si}$	-47000 - 4,4008 <i>T</i>
β Pt ₃ Si	(Pt) _{0.75} (Si) _{0.25}	β Pt ₃ Si	$G_{Pt:Si}^{\beta Pt_3 Si}$	-46000 - 5,7935 <i>T</i>
Pt ₁₂ Si ₅	(Pt) _{0.7059} (Si) _{0.2941}	Pt ₁₂ Si ₅	$G_{Pt:Si}^{Pt_{12} Si_5}$	-55371 - 4,8245 <i>T</i>
α Pt ₂ Si	(Pt) _{0.6667} (Si) _{0.3333}	α Pt ₂ Si	$G_{Pt:Si}^{\alpha Pt_2 Si}$	-62667 - 3,7838 <i>T</i>
β Pt ₂ Si	(Pt) _{0.6667} (Si) _{0.3333}	β Pt ₂ Si	$G_{Pt:Si}^{\beta Pt_2 Si}$	-61667 - 4,7661 <i>T</i>
Pt ₆ Si ₅	(Pt) _{0.5454} (Si) _{0.4546}	Pt ₆ Si ₅	$G_{Pt:Si}^{Pt_6 Si_5}$	-66500 - 3,556 <i>T</i>
PtSi	(Pt) _{0.5} (Si) _{0.5}	PtSi	$G_{Pt:Si}^{Pt Si}$	-67251,5 - 3,9503 <i>T</i>
(Si)	Si	A4	-	-

Tableau II-8 : Description des phases solides [08Ben].

Les enthalpies de formation standards obtenues pour les composés PtSi et Pt₂Si sont comparées dans le tableau II-9 aux données expérimentales de Topor et Kleppa [86Top]. Notons que l'écart le plus important enregistré sur le composé PtSi provient de la contrainte de stabilité maximale imposée à cette phase conformément aux informations issues des calculs de [62Sea, 73Cha, 81Nie, 84Pas]. La Figure II-19 représente la stabilité à basse température ainsi obtenue.

Composés	Enthalpie de formation (kJ/mol at.)		
	[86Top]	[08Ben]	Δ
PtSi	-59,4	-67,2	-7,8
β Pt ₂ Si	-61,7	-62,7	-1

Tableau II-9 : Enthalpies de formation standards expérimentales et calculées [08Ben].

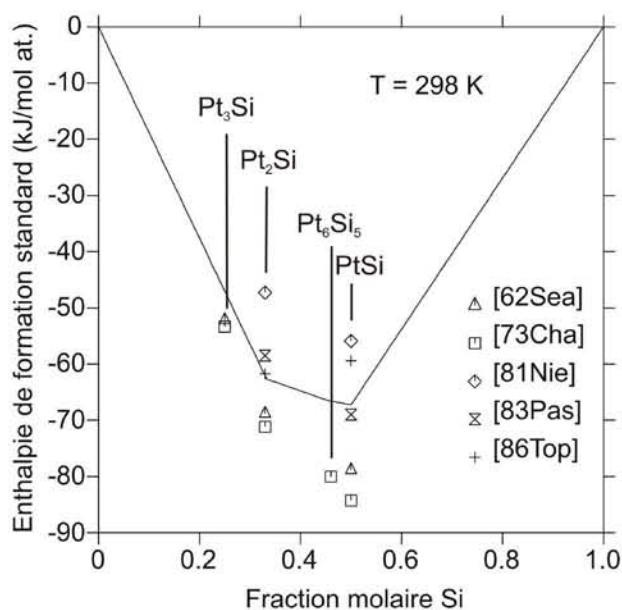


Figure II-19 : Enthalpie de formation du système Pt-Si calculées à 298 K [08Ben].
Ref Pt-FCC et Si-DIAM.

La bonne cohérence obtenue par la présente modélisation du système Pt-Si en ce qui concerne l'ensemble des informations expérimentales diagrammatiques considérées peut être observée à partir du diagramme de phases calculé (Fig. II-20 et 21) et par le tableau comparatif pour les différentes situations invariantes (Tab. II-10).

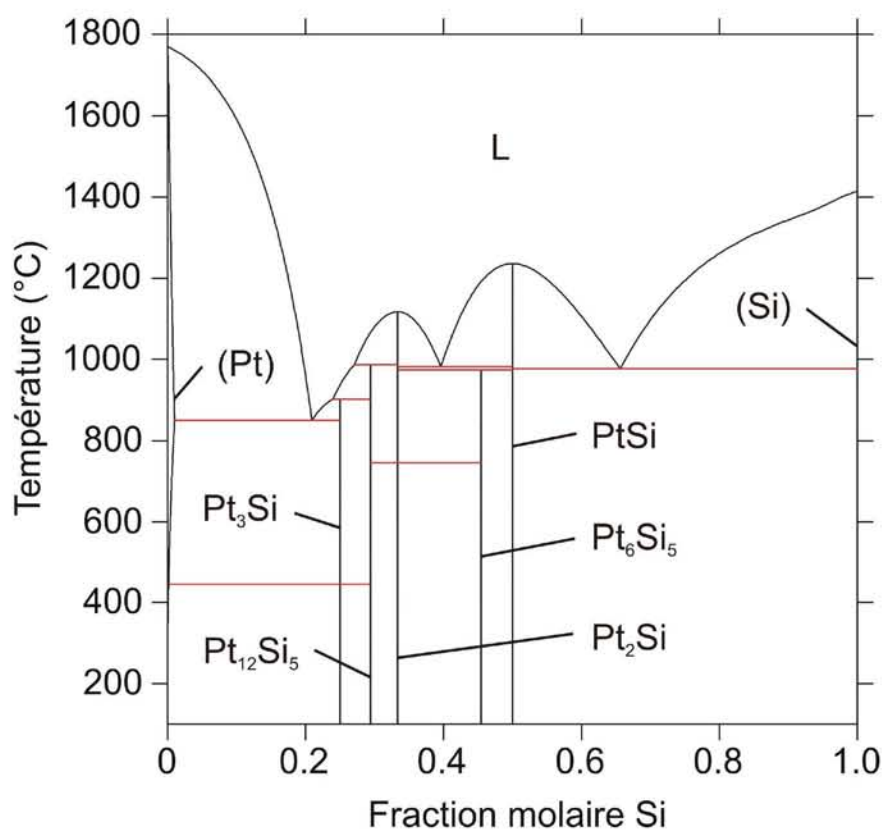


Figure II-20 : Diagramme de phases Pt-Si modélisé dans cette étude [08Ben].

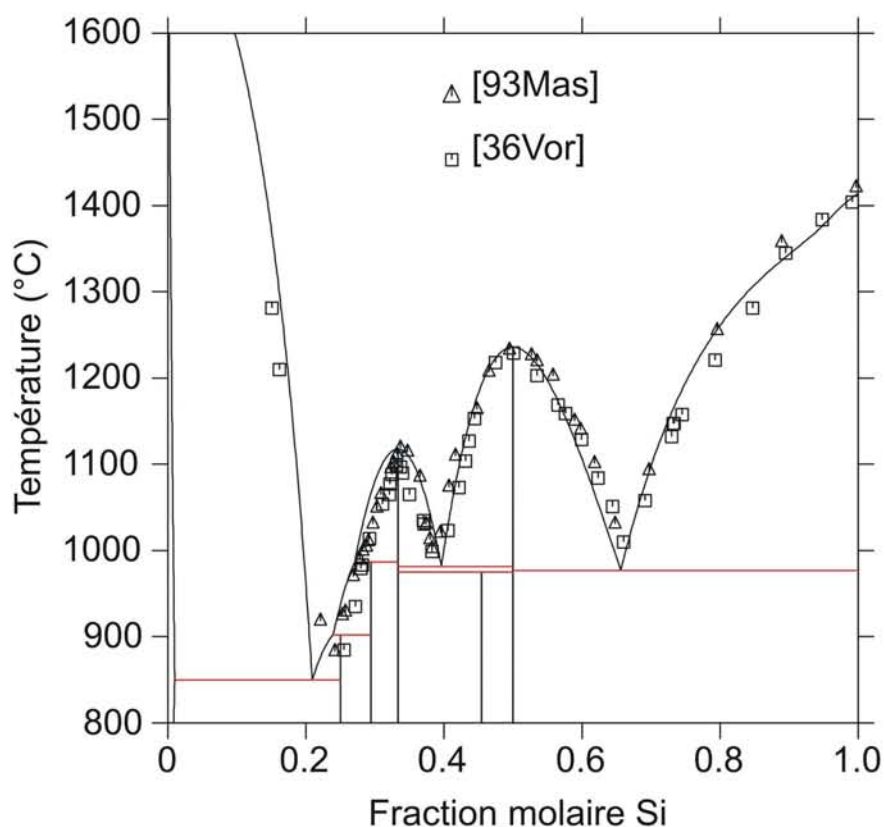


Figure II-21 : Liquidus Pt-Si modélisé dans cette étude [08Ben].

	Réaction	T (°C)	X (Liq) (% at. Si)	Réf.
	L $\leftrightarrow$ PtSi + (Si)	977	65,6	[08Ben]
		978	67,7	[93Mas]
	L $\leftrightarrow$ PtSi	1236		[08Ben]
		1238		[93Mas]
	L $\leftrightarrow$ β Pt ₂ Si	1118		[08Ben]
		1118		[93Mas]
I	L $\leftrightarrow$ (Pt) + β Pt ₃ Si	850		[08Ben]
		851	23	[93Mas]
	β Pt ₂ Si $\leftrightarrow$ α Pt ₂ Si	745		[08Ben]
		745		[93Mas]
	β Pt ₃ Si $\leftrightarrow$ α Pt ₃ Si	445		[08Ben]
		445		[08Ben]
	L $\leftrightarrow$ β Pt ₂ Si + PtSi	982	39,6	[08Ben]
		983	39	[91Tan]
II	L + Pt ₁₂ Si ₅ $\leftrightarrow$ β Pt ₃ Si	902	24,0	[08Ben]
		?	?	
	L + β Pt ₂ Si $\leftrightarrow$ Pt ₁₂ Si ₅	987	27,1	[08Ben]
		986	28,5	[91Tan]

	$\beta\text{Pt}_2\text{Si} + \text{PtSi} \leftrightarrow \text{Pt}_6\text{Si}_5$	975		[08Ben]
		975		[91Tan]

Tableau II-10 : Comparaison pour les différents invariants entre les données expérimentales et celles calculées dans la présente modélisation [08Ben].

Conclusion

L'étude expérimentale par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et analyse réalisée dans ce travail sur quelques alliages riches en Pt a permis de confirmer le diagramme de phases compilé par Tanner [91Tan]. A partir de cette version des équilibres entre phases et des données thermodynamiques obtenus par [86Top], une nouvelle optimisation du système Pt-Si a été réalisée. Elle est basée sur une description du liquide faite à partir d'un modèle d'association de composition Pt_3Si_2 qui permet de prendre en compte l'existence d'ordre à courte distance.

La comparaison des résultats de cette modélisation avec ceux proposés par [07Xu] a montré l'intérêt de ce modèle. Bien que la prise en compte des différentes informations expérimentales soit tout à fait comparable dans les deux cas, la description établie ici permet d'espérer une bonne extrapolation dans le système ternaire Mo-Pt-Si. Ceci en particulier pour le comportement du liquide aux hautes températures rendu nécessaire par la présence du métal réfractaire Mo.

Références bibliographiques

- [36Vor] N.M. Voronov, *Izv. Sektora Platiny*, 13, (1936), 145-166.
- [60Sch] K. Schubert, S. Bahn, W. Burkhardt, R. Gohle, H.G. Meissner, M. Potzschke, E. Stolz, *Naturwissenschaften*, 47, 1960, 303.
- [62Sea] A.W. Searcy, L.N. Finnie, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, 268-273.
- [64Goh] R. Gohle, K. Schubert, *Z. Metallkd.*, 55, 1964, 503-511.
- [69Gol] W. Gold, K. Schubert, *Z. Kristallogr.*, 128, 1969, 406-413.
- [73Gra] E.J. Graeber, R.J. Baughman, B. Morosin, *Acta Crystallogr. B*, 29, 1973, 1991-1994.
- [73Cha] T.G. Chart, *High Temp. – High Pressure*, 5, 1973, 241-252.
- [76Pet] M.S. Petrushevskii, P.V. Gel'd, E.S. Levin, B.A. Baum, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 50(8), 1976, 1963-6.
- [78Ram] R.P. Ram, S. Bhan, *Z. Metallkd.*, 69, 1978, 542.
- [80Ber] C. Bergman, R. Chastel, M. Gilbert, R. Castanet, and J.C. Mathieu, *J. Phys. Coll.*, C8, 1980, 591.
- [81Nie] A.K. Niessen, F.R. de Boer, *J. Less-Common Met.*, 82, 1981, 75-80.
- [84Pas] A. Pasturel, P. Hicter, F.C. Lackmann, *Physica*, 124B, 1984, 247-250.
- [85Maj] G. Majni, M. Costato, F. Panini, G. Celotti, *J. Phys. Chem. Solids*, 46, 1985, 631-641.
- [86Top] L. Topor, O.J. Kleppa, *Z. Metallkd.*, 77, 1986, 65-71.
- [86Gas] P. Gas, F.M. D'heurle, F.K. Legoues, S.J. La Placa, *J. Appl. Phys.*, 59, 1986, 3458-3466.
- [90Sch] M.E. Schlesinger, *Chem. Rev.*, 90, 1990, 607-628.
- [91Tan] L.E. Tanner, H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 12, 1991, 571-574.
- [93Mas] R. Massara, P. Feschotte, *J. Alloys Compd.*, 201, 1993, 223-227.
- [00Sto] N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi, *Intermetallics*, 8, 2000, 1313-1320.
- [03Vob] J. Vobecky, P. Harzdra, *Thin Solid Films*, 433, 2003, 305-308.
- [03Grz] A. Grzechnik, P. Bouvier, L. Farina, *J. Solid State Chem.*, 173, 2003, 13-19.
- [04Koz] A.Y. Kozlov, V.V. Pavlyuk, *J. Alloys Compd.*, 370, 2004, 192-197.
- [05Fit] C. Fitz, M. Goldbach, A. Dupont, S. Schmidbauer, *Microelectr. Eng.*, 82, 2005, 460-466.
- [07Cac] F. Cacho, S. Orain, G. Gailletaud, H. Jaouen, *Microelectr. Reliab.*, 47, 2007, 161-167.
- [07Xu] L.L. Xu, J. Wang, H.S. Liu, Z.P. Jin, *Computer coupling Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32, 2008, 101-105.
- [08Ben] T. Benlaharche, *Thèse UHP Nancy I*, 2008

Annexe chapitre II

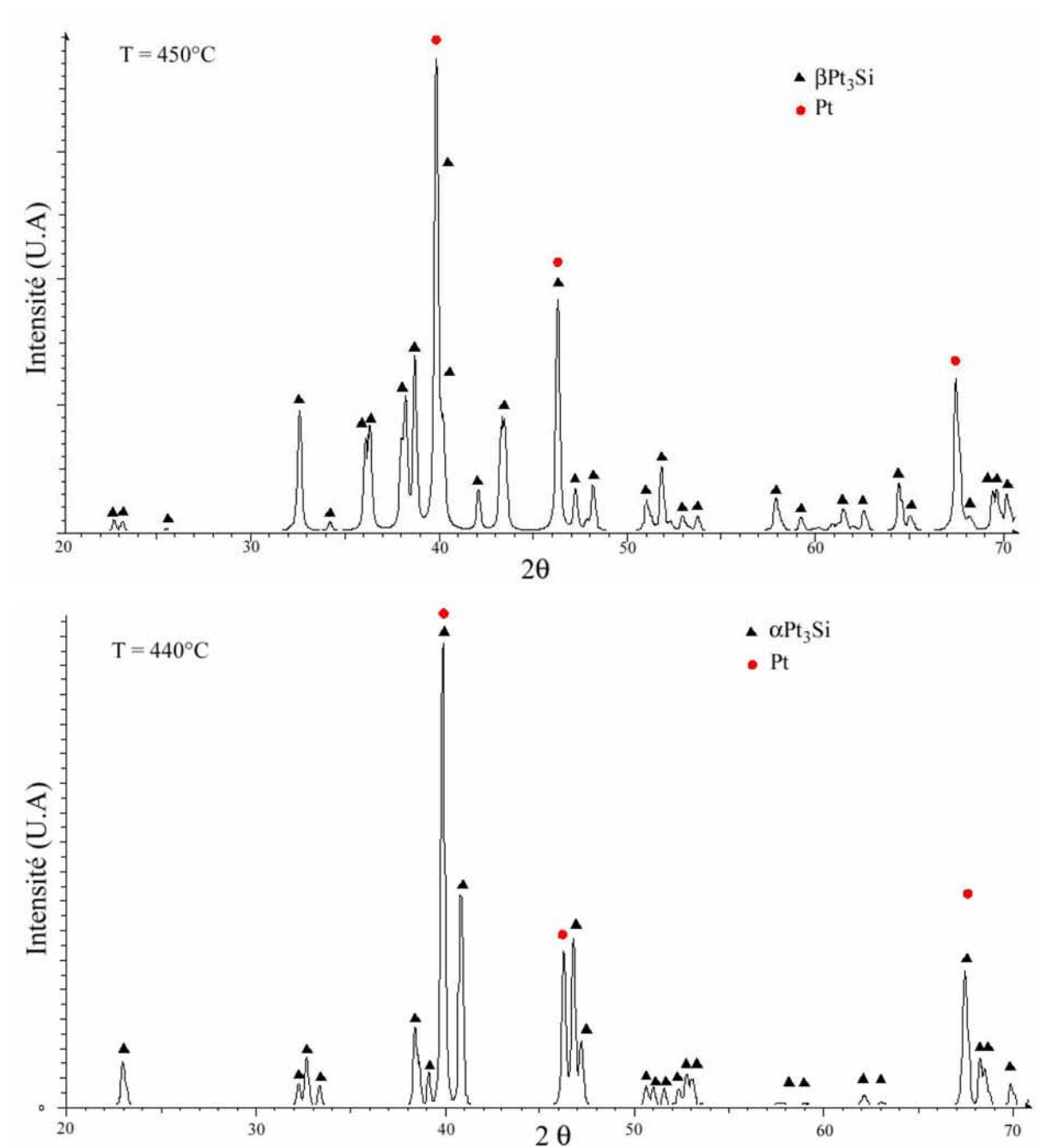


Figure A-II-1 : Clichés DRX obtenus à 2 températures sur l'alliage $X(\text{Si}) = 20\% \text{ at.}$ (Longueur d'onde KALPHA Cu).

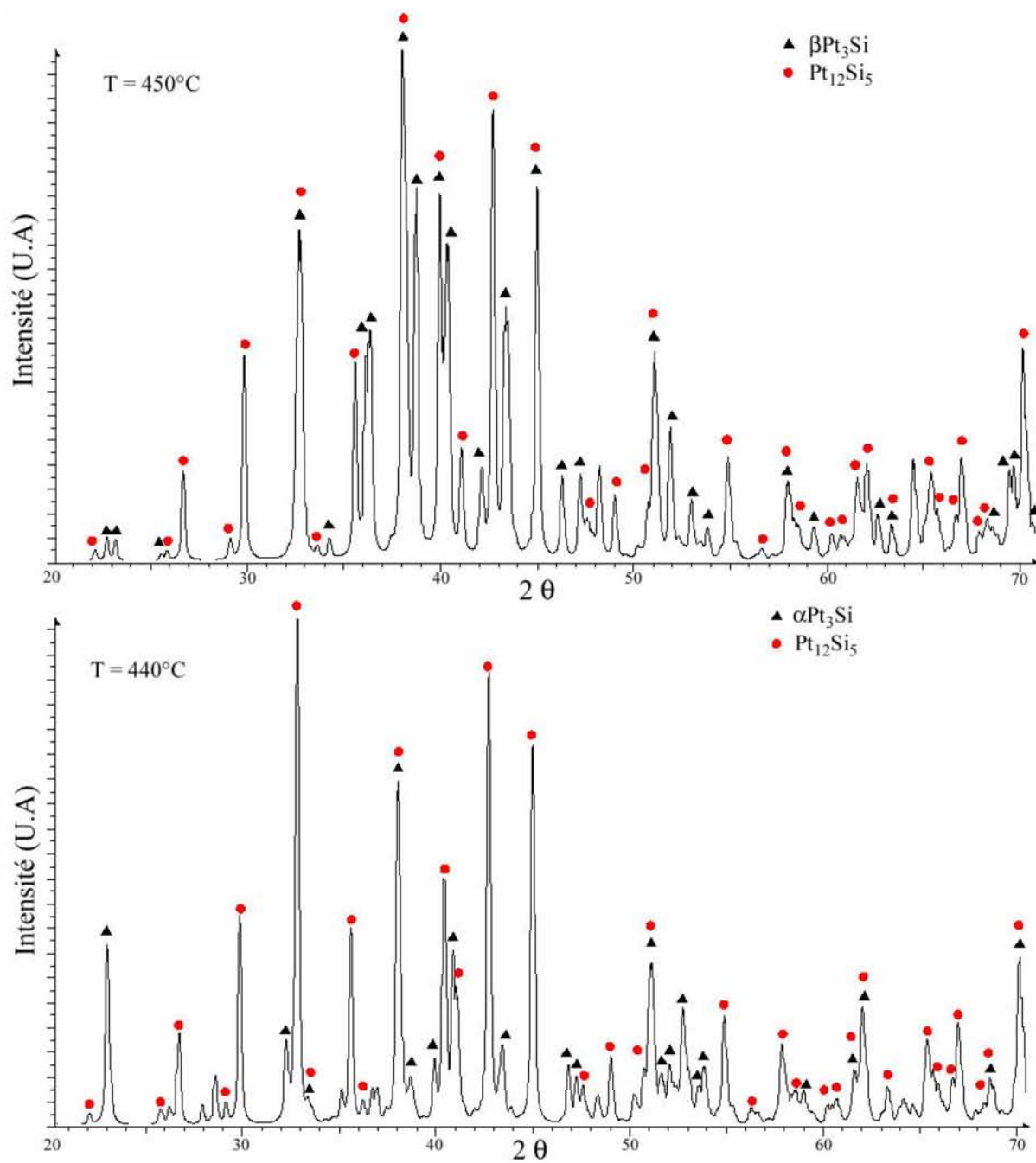


Figure A-II-2 : Clichés DRX obtenus à 2 températures sur l'alliage $X(\text{Si})=27\%$ at.
(Longueur d'onde KALPHA Cu).

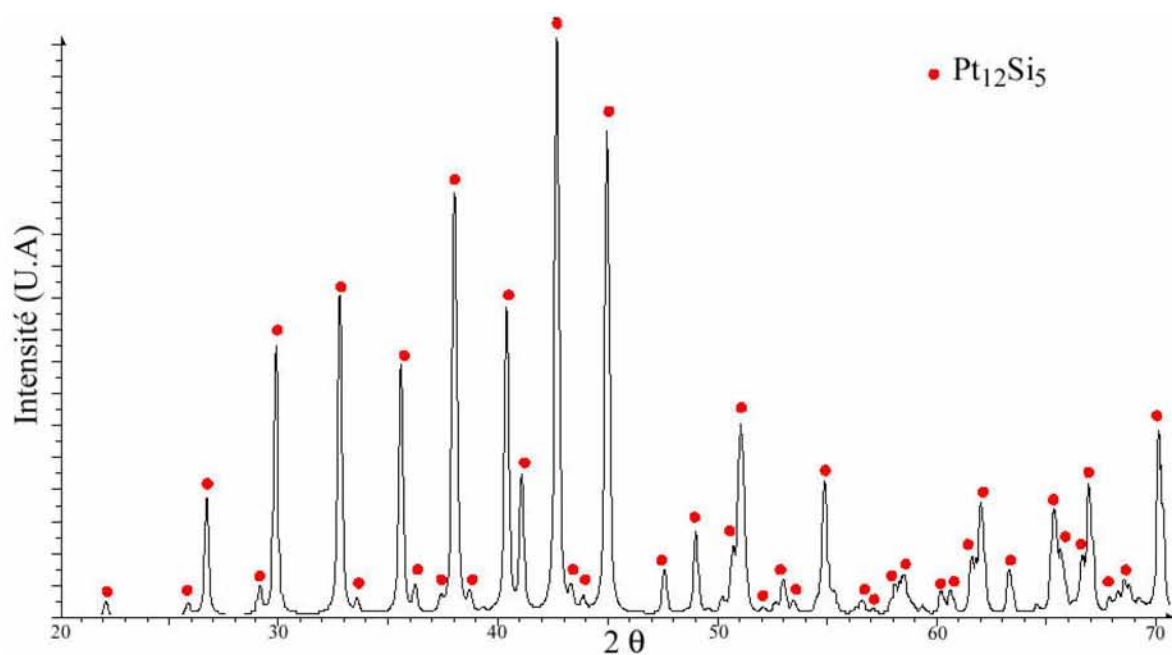


Figure A-II-3 : Cliché DRX obtenu à température ambiante sur l'alliage X(Si)=29,5 % at. (Longueur d'onde KALPHA Cu).

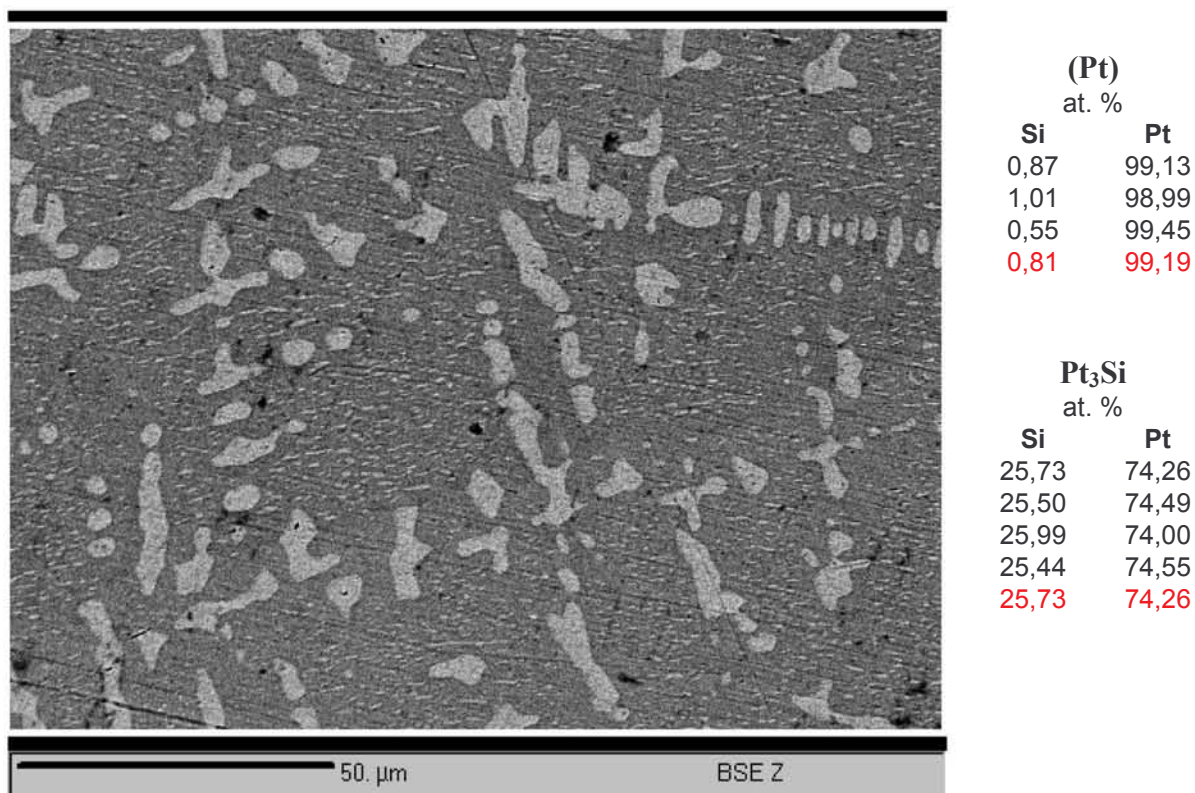


Figure A-II-4 : Analyse microsonde sur l'alliage X(Si)=20 % at.

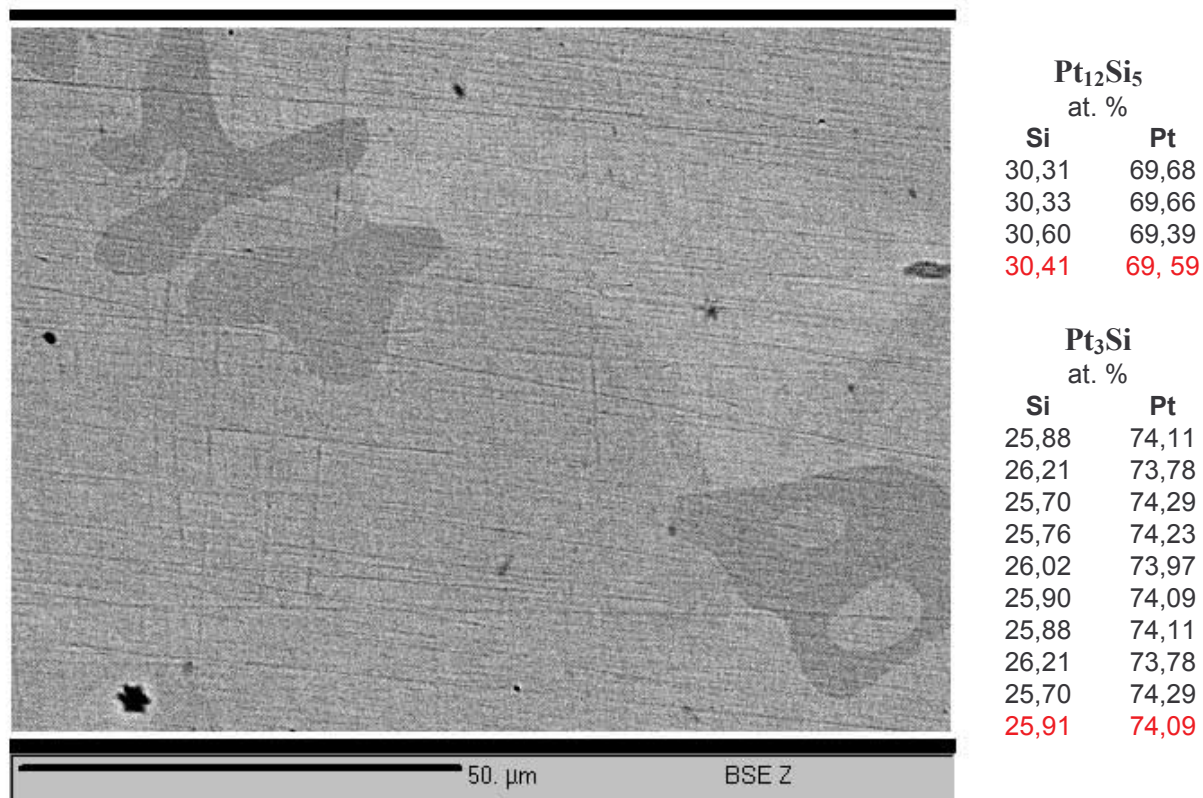


Figure A-II-5 : Analyse microsonde sur l'alliage X(Si)=27 % at.

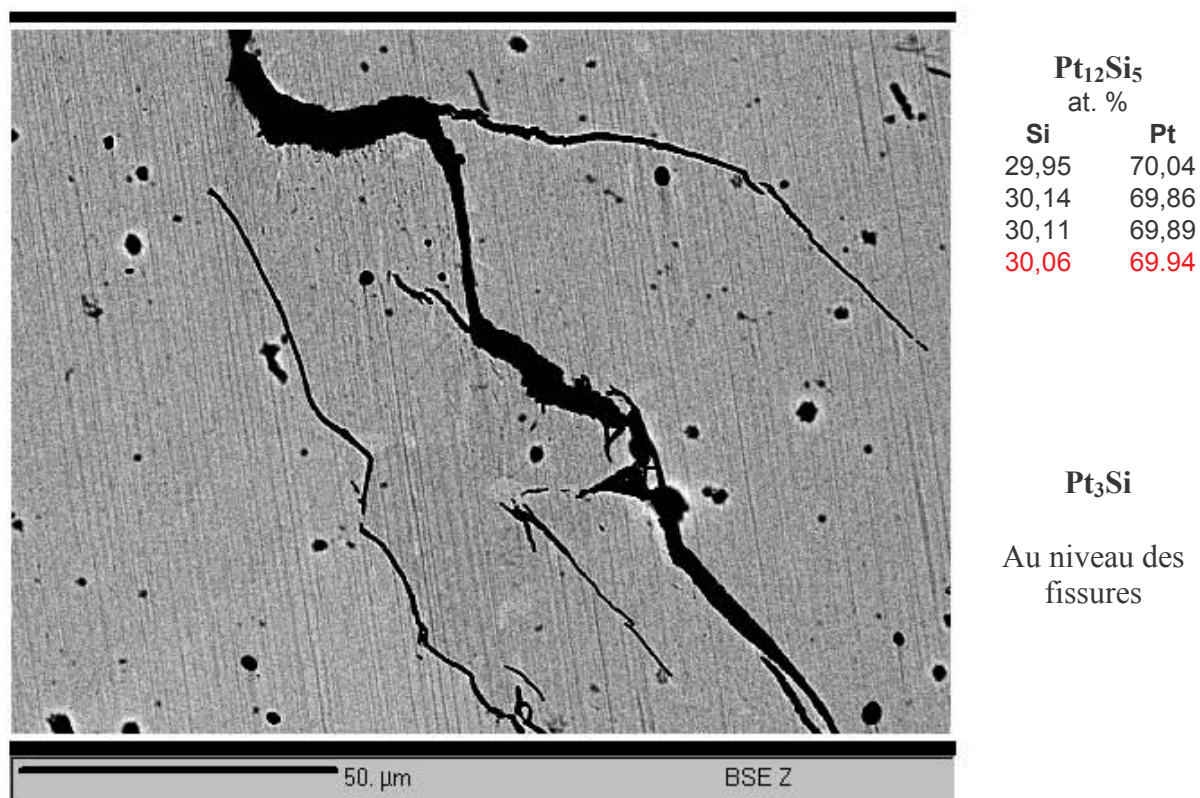


Figure A-II-6 : Analyse microsonde sur l'alliage X(Si)=29,5 % at.

CHAPITRE III

ETUDE THERMODYNAMIQUE

DU SYSTEME Mo-Pt

Introduction

La version du diagramme de phases Mo-Pt qui est a été retenue dans ce travail est celle proposée par la compilation de Brewer et Lamoreaux [80Bre]. Une étude expérimentale des équilibres entre phases a été réalisée afin de la valider et la compléter. Ce système n'ayant fait l'objet d'aucune étude des grandeurs thermodynamiques, des mesures d'enthalpies de formation ont été réalisées ainsi qu'une étude structurale des différents intermétalliques. Basée sur l'ensemble de ces informations, une modélisation du système est proposée ici pour la première fois.

I. Revue Bibliographique du système Mo-Pt

I-1. Le diagramme de phases

Le premier diagramme de phases du système Mo-Pt (Fig. III-1) a été compilé par Elliot [65Ell] en se basant sur les travaux de [54Rau], [58Nis], [59Nis], [59Kna1], [59Kna2] et [60Kim]. En plus des solutions solides terminales (Mo) et (Pt), le système présente une solution solide intermédiaire ϵ de structure HCP et une autre α_1 identifiée comme une surstructure de FCC. On observe déjà la fusion congruente de ϵ donnée par des mesures au pyromètre optique à $\sim 2000^\circ\text{C}$ par [58Nis] ou 2200°C par [60Kim]. On trouve également les réactions eutectique et péritectique de ϵ avec respectivement les solutions terminales (Mo) et (Pt).

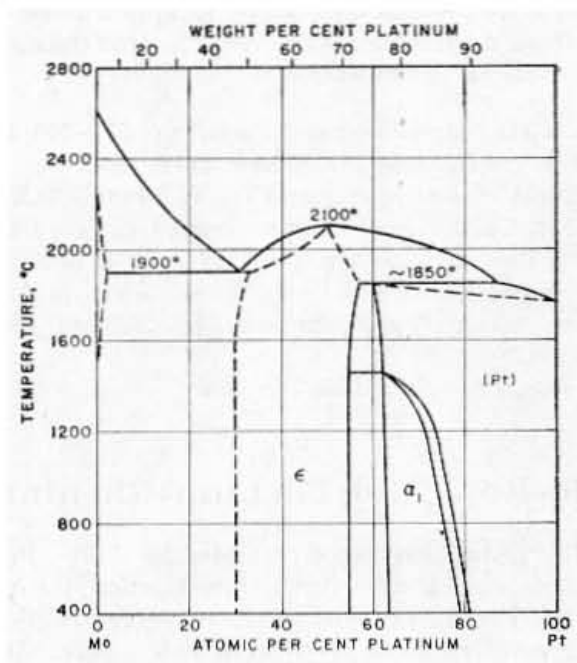


Figure III-1 : Diagramme de phases Mo-Pt selon [65Ell].

Plus tard, d'autres phases stables (MoPt_2 , MoPt , ϵ' et Mo_6Pt) ont été identifiées par [62Mei], [64Roo], [64Mal] et [67Sel]. Ces résultats ont été confirmés par Ocken et Van Vucht [68Ock] par de diffraction aux rayons X, analyses métallographiques et analyses thermiques. Ils ont ainsi proposé pour la première fois un diagramme de phases complet (Fig. III-2). On notera que ces auteurs signalent bien que le domaine biphasé $\eta\text{-MoPt}_2 + \gamma\text{-(Pt)}$ n'est donné qu'à titre de suggestion étant donné l'impossibilité de distinguer les deux phases par DRX.

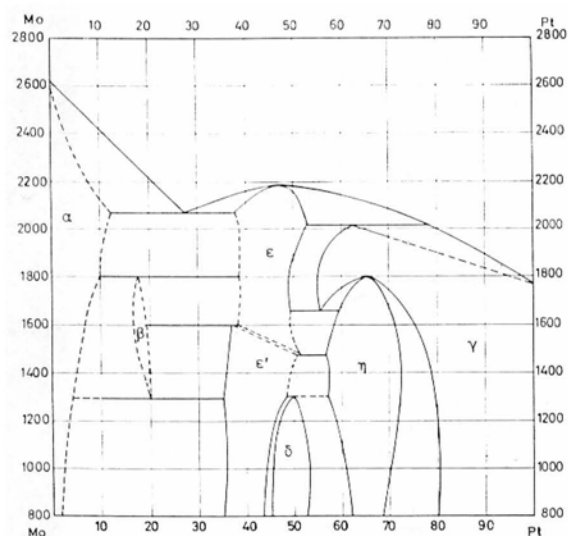


Figure III-2 : Diagramme de phases Mo-Pt d'après [68Ock].

A partir de techniques expérimentales analogues à [68Ock] mais aussi de résistivité et de dureté, Flükiger et al. [73Flü] ont montré que ce diagramme devait être modifié : la stabilité de la phase hexagonale partiellement ordonnée est plus élevée par rapport à celle suggérée par [68Ock]. Ainsi, [73Flü] ont présenté une nouvelle version du diagramme de phases du système Mo-Pt jusqu'à 55 at.% Pt (Fig. III-3).

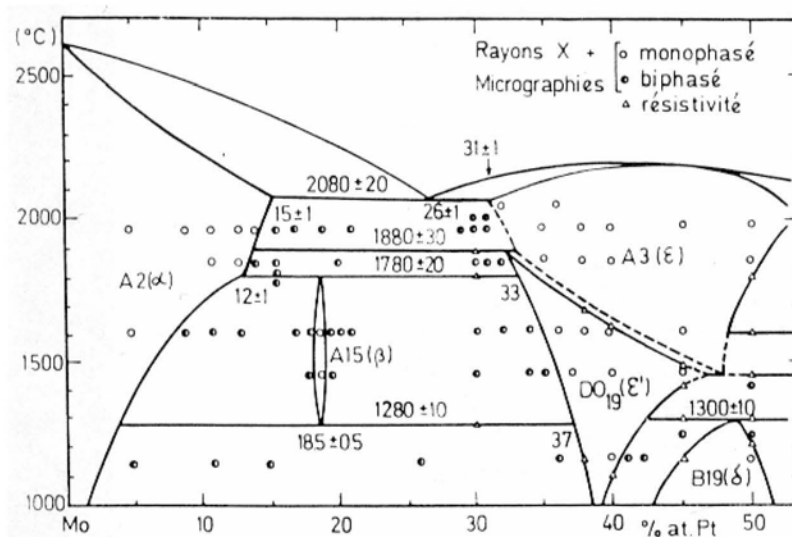


Figure III-3 : Diagramme de phases Mo-Pt selon [73Flü].

A partir de la synthèse des travaux de [73Flü] et [68Ock], Brewer et Lamoreaux [80Bre] ont établi un diagramme de phases complet (Fig. III-4) qui constitue la version acceptée à l'heure actuelle et dont le Tableau III-1 donne les informations relatives aux différents invariants. On notera les importantes incertitudes des températures invariantes qui de plus, sont certainement sous estimées dans le cas des équilibres présents dans la partie supérieure à 50 % at. Pt du diagramme. Il en va de même dans ce domaine pour les limites de phases qui n'ont fait l'objet d'aucunes caractérisations expérimentales.

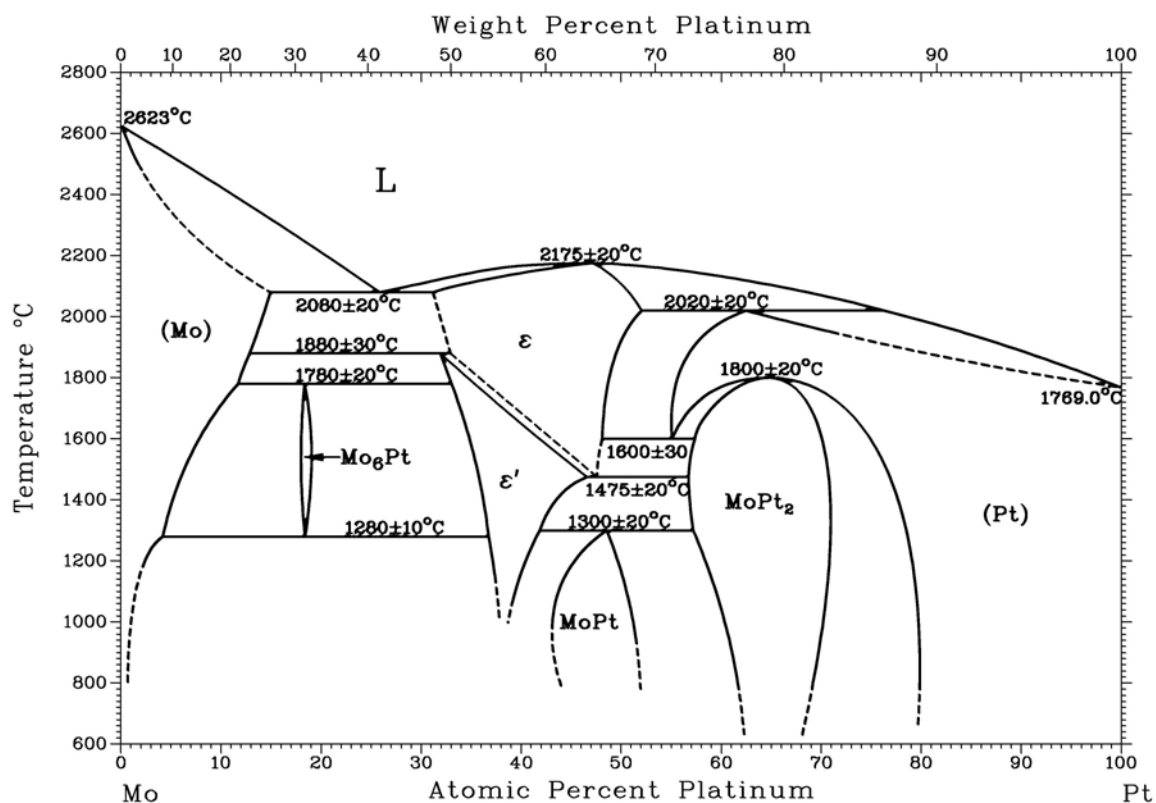


Figure III-4 : Le diagramme de phases du système Mo-Pt proposé par [80Bre].

Invariant	Composition des phases (% at. Pt)			T (°C)	Type
$L \leftrightarrow (Mo) + \varepsilon$	26	15	31	2080 ± 20	Eutectique
$(Mo) + \varepsilon \leftrightarrow \varepsilon'$	13	33	32	1880 ± 30	Péritectoïde
$(Mo) + \varepsilon' \leftrightarrow Mo_6Pt$	12	33	18,5	1780 ± 20	Péritectoïde
$Mo_6Pt \leftrightarrow (Mo) + \varepsilon'$	18,5	4	37	1280 ± 20	Eutectoïde
$L \leftrightarrow \varepsilon$		47		2175 ± 20	Congruente
$L + \varepsilon \leftrightarrow (Pt)$	77	53	64	2020 ± 20	Péritectique
$(Pt) \leftrightarrow MoPt_2$		66,7		1800 ± 20	Congruente
$(Pt) \leftrightarrow MoPt_2 + \varepsilon$	55,5	58,5	48,5	1600 ± 30	Eutectoïde
$\varepsilon \leftrightarrow MoPt_2 + \varepsilon'$	47	58	46	1475 ± 20	Eutectoïde
$MoPt_2 + \varepsilon' \leftrightarrow MoPt$	59	42	49	1300 ± 20	Péritectoïde

Tableau III-1 : Equilibres invariants du système Mo-Pt [80Bre].

Les structures cristallographiques des phases stables du système sont rassemblées au Tableau III-2. Notons que plusieurs nomenclatures ayant été utilisées pour décrire les différentes phases, nous utiliserons par la suite celle issue de la désignation Strukturbericht.

Une singularité de ce système est que les deux phases A15 et DO₁₉ possèdent la même stoechiométrie idéale à 25 % at. Pt et qu'elles sont stabilisées de part et d'autre de cette composition par un désordre structural particulièrement important dans le cas de DO₁₉.

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Désignation Strukturbericht	Prototype	Réf.	Nom dans la banque
(Mo)	cI2	Im-3m	A2	W	[92Tsa]	A2
Mo ₆ Pt	cP8	Pm-3n	A15	Cr ₃ Si	[64Roo]	A15
ε	hP2	P6 ₃ /mmc	A3	Mg	[73Flü]	A3
ε'	hP8	P6 ₃ /mmc	DO ₁₉	Ni ₃ Sn	[73Flü]	DO ₁₉
MoPt-	oP4	Pmma	B19	AuCd	[73Flü]	B19
MoPt ₂	oP16	Immm		MoPt ₂	[68Ock]	MoPt ₂
(Pt)	cF4	Fm-3m	A1	Cu	[03Grz]	A1

Tableau III-2 : Structures cristallographiques des phases stables du système Mo-Pt [80Bre].

I-2. Les données thermodynamiques

Aucune donnée thermodynamique n'a été déterminée expérimentalement sur ce système. Les seules informations disponibles dans la littérature concernent les estimations d'enthalpies de formation obtenues par calcul ab-initio par [94Lu], [05Cur] et [08Hug]. Les valeurs calculées aux stoechiométries idéales pour les phases B19 et MoPt₂ sont regroupées ci-dessous.

Composés	Enthalpie de formation (kJ/mol at.)		
	[94Lu]	[05Cur]	[08Hug]
B19 50 % at. Pt		-34,7	-32,2
MoPt ₂ 66,7 % at. Pt	-37,6	-37,6	-37,6

Tableau III-3 : Enthalpies standards de formation obtenues par calculs ab-initio.

II. Etude expérimentale effectuée dans ce travail

Nous présentons dans ce paragraphe les investigations expérimentales que nous avons menées sur ce système dans le but de vérifier et/ou compléter les données issues de la littérature.

Tous les alliages utilisés dans cette partie ont été synthétisés à partir des éléments purs sous forme de poudres de deux granulométries différentes (Tab. III-4).

Elément	Fournisseur	Pureté	Granulométrie	
			Type I	Type II
Mo	Aldrich	99,9 %	$\Phi < 58 \mu\text{m}$	$1 < \Phi < 2 \mu\text{m}$
Pt	Chempur	99,9 %	$\Phi < 60 \mu\text{m}$	$0,2 < \Phi < 1,8 \mu\text{m}$

Tableau III-4 : Caractéristiques des poudres utilisées.

II-1. Etude des équilibres entre phases entre 1200 et 1350 °C

Certaines données diagrammatiques obtenues dans le système ternaire nous sont apparues incompatibles avec les équilibres proposés dans la littérature pour le système Mo-Pt et nous ont donc conduit à réaliser cette étude.

Des recuits isothermes ont été effectués sur des échantillons préparés à partir de poudres élémentaires de type I (Tab. III-4), compactées puis scellées sous vide secondaire dans des ampoules de silices. A l'issue des maintiens isothermes prolongés suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre, les ampoules ont été trempées à l'eau. Les phases présentes dans les produits obtenus, ainsi que leurs compositions, ont été déterminées par DRX sur poudre et analyse chimique par microsonde. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le Tableau III-5 et représentés schématiquement Figure III-5.

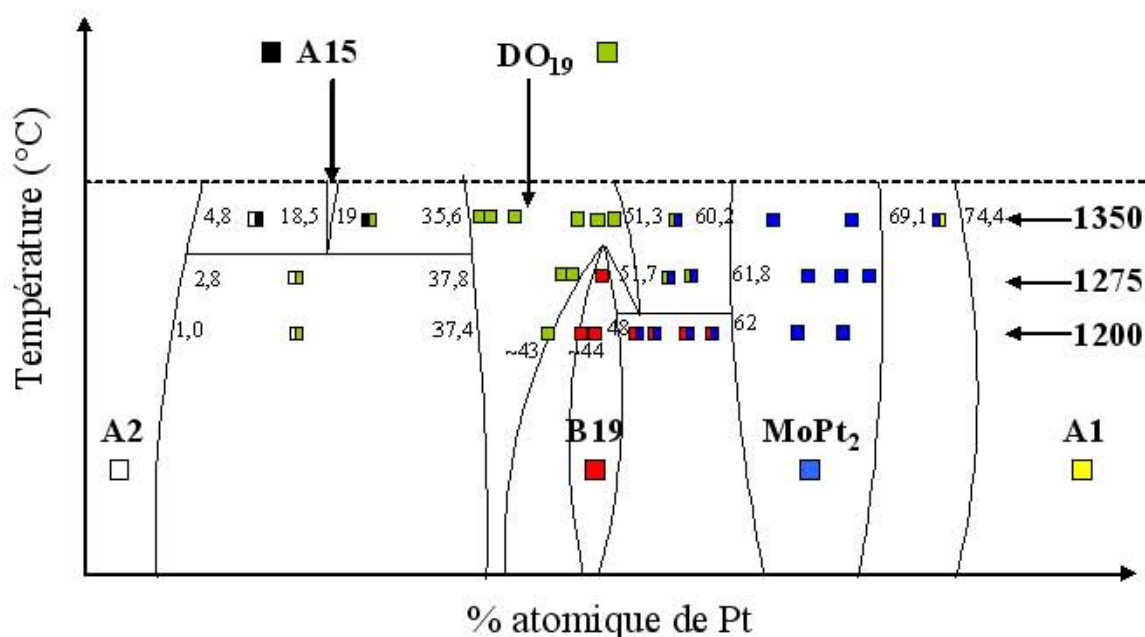


Figure III-5 : Domaines d'homogénéité des phases Mo-Pt selon cette étude.

Recuit	N°	Composition visée (% at. Pt)	Phases	Composition mesurée (% at. Pt)
1350 °C ~1 mois	1	10	A2 A15	4,8 18,5
	2	20	A15 DO ₁₉	19,0 35,6
	3	25	DO ₁₉	36,6
	4	30		36,7
	5	35		41,4
	6	40		44,1
	7	45		49,2
	8	50		54,3
	9	55	DO ₁₉ MoPt ₂	54,5 60,2
	10	60	MoPt ₂	63,9
	11	65		68,6
	12	70	MoPt ₂ A ₁	69,1 74,4
1275 °C ~1,5 mois	13	20	A2 DO ₁₉	2,8 37,8
	14	35	DO ₁₉	43,6
	15	40		43,3
	16	45	B19	48,3
	17	50	DO ₁₉ MoPt ₂	51,1 61,8
	18	55		51,1 61,8
	19	60	MoPt ₂	64,3
	20	65		68,3
	21	70		69,7
1200 °C ~2 mois	22	20	A2 DO ₁₉	1,0 37,4
	23	35	DO ₁₉	39,8
	24	42,5	B19	44,4
	25	45		47,4
	26	47,5	B19 MoPt ₂	48,9 62,2
	27	50		51,5 61,9
	28	52,5		51,4 62,4
	29	55		51,0 61,8
	30	60	MoPt ₂	63,1
	31	65		67,3

Tableau III-5 : Résultats des analyses DRX et microsondes.

L'existence de tous les intermétalliques indiqués par [80Bre] ainsi que leurs structures sont confirmées dans ce travail. L'étude des alliages Mo-Pt jusqu'à 40 % at. Pt confirme les résultats expérimentaux déterminés par [73Flü] :

- à 1350°C, le domaine de stabilité de la phase A15 est étroit et se situe entre 18,5 et 19 % at. Pt ;
- entre 1200 et 1350°C, la solubilité du platine dans la solution solide terminale A2 est faible et varie de 1 % à 4,8 % at. de Pt ;
- la limite inférieure en Pt de DO₁₉ est proche de 37 at. % dans le domaine de température étudié.

Les nouvelles informations obtenues par cette étude et qui divergent de la version de [73Flü] peuvent se résumer comme suit :

- la limite supérieure en Pt de DO₁₉ est proche de 52 at. % ;
- le composé B19 ne disparaît pas au chauffage par réaction péritectoïde mais de façon congruente avec DO₁₉ à une température comprise entre 1275 et 1350 °C ;
- entre 1200 et 1275 °C, le système présente l'équilibre invariant de type eutectoïde suivant :



Ce travail a également permis de caractériser pour la première fois le domaine de solubilité du composé MoPt₂ qui s'étend d'environ 60 à 69 % at. Pt. La limite supérieure a été déterminée en mettant en évidence un domaine biphasé avec la solution terminale A1 à 74,5 % at. Pt. L'analyse microsonde relative à cet équilibre est donnée à l'annexe III (Fig. A-III-1) et ce résultat a été confirmé par une analyse Rietveld du cliché DRX [08Jou] correspondant.

Dans le but de préciser les températures des deux nouveaux invariants rencontrés, des mesures par ATD ont été pratiquées sur deux alliages. La Figure III-6 donne le résultat obtenu pour la composition X(Pt) = 45,2 at. %. On peut y observer la présence d'une réaction invariante correspondant à la congruence de B19 estimée à partir du second cycle à 1305 °C. La mesure (Fig. III-7) effectuée sur l'alliage X(Pt) = 50 at. % permet de vérifier mais de façon moins nette la présence de la réaction invariante B19 + MoPt₂ ↔ DO₁₉ à une température proche de 1250 °C.

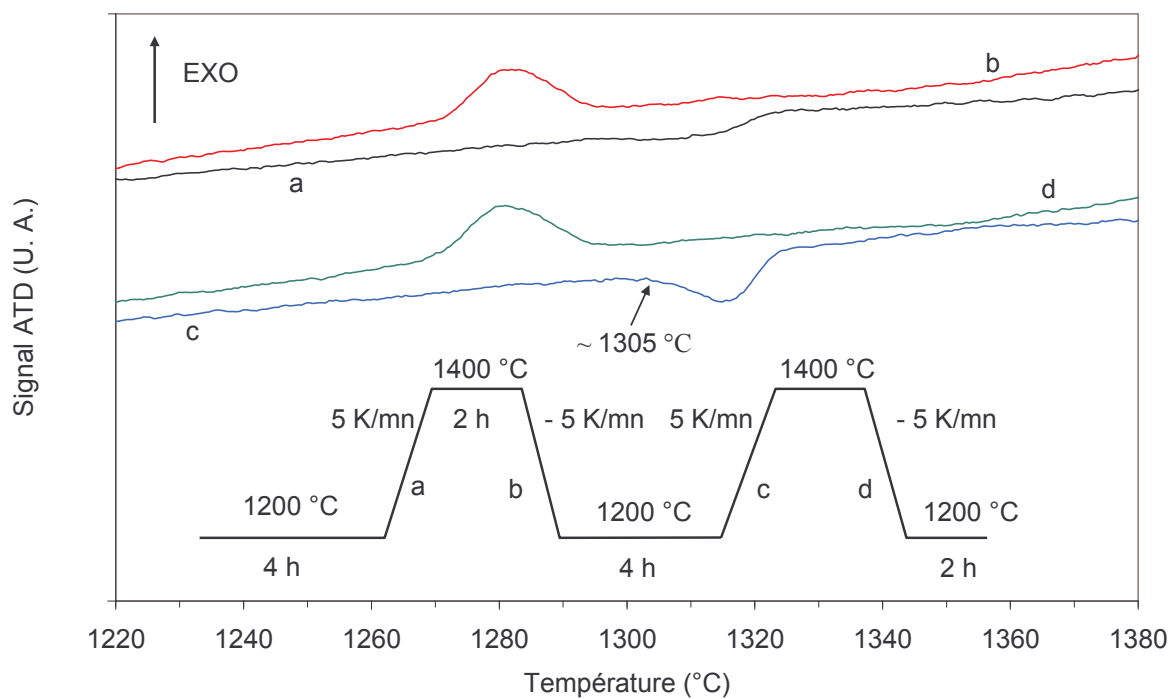


Figure III-6 : Courbes d'ATD obtenues pour un alliage $X(\text{Pt}) = 45,2 \text{ at. } \%$.

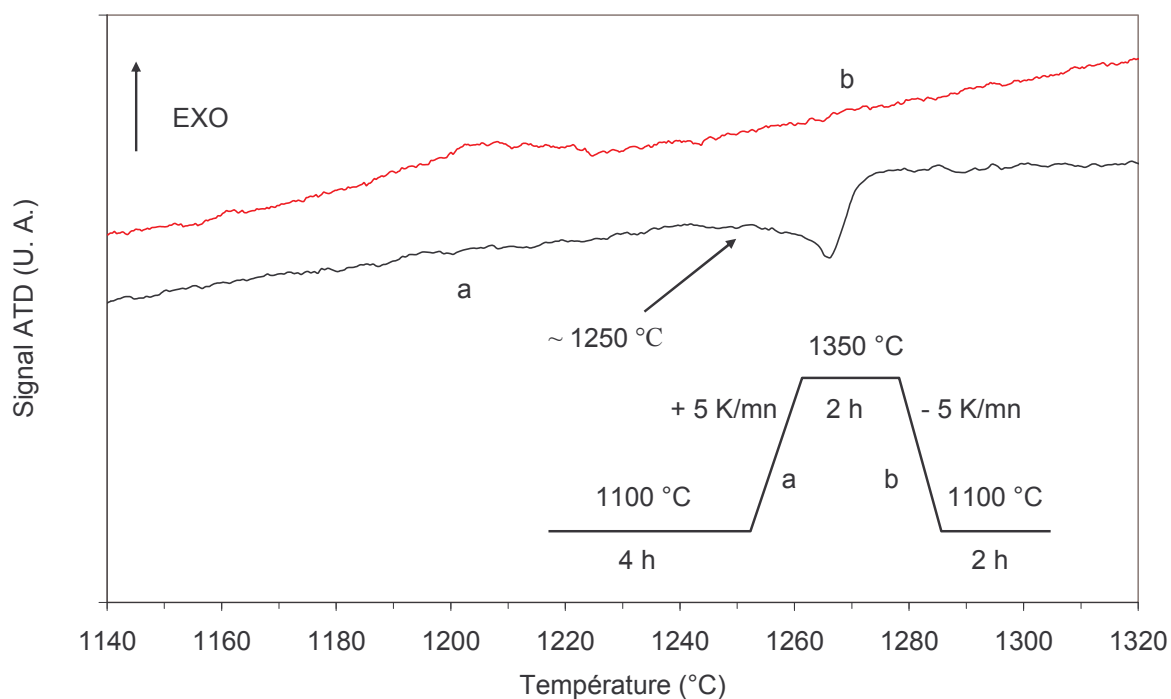


Figure III-7 : Courbes d'ATD obtenues pour l'alliage N° 17.

II-2. Mesure d'enthalpies de formation dans le système Mo-Pt

Il existe une infinité de modélisation conduisant à un même diagramme de phases. En conséquence, les seules données de type diagrammatique ne sont pas suffisantes pour établir la description d'une bordure binaire destinée à être extrapolée dans un ternaire. Il est nécessaire pour y parvenir de disposer d'informations sur les grandeurs thermodynamiques. Les données de ce type disponibles dans la littérature s'étant révélées trop peu nombreuses, nous avons entrepris cette étude calorimétrique dans le but de déterminer les enthalpies de formation des phases Mo-Pt.

II-2-1. Principe de la mesure enthalpique par réaction directe

La calorimétrie est une technique qui permet la mesure de la chaleur mise en jeu lors de l'évolution d'un système entre deux états. La pression étant maintenue constante, cette chaleur est égale à l'enthalpie de la transformation. Cette chaleur est déterminée par intégration du début à la fin de la transformation de l'aire algébrique comprise entre le signal calorimétrique et la ligne de base. Elle est rendue quantitative par un étalonnage réalisé à partir de l'échauffement ou d'une fusion d'un produit de référence.

Le principe de la réaction directe consiste à faire réagir dans le calorimètre les constituants de l'alliage désiré sous forme de poudres pures mélangées et compactées à basse température T_i (généralement l'ambiante) afin que la réaction ne puisse pas débiter hors du calorimètre. La réaction par diffusion mutuelle est provoquée en faisant tomber une pastille dans la cellule calorimétrique maintenue à une température T_f suffisamment élevée pour que la formation de l'alliage soit rapide et complète. La réaction se produisant dans le calorimètre est la suivante :

$$x A(T_i) + y B(T_i) \rightarrow A_x B_y (T_f)$$

Où x et y sont les fractions molaires des constituants A et B

L'enthalpie de formation ΔH_f ainsi mesurée résulte d'une contribution de formation et d'une autre d'échauffement et peut se décomposer de deux façons différentes comme le montre la figure suivante.

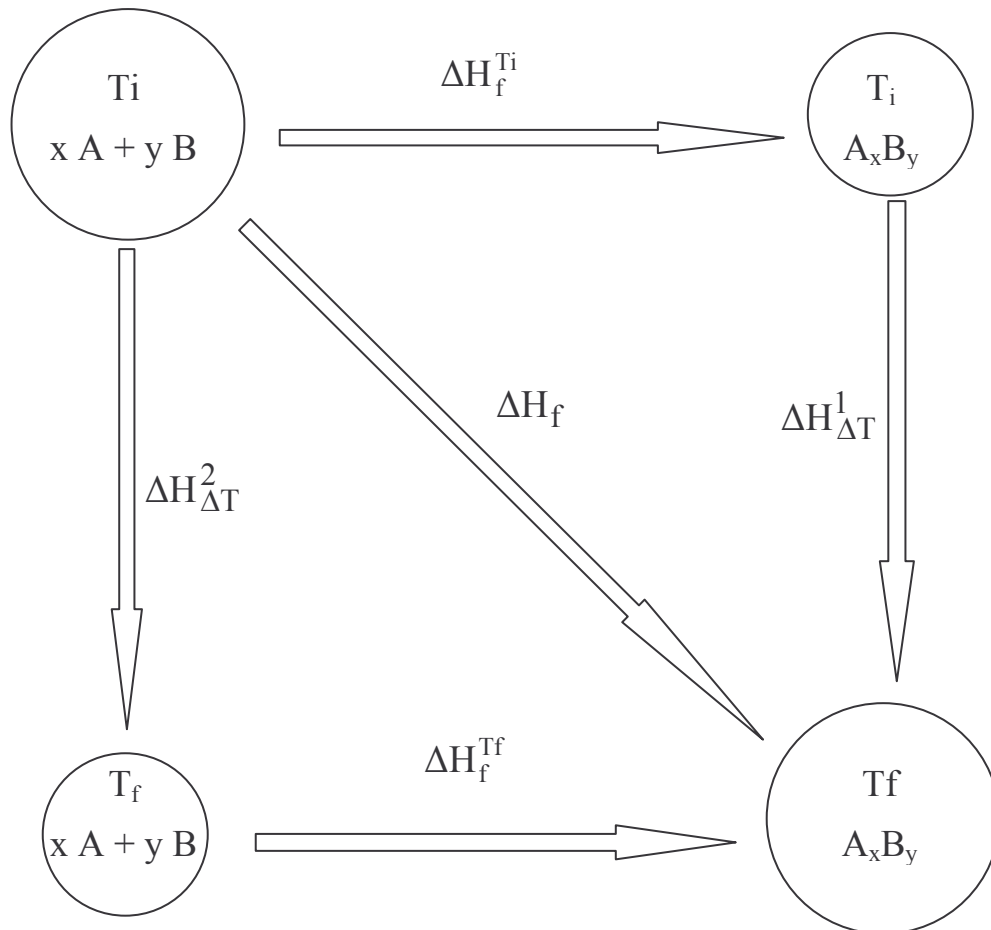


Figure III-8 : Schéma de principe de la mesure par réaction directe.

Il est donc possible de distinguer ces deux contributions. L'enthalpie de formation ΔH_f^{Tf} de l'alliage à la température T_f est déterminée en soustrayant à ΔH_f la valeur de l'enthalpie d'échauffement $\Delta H_{\Delta T}^2$ des corps purs qui est disponible dans les tables thermodynamiques telles que celle de Barin [93Bar]. On obtient l'enthalpie de formation à la température initiale ΔH_f^{Ti} par la mesure de l'enthalpie d'échauffement du composé formé $\Delta H_{\Delta T}^1$ (déterminée par une seconde chute dans le calorimètre après formation de l'alliage). L'enthalpie de formation standard correspond à l'enthalpie déterminée à la température T_i de 298 K.

Notons que la différence des enthalpies d'échauffement $\Delta H_{\Delta T}^1$ et $\Delta H_{\Delta T}^2$ est due à une chaleur spécifique d'excès qui est généralement trop faible pour être caractérisée à partir de la mesure de ces deux grandeurs compte tenu des incertitudes expérimentales rencontrées. Pour cela, il est préférable d'avoir recours à la mesure directe de la chaleur spécifique.

II-2-2. Mode opératoire

Après avoir été pesées, les poudres de métaux purs sont mélangées manuellement pendant environ quinze minutes dans un mortier en porcelaine. Le mélange homogène est ensuite compacté à l'aide d'une presse manuelle afin d'obtenir des pastilles de 6 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. Les pastilles fractionnées en 3 ou 4 parties ainsi que des morceaux d'alumine utilisés comme étalon sont positionnés alternativement dans le distributeur situé au dessus du calorimètre (MULTI-HTC-1500 °C - SETARAM). On notera que toutes ces étapes sont réalisées dans une boîte à gants afin d'éviter les problèmes d'oxydation.

Une première série d'expériences a été réalisée à partir de poudres élémentaires de Mo et Pt de granulométrie de type I (Tab. III-4). L'analyse microsonde et DRX des échantillons obtenus après réaction a révélé qu'une grande partie du Mo n'avait pas réagi. La taille des poudres élémentaires jouant un rôle important dans la réactivité des mélanges, une seconde série d'expériences a été effectuée à partir d'une granulométrie de type II (Tab. III-4) plus fine permettant ainsi d'obtenir des réactions complètes dans la plupart des cas comme le montre les résultats présentés ci-après.

II-2-3. Résultats

Afin de vérifier la fiabilité de la méthode et plus particulièrement de l'étalonnage, nous avons procédé dans un premier temps à des mesures d'enthalpie d'échauffement de l'ambiante à 1500 °C sur des pastilles de Mo pur. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs d'échauffement issues des tables thermodynamiques Barin [93Bar] dans le tableau suivant.

Echantillon	Masse (g)	$\Delta H_{\text{Mo}}^{T_i \rightarrow T_f}$ (J/mol)	
		Mesurée	Barin et al.
1	0,08160	40119	
2	0,15740	48465	
3	0,09580	42206	
4	0,07390	41876	
5	0,16964	40018	
6	0,22955	40061	
Moyenne		42124	42264

Tableau III-6 : Enthalpies d'échauffement du molybdène.

On remarquera qu'en moyenne, la mesure de ces enthalpies est tout à fait satisfaisante. En revanche, la forte dispersion rencontrée montre bien le caractère « aléatoire » de la mesure et la fiabilité du résultat dépend fortement de la taille de l'échantillonnage.

Toutes les mesures ont été effectuées depuis l'ambiante jusqu'à la température finale de 1496 °C pour les phases A15, DO₁₉, MoPt₂ et A1 et jusqu'à 1250 °C pour le composé B19 qui est moins stable. Dans chacun des cas, 9 mesures ont été effectuées et nous indiquons dans le Tableau III-7 les valeurs des moyennes et des écarts type enregistrés. Les enthalpies de formation ΔH_f et ΔH_f^{298K} sont bien sûr référencées aux corps purs dans leur états standards (Mo-BCC et Pt-FCC).

Phase	% at. Pt	Tf (K)	(kJ/mol at.)				$\Delta H_f^{298K} \pm \varepsilon$
			ΔH_f		$\Delta H_{\Delta T}^1$		
			m'	σ'	m''	σ''	
A1	73,0	1769	18,1	5,1	44,4	3,6	- 26,3 ± 4,7
MoPt ₂	63,6	1769	5,8	1,0	42,7	1,6	- 36,8 ± 1,4
B19	45,2	1523	7,1	1,7	34,8	3,5	- 27,7 ± 3,0
DO ₁₉	36,6	1769	18,3	3,9	44,4	2,9	- 26,1 ± 3,7
A15		1769					

Tableau III-7 : Résultats des mesures d'enthalpies de formation standards.

L'enthalpie de formation standard ΔH_f^{298K} est obtenue par la différence des moyennes des enthalpies mesurées à la première chute (m') et à la seconde (m''). Son écart type σ est donc donné par la moyenne géométrique $\sigma = \sqrt{\sigma' + \sigma''}$. Cette caractéristique de la dispersion de la mesure est souvent assimilée à tort à son incertitude ε qui en dépend. Cet intervalle de confiance est donnée par $\varepsilon = \frac{t_{\alpha;v} \sigma}{\sqrt{n}}$ avec n étant la taille de l'échantillon (nombre de mesures effectuées : n=9) et $t_{\alpha;v}$ la variable de Student-Fisher fonction d'une part du risque α ($\alpha = 1 - \text{fiabilité}$) accepté pour le domaine d'incertitude et du nombre de degré de liberté $v = n - 1$ d'autre part.

Ainsi, l'incertitude ε proposée pour nos valeurs d'enthalpie de formation a été déterminée en considérant une fiabilité de 95 %, c'est-à-dire avec une variable de Student

$t_{0,05;8} = 2,3$. On notera que cette incertitude inhérente à la dispersion expérimentale et qui n'est pas l'erreur de justesse peut être minimisée avec des mesures plus nombreuses.

Afin de s'assurer de l'achèvement des réactions de formation et pour déterminer les compositions des phases obtenues, une caractérisation à la microsonde électronique et par DRX a été pratiquée sur l'échantillon lâché en dernier lors de la première chute, c'est-à-dire celui ayant séjourné le moins longtemps à haute température.

Les résultats de ces analyses obtenus pour chacun des composés étudiés sont donnés à l'Annexe III (Fig. A-III-2 à 11). On peut en conclure que les réactions mesurées ont toutes abouti à la formation totale du composé visé à l'exception de la phase A15 pour laquelle l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint ce qui n'est pas vraiment surprenant compte tenu des constatations faites sur les temps de recuits nécessaires lors des synthèses des alliages les plus riches en Mo réalisées dans l'étude précédente. Les mesures obtenues pour les autres composés sont donc validées malgré dans certains cas la présence de traces d'oxydation.

La comparaison de ces résultats avec les enthalpies estimées (Tab. III-3) sera présentée au Chapitre III en même temps que les valeurs obtenues par la modélisation.

II-3. Etude structurale des phases intermétalliques MoPt₂, B19 et DO₁₉

Tous les composés intermétalliques du système Mo-Pt sont caractérisés par des écarts à la stoechiométrie plus ou moins importants. Cela se traduit par des domaines de stabilité qui peuvent être très éloignés de la composition idéale définie par le composé complètement ordonné (avec tous les sites cristallographiques entièrement occupés avec un seul type d'atome).

Le choix des modèles thermodynamiques appropriés à la description de ces phases doit s'appuyer sur une caractérisation structurale de la nature des défauts responsable de la non-stœchiométrie rencontrée. Cela est particulièrement important afin d'obtenir dans la modélisation des descriptions entropiques les plus réalistes possible. C'est pourquoi une étude structurale des phases MoPt₂, B19 et DO₁₉ a été entreprise en collaboration avec J.M. Joubert de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (UMR 7182) à Thiais.

Les échantillons sélectionnés pour cette étude sont indiqués dans le tableau III-8 avec leurs compositions (mesurées par microsonde) et leurs paramètres cristallins respectifs.

N°	Recuit T (°C)	Phases	Composition (% at. Pt)	Paramètres de mailles (Å)
1	1350	MoPt ₂	63,87	a=2,7529(1) b=8,2807(1) c=4,9042(1)
2	1350	MoPt ₂	68,57	a=2,7557(6) b=8,2700(2) c=3,9356(3)
3	1200	B19	44,43	a=4,4808(2) b=2,7464(1) c=4,8959(2)
4	1200	B19	47,36	a=4,4760(1) b=2,7363(1) c=4,9042(1)
5	1275	DO ₁₉	43,34	a=5,5834(1) c=4,4810(1)

Tableau III-8 : Caractéristiques des alliages sélectionnés pour les analyses structurales.

L'analyse par la méthode Rietveld des diagrammes de diffraction de poudre a été réalisée par affinement des taux d'occupation sur les différents sites de la structure, en considérant les trois modèles suivants :

- modèle lacunaire
- modèle substitutionnel simple
- modèle substitutionnel double

Les rayons atomiques du molybdène ($R_{Mo}=1,39$ Å) et du platine ($R_{Pt}=1,38$ Å) étant très proches, le modèle interstitiel n'a pas été considéré.

Pour chaque phase, la nature des défauts de non-stoechiométrie est déterminée par comparaison des valeurs calculées et expérimentales pour les compositions et pour les densités. Dans la suite, nous présenterons séparément les résultats concernant chaque phase dans des tableaux mettant en évidence le taux d'occupation des sites atomiques pour les modèles non-stoechiométriques considérés. Les résultats sont accompagnés du facteur qualité R-Bragg jugeant de l'accord de l'affinement avec les données expérimentales.

➤ *La phase MoPt₂*

Position Wyckoff	Atome	Taux d'occupation des sites atomiques			
		Modèle stoechiométrique	Modèles non-stoechiométriques		
			Lacune sur Pt	Mo sur Pt	Substitution mixte
2a	Mo	2	2	2	1,907(8)
2a	Pt	0	0	0	0,093(8)
4g	Pt	4	3,74(1)	3,43(3)	3,740(8)
4g	Mo	0	0	0,57(3)	0,260(8)
<i>R-Bragg(%)</i>		3,90	3,30	3,33	3,31
<i>Composition (at. % Pt)</i>		66,666	65,157	57,166	63,870
<i>Densité calculée (g.cm⁻³)</i>		17,980	17,043	16,935	17,674
<i>Densité mesurée (g.cm⁻³)</i>			18,34(3)		

Tab. III-9 : Modèles non-stoechiométriques pour la phase MoPt₂ à 63,87 % at. Pt (N° 1).

Position Wyckoff	Atome	Taux d'occupation des sites atomiques			
		Modèle stoechiométrique	Modèles non-stoechiométriques		
			Lacune sur Mo	Mo sur Pt	Substitution mixte
2a	Mo	2	2	2	1,64(1)
2a	Pt	0	0	0	0,36(1)
4g	Pt	4	3,74(1)	3,43(3)	3,75(1)
4g	Mo	0	0	0,57(3)	0,25(8)
<i>R-Bragg(%)</i>		3,77	2,23	2,14	2,20
<i>Composition (at. % Pt)</i>		66,666	-----	74,166	68,576
<i>Densité calculée (g.cm⁻³)</i>		17,995	-----	18,820	18,197
<i>Densité mesurée (g.cm⁻³)</i>			19,1(1)		

Tab. III-10 : Modèles non-stoechiométriques pour la phase MoPt₂ à 68, 57 % at. Pt (N° 2).

Les résultats des analyses Rietveld sur les 2 compositions limites de la phase MoPt₂ indiquent que le défaut de non-stœchiométrie est de type **substitution mixte**. En effet, l'affinement des taux d'occupation à partir de ce modèle permet une bonne restitution des données expérimentales (diagramme X, composition et densité).

Les compositions et les densités calculées à partir des modèles « lacune sur Pt » et « Mo sur Pt » sont différentes des valeurs mesurées, ce qui nous permet de les exclure. De la même manière, l'affinement à partir du modèle « lacune sur Mo » (alliage 2) qui conduit à un taux d'occupation des sites (2a) supérieur à 100% peut être rejeté.

➤ *La phase B19*

Position Wyckoff	Atome	Taux d'occupation des sites atomiques			
		Modèle stoechiométrique	Modèles non-stoechiométriques		
			Lacune sur Pt	Mo sur Pt	Substitution mixte
2e	Mo	2	2	2	1,94(1)
2e	Pt	0	0	0	0,06(1)
2f	Pt	2	1,83(1)	1,62	1,72(1)
2f	Mo	0	0	0,38	0,28(1)
R-Bragg(%)		4,52	3,75	3,81	3,78
Composition (at. % Pt)		50	47,78	40,50	44,434
Densité calculée (g.cm⁻³)		16,049	15,134	15,010	15,447
Densité mesurée (g.cm⁻³)			15,4(2)		

Tab. III-11 : Modèles non-stoechiométriques pour la phase B19 à 44,43 % at. Pt (N° 3).

Position Wyckoff	Atome	Taux d'occupation des sites atomiques			
		Modèle stoechiométrique	Modèles non-stoechiométriques		
			Lacune sur Pt	Mo sur Pt	Substitution mixte
2e	Mo	2	2	2	1,919(1)
2e	Pt	0	0	0	0,081(6)
2f	Pt	2	1,852(8)	1,68(2)	1,814(6)
2f	Mo	0	0	0,32(2)	0,186(6)
R-Bragg(%)		3,40	2,69	2,75	2,72
Composition (at. % Pt)		50	48,078	42	47,36
Densité calculée (g.cm⁻³)		16,092	15,294	15,215	15,804

Tab. III-12 : Modèles non-stoechiométriques pour la phase B19 à 47,36 % at. Pt (N° 4).

La comparaison des compositions calculées et mesurées dans les alliages 3 et 4 pour les différents modèles, révèle que le défaut de non-stœchiométrie de la phase B19 est également de type **substitution mixte**.

➤ *La phase DO₁₉*

Position Wyckoff	Atome	Taux d'occupation des sites atomiques			
		Modèle stoechiométrique	Modèles non-stoechiométriques		
			Lacune sur Mo	Pt sur Mo	Substitution mixte
6h	Mo	6	7,30(5)	4,46(6)	4,50(2)
6h	Pt	0	0	1,54(6)	1,50(2)
2c	Pt	2	2	2	1,97(2)
2c	Mo	0	0	0	0,03(2)
R-Bragg(%)		6	5,49	5,59	5,59
Composition (at. % Pt)		25	-----	44,250	43,340
Densité calculée (g.cm⁻³)		11,481	-----	13,296	13,214

Tab. III-13 : Modèles non-stoechiométriques pour la phase DO₁₉ à 43,34 % at. Pt (N° 5).

Cette phase ayant déjà fait l'objet d'une étude structurale [73Flü], nous avons décidé de vérifier le modèle de non-stœchiométrie sur un seul alliage.

D'après les résultats des analyses Rietveld, on remarque que le modèle « substitution mixte » donne les mêmes taux d'occupation que le modèle « Pt sur Mo » conformément aux résultats de [73Flü]. Le défaut de non-stœchiométrie de la phase DO₁₉ peut être considéré comme de type **substitution du Pt sur le site Mo**.

III. Modélisation thermodynamique

Le liquide, les deux solutions terminales A1 et A2 ainsi que la solution intermédiaire A3 sont décrites comme des solutions totalement désordonnées (cf. Chap. I).

Bien que la phase MoPt₂ soit une superstructure de A1, elle a été considérée ici comme une phase indépendante dans un souci de simplification motivé par le fait que cette modélisation doit être constitutive de celle du ternaire Mo-Pt-Si. Il en va de même pour les composés DO₁₉ et B19 qui dérivent de la structure A3.

En accord avec les résultats de notre étude structurale et celle de [73Flü], les composés ordonnés B19 et MoPt₂ sont décrits à partir d'un modèle à deux sous-réseaux avec substitution possible sur les deux. Le composé DO₁₉ quant à lui est décrit à partir d'un modèle à deux sous-réseaux antisymétriques prenant en compte le type de non-stœchiométrie déterminée (substitutionnel « Pt sur Mo »).

Pour la phase A15, [73Flü] et [68Reu] ont montré qu'elle pouvait être décrite à partir d'un modèle à deux sous-réseaux antisymétriques de type substitutionnel « Mo sur Pt ».

Les valeurs optimisées des paramètres d'excès de la modélisation sont regroupées pour toutes les phases dans le Tableau III-14.

Phase	Modèle	Paramètres	Coefficients (J/mol at.)
L	(Mo,Pt)	${}^0L_{Mo,Pt}^{liq}$	$-100049,5 + 19,851 T$
		${}^1L_{Mo,Pt}^{liq}$	5791
A2	(Mo,Pt)	${}^0L_{Mo,Pt}^{A2}$	$-70210,8 + 5,5064 T$
		${}^1L_{Mo,Pt}^{A2}$	42929
A1	(Mo,Pt)	${}^0L_{Mo,Pt}^{A1}$	$-143491 + 28,8881 T$
		${}^1L_{Mo,Pt}^{A1}$	$13048 - 10,2253 T$

A3	(Mo,Pt)	${}^0L_{Mo,Pt}^{A3}$	$-133939 - 25,3248 T$
		${}^1L_{Mo,Pt}^{A3}$	$74885 - 39,2228 T$
		${}^2L_{Mo,Pt}^{A3}$	51736
A15	(Mo) _{0,75} (Mo,Pt) _{0,25}	$\Delta G_{Mo:Mo}^{A15}$	3000
		$\Delta G_{Mo:Pt}^{A15}$	$-14173,4 - 0,1092 T$
		${}^0L_{Mo:Mo,Pt}^{A15}$	$-1491,5 + 2,1673 T$
		${}^1L_{Mo:Mo,Pt}^{A15}$	-2457
DO ₁₉	(Mo,Pt) _{0,75} (Pt) _{0,25}	$\Delta G_{Pt:Pt}^{DO19}$	1000
		$\Delta G_{Mo:Pt}^{DO19}$	$-17232 - 2,3938 T$
		${}^0L_{Mo,Pt:Pt}^{DO19}$	-117476
		${}^1L_{Mo,Pt:Pt}^{DO19}$	-8166
B19	(Mo,Pt) _{0,5} (Mo,Pt) _{0,5}	$\Delta G_{Mo:Mo}^{B19}$	40250
		$\Delta G_{Mo:Pt}^{B19}$	$-39443 + 9,3876 T$
		$\Delta G_{Pt:Pt}^{B19}$	28000
		${}^0L_{*:Mo,Pt}^{B19}$	$-29165 - 12,6631 T$
		${}^0L_{Mo,Pt:*}^{B19}$	$-51884 + 9,0956 T$
MoPt ₂	(Mo,Pt) _{0,333} (Mo,Pt) _{0,667}	$\Delta G_{Mo:Mo}^{MoPt_2}$	250000
		$\Delta G_{Mo:Pt}^{MoPt_2}$	$-40481,5 + 7,4871 T$
		$\Delta G_{Pt:Mo}^{MoPt_2}$	245000
		$\Delta G_{Pt:Pt}^{MoPt_2}$	1000
		${}^0L_{*:Mo,Pt}^{MoPt_2}$	-326073

Tableau III-14 : Modèles et paramètres thermodynamiques établis dans la présente étude pour le système Mo-Pt.

En ce qui concerne la prise en compte par le calcul des données d'enthalpies de formation (Tab. III-15), elle est très satisfaisante dans le cas des phases A1, MoPt₂ et DO₁₉. L'écart plus important observable pour la phase B19 provient du fait que cette information expérimentale n'a été obtenue qu'après l'établissement de la présente optimisation. Cette donnée devra être considérée ultérieurement en même temps que celles issues des investigations complémentaires réalisées après la rédaction de ce mémoire.

Enthalpie standard de formation (kJ/mol at.)						
Réf.	A1	MoPt ₂	% at. Pt		B19	DO ₁₉
	73,0	66,7	63,6	50	45,2	36,6
Calculée	-25,4	-35,4	-35,9	-39,4	-34,3	-26,1
[08Ben]	-26,3±4,7		-36,8±1,4		-27,7±3,0	-26,1±3,7
[08Hug]		-37,6		-32,2		
[05Cur]		-37,6		-34,7		
[94Lu]		-37,6				

Tableau III-15: Comparaison des enthalpies standards de formation calculées par la présente modélisation avec celles obtenues expérimentalement [08Ben] et estimées [08Hug, 05Cur, 94Lu].

Bien que difficile à obtenir par optimisation, on observe (Fig. III-9) une très bonne restitution par le calcul des taux d'occupation expérimentaux sur les deux sous-réseaux des composés MoPt₂ et B19. Dans le cas du composé DO₁₉ décrit à partir de la substitution simple de Pt sur le site Mo, elle est implicitement respectée.

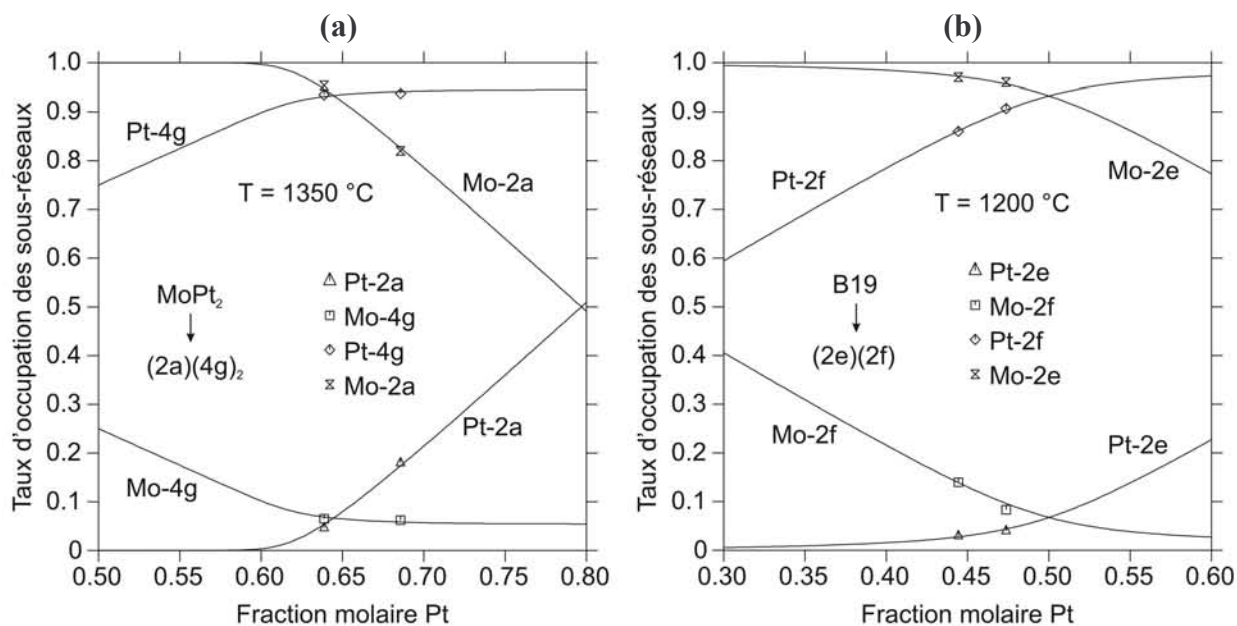


Figure III-9: Distribution des espèces sur les sous-réseaux des composés MoPt₂ (a) et B19 (b) en fonction de l'écart à la stoechiométrie.

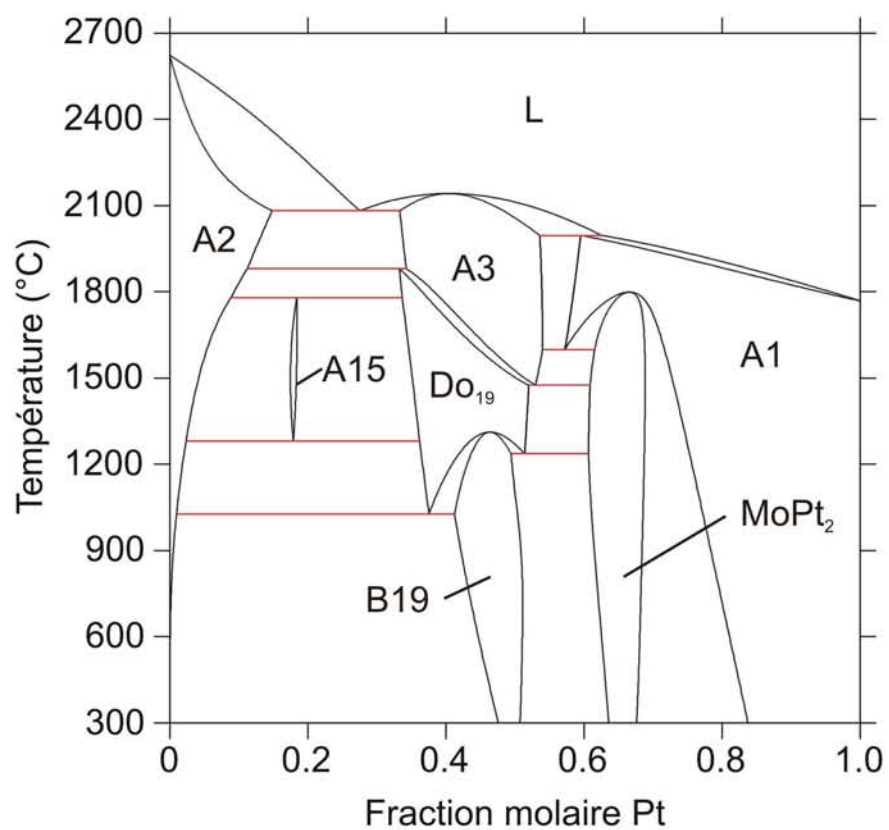


Figure III-10: Diagramme de phases Mo-Pt calculé d'après cette étude.

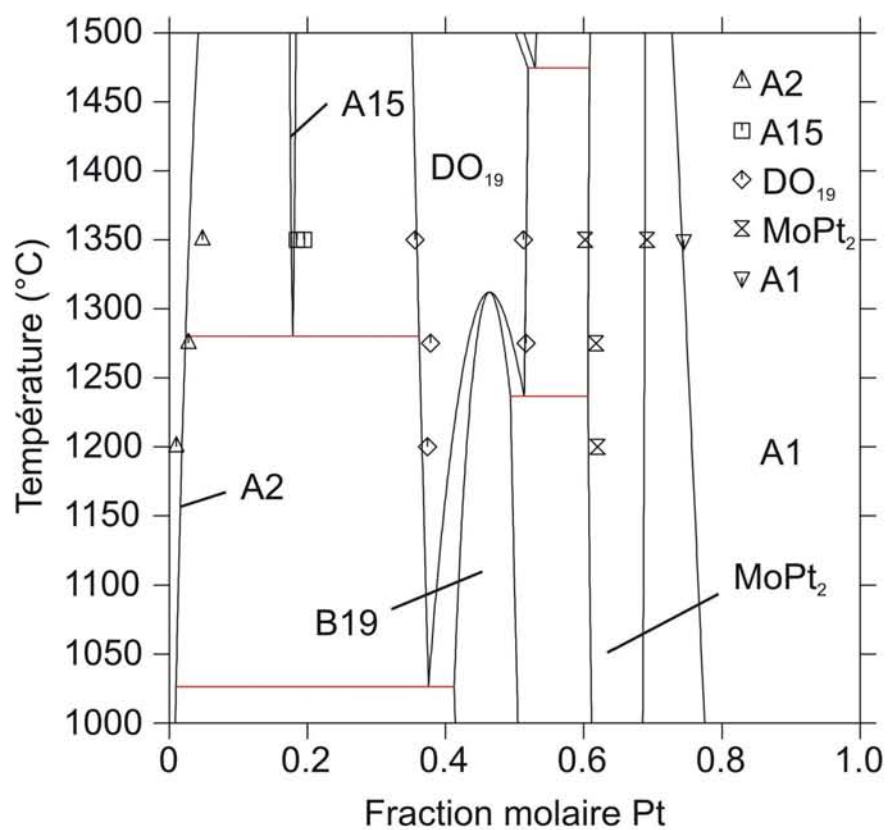


Figure III-11: Limites de solubilité expérimentales [08Ben] et calculées par la présente modélisation.

Le diagramme de phases ainsi calculé est représenté Fig. III-10 et le zoom Fig. III-11 permet d'observer le bon accord avec les limites de phases déterminées dans cette étude. Les données spécifiques aux invariants sont rassemblées Tab. III-16. On remarquera que les écarts entre valeurs calculées et expérimentales ne sont importants que dans le cas des données dont on peut douter de la précision.

Invariant	Composition des phases (% at. Pt)			T (°C)	Réf.
$L \leftrightarrow A2 + A3$	27,6 <i>29±1</i>	14,8 <i>15±1</i>	33,3 <i>32±1</i>	2082 <i>2080±20</i>	[80Bre]
$A2 + A3 \leftrightarrow DO_{19}$	11,2 <i>13</i>	34,3 <i>32,5</i>	33,3 <i>32</i>	1880 <i>1880±30</i>	
$A2 + DO_{19} \leftrightarrow A15$	8,9 <i>12±1</i>	33,7 <i>33</i>	18,1 <i>18,5±0,5</i>	1780 <i>1780±20</i>	
$A15 \leftrightarrow A2 + DO_{19}$	18,1 <i>18,5±0,5</i>	2,4 <i>4</i>	36,2 <i>37</i>	1280 <i>1280±20</i>	
$L \leftrightarrow A3$	40,3 <i>47</i>			2142 <i>2175±20</i>	
$L + A3 \leftrightarrow A1$	62,5 <i>77</i>	53,6 <i>53</i>	59,5 <i>64</i>	1996 <i>2020±20</i>	
$A1 \leftrightarrow MoPt_2$	66,6 <i>66,7</i>			1799 <i>1800±20</i>	
$A1 \leftrightarrow MoPt_2 + A3$	57,2 <i>55,5</i>	61,5 <i>58,5</i>	54 <i>48,5</i>	1599 <i>1600±30</i>	
$A3 \leftrightarrow MoPt_2 + DO_{19}$	52,9 <i>47</i>	60,9 <i>58</i>	51,9 <i>46</i>	1475 <i>1475±20</i>	
$MoPt_2 + B19 \leftrightarrow DO_{19}$	60,7 <i>61</i>	49,4 <i>49</i>	51,4 <i>51,5</i>	1237 <i>1250±20</i>	[08Ben]
$DO_{19} \leftrightarrow B19$	46,8 <i>48</i>			1312 <i>1305±30</i>	

Tableau III-16: Invariants calculés par la présente modélisation comparativement avec les valeurs expérimentales données en italique.

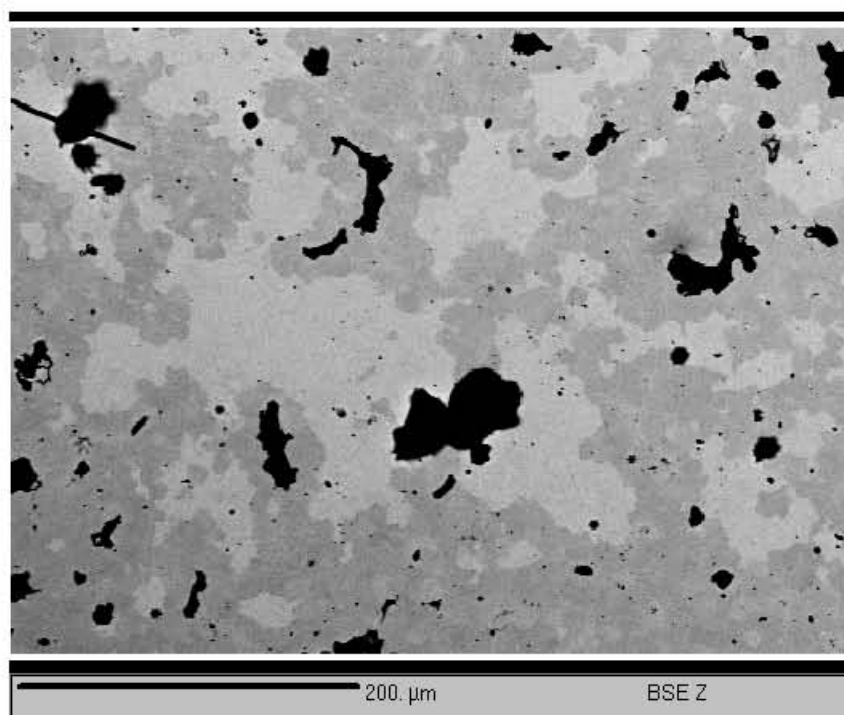
Conclusion

L'étude expérimentale réalisée dans ce travail a permis d'améliorer la connaissance des équilibres entre phases du système. Ainsi, il a été montré que le composé B19 disparaît de façon congruente et que le domaine de stabilité de DO_{19} s'étend jusqu'à environ 51 % at. Pt. Le domaine biphasé $A1+MoPt_2$ a également été caractérisé pour la première fois. Les mesures d'enthalpie de formation et l'analyse structurale des phases $A1$, $MoPt_2$, DO_{19} et $B19$ ont permis d'assurer un sens physique à la modélisation qui n'a pas été ainsi basée uniquement sur des données de type diagrammatique. La description du système Mo-Pt établie ici pour la première fois doit pouvoir être intégrée raisonnablement à celle du ternaire Mo-Pt-Si.

Références bibliographiques

- [54Rau] E. Raub, Z. Metallk., 45, (1954) 23
- [58Nis] H. Nishimura, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 22, (1958) 525-428
- [59Nis] H. Nishimura, H. Kimura, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 23, (1959) 616-620
- [59Kna1] A. G. Knapton, J. Ind. Metals, 87, (1959) 28-32
- [59Kna2] A. G. Knapton, Planseeber. Pulvermet., 7, (1959) 2-3
- [60Kim] H. Kimura, Trans. Natl. Res. Ind. Metals, 2(1), (1960) 30-36
- [62Mei] H. G. Meissner, M. Potzsche, W. Rossteutscher, E. Stolz, Naturwissenschaften, 49, (1962) 57
- [64Roo] H.P. Rooksby, B. Lewis, J. Less-Common Met., 6, 1964, 451.
- [64Mal] A. Maldano, K. Schubert, Z. Metallk., 55, (1964), 619
- [65Ell] R.P. Elliott, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill, New-York, 1965.
- [67Sel] G. L. Selman, Platinum Metals Rev., 11, (1967) 132
- [68Ock] H. Ocken, J.H.N. Van Vucht, J. Less-Common Met., 15, 1968, 193.
- [68Reu] E. C. Van Reuth, R. M. Waterstrat, Acta Crystallogr., B24, (1968) 186-196
- [73Flü] R. Flükiger, K. Yvon, C. Susz, R. Roggen, A. Paoli, J. Muller, J. Less-Common Met., 32, 1973, 207.
- [80Bre] L. Brewer, R.H. Lamoreaux, Bull. Alloy. Phase Diagrams, 1, 1980, 89.
- [92Tsa] H.T. Tsai, A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1992, 1412-1415.
- [93Bar] I. Barin, *Thermodynamic Data for Pure elements*, V.C.H. Weinheim, 1993.
- [94Lu] Z.W. Lu, B.M. Klein, Phys. Rev. B, 50, 1994, 5962.
- [03Grz] A. Grzechnik, P. Bouvier, L. Farina, J. Solid State Chem., 173, 2003, 13-19.
- [05Cur] S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder, Calphad, 29, 2005, 163.
- [08Hug] G. Hug, Communication personnelle, 2008.
- [08Jou] J. M. Joubert, Communication personnelle, 2008.
- [08Ben] T. Benlaharche, Thèse UHP Nancy I, 2008.

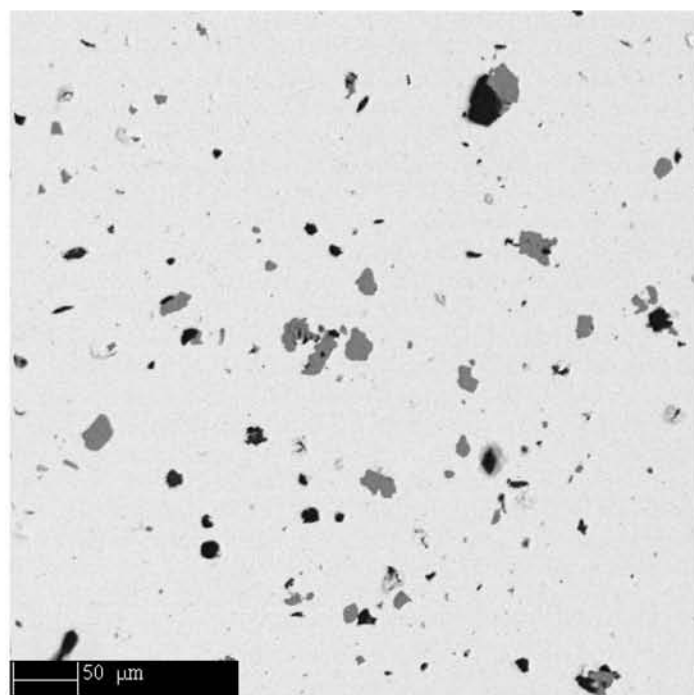
Annexe chapitre III



A1	
% at.	
Mo	Pt
25,631	74,142
25,835	73,717
25,584	73,911
25,447	74,182
25,62	74,38

MoPt ₂	
% at.	
Mo	Pt
30,487	69,32
31,26	68,29
30,84	68,782
30,86	69,14

Figure A-III-1 : Analyse microsonde sur l'alliage X(Pt) = 70 at. %.



	A1	
	% at.	
	Mo	Pt
MoO ₂	27.57	72.43
	26.91	73.09
	26.17	73.83
	27.26	72.74
Pore	26.87	73.13
	26.96	73.04

Figure A-III-2 : Analyse microsonde de contrôle sur la phase A1.

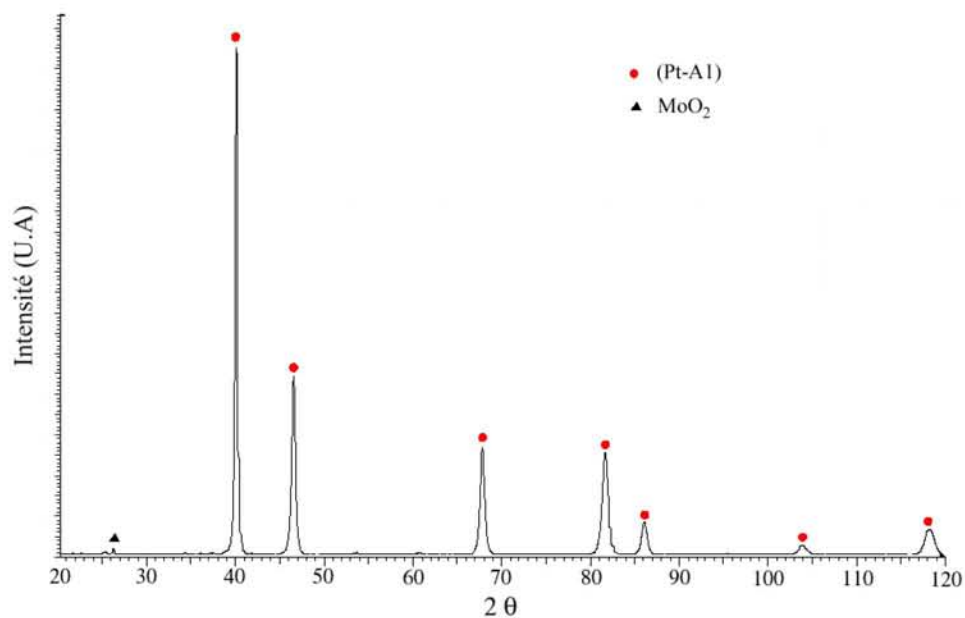
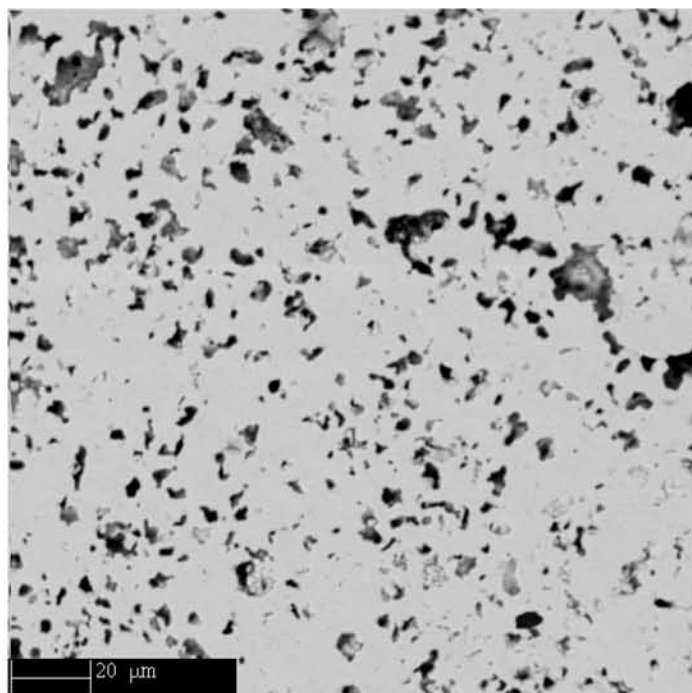


Figure A-III-3 : Analyse DRX de contrôle sur la phase A1.
(Longueur d'onde KALPHA Cu)



MoPt ₂	
% at.	
Mo	Pt
36.29	63.71
36.84	63.16
Pore	
38.34	61.66
37.97	62.03
36.36	63.64

Figure A-III-4 : Analyse microsonde de contrôle sur la phase MoPt₂.

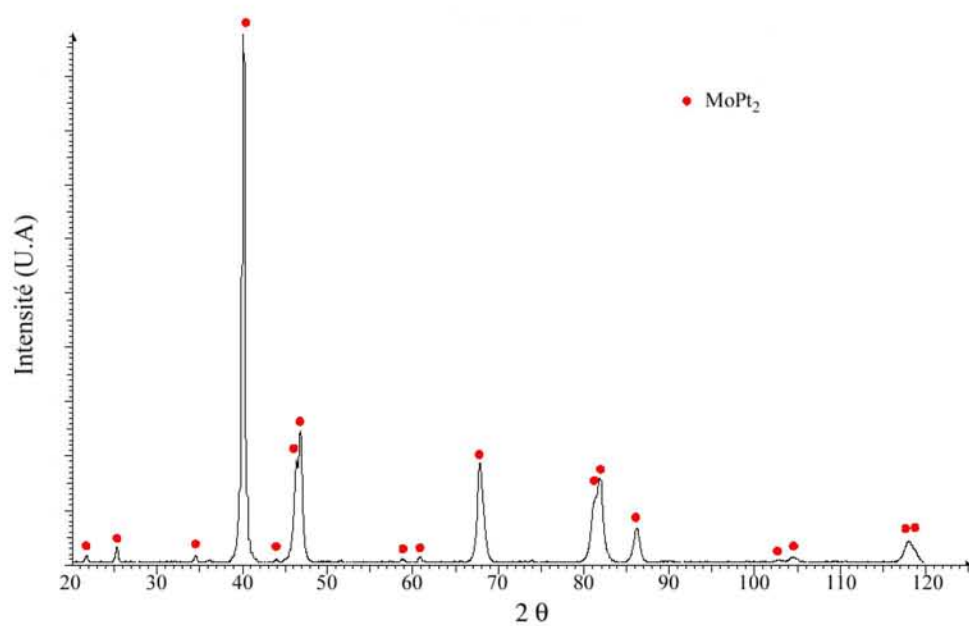
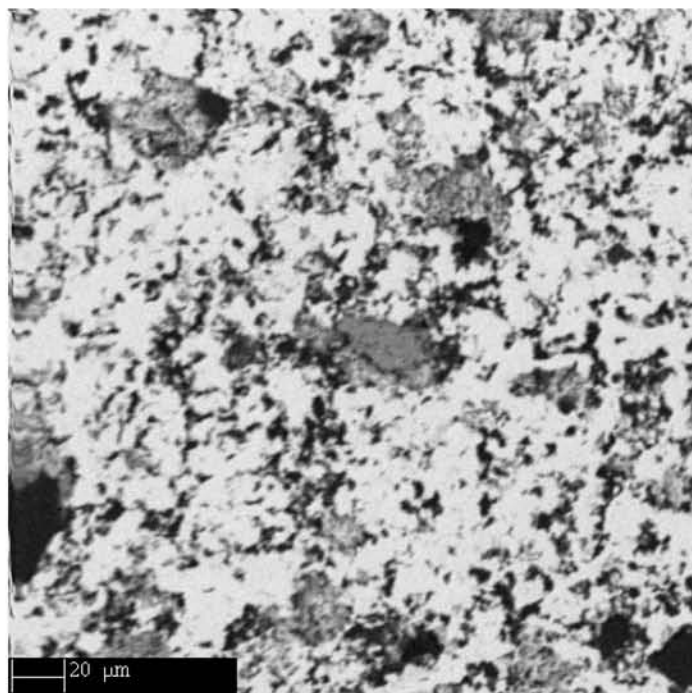


Figure A-III-5 : Analyse DRX de contrôle sur la phase MoPt₂.
(Longueur d'onde KALPHA Cu)



B19		
% at.		
	Mo	Pt
MoO ₂	56.32	43.68
	55.64	44.36
	53.77	46.23
	54.01	45.99
Pore	54.17	45.83
	54.78	45.22

Figure A-III-6 : Analyse microsonde de contrôle sur la phase B19.

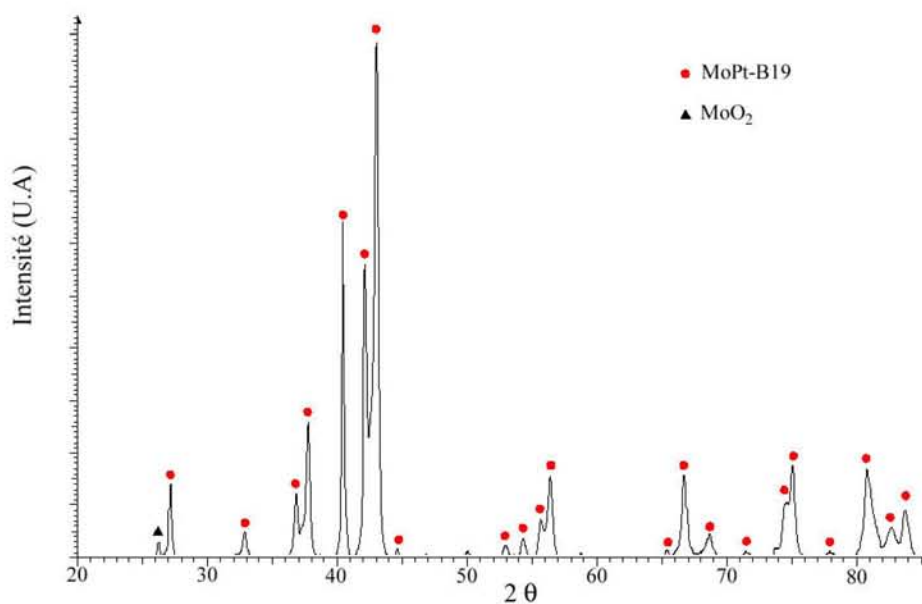
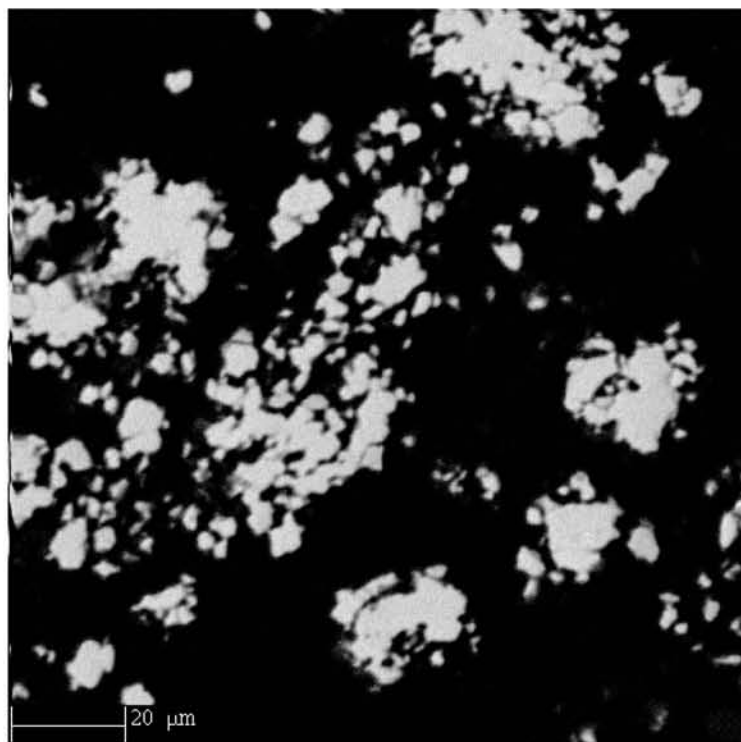


Figure A-III-7 Analyse DRX de contrôle sur la phase B19.
(Longueur d'onde KALPHA Cu)



	DO₁₉	
	% at.	
	Mo	Pt
	63.63	36.37
	62.27	37.73
Résine	64.41	35.59
	63.25	36.75
	63.29	36.71
	63.37	36.63

Figure A-III-8: Analyse microsonde de contrôle sur la phase DO₁₉.

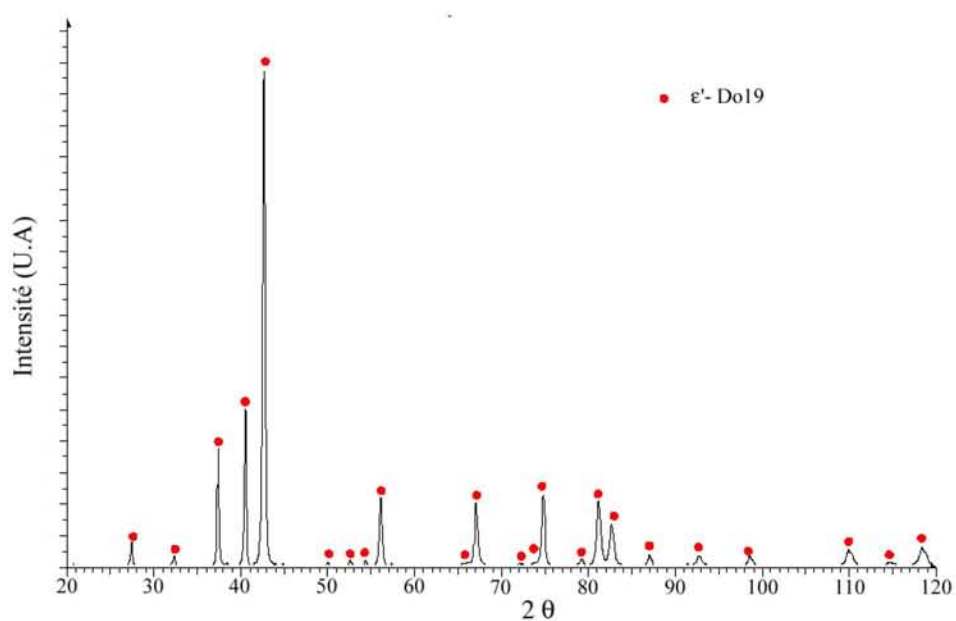
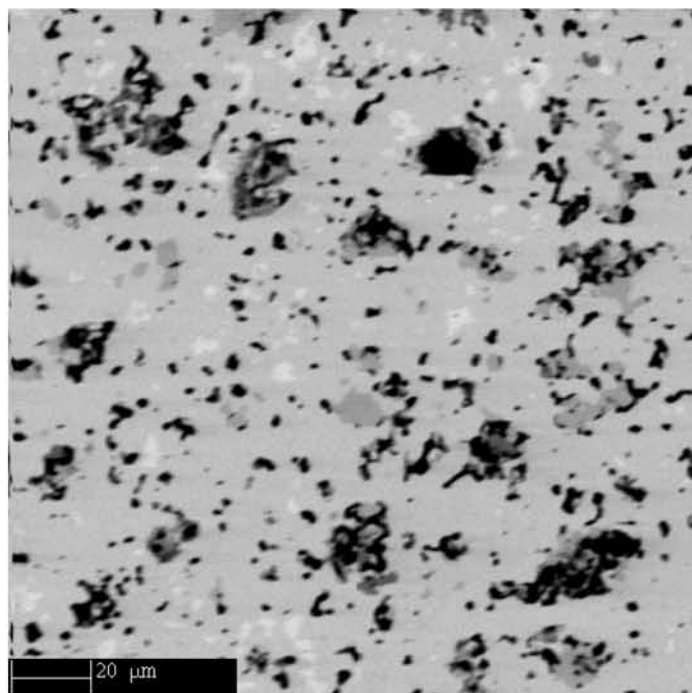


Figure A-III-9: Analyse DRX de contrôle sur la phase DO₁₉.
(Longueur d'onde KALPHA Cu)



A15		
% at.		
Pore	Mo	Pt
	81,16	18,84
	80,83	19,17
MoO ₂	79,95	20,05
	81,23	18,77
DO ₁₉	81,19	18,81
36,4 % at. Pt	80,87	19,13
A2		
4,1 % at. Pt		

Figure A-III-10 : Analyse microsonde de contrôle sur la phase A15.

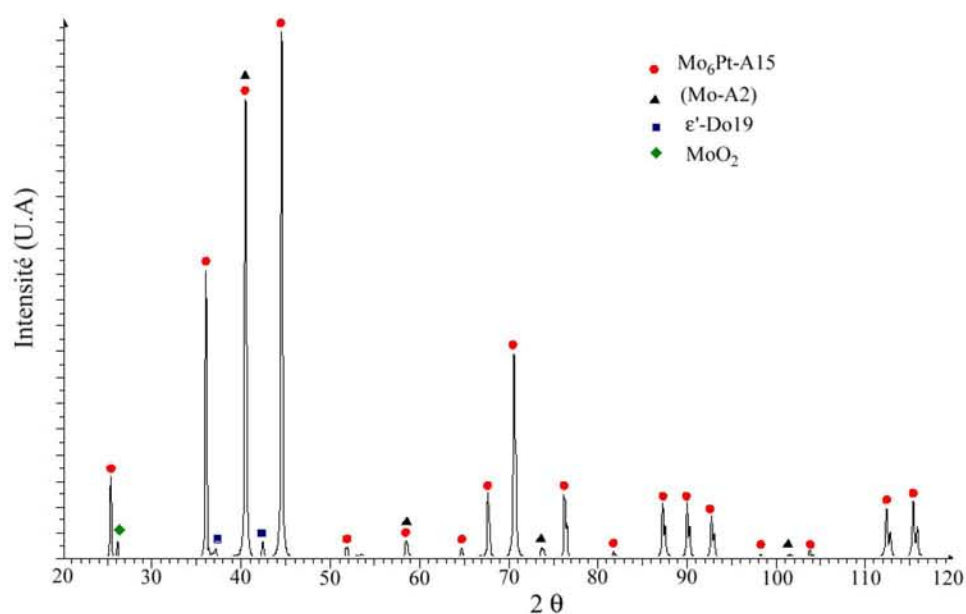


Figure A-III-11: Analyse DRX de contrôle sur la phase A15.
(Longueur d'onde KALPHA Cu)

CHAPITRE IV

ETUDE THERMODYNAMIQUE

DU SYSTEME Mo-Si

Introduction

Les siliciures de molybdène et plus particulièrement MoSi_2 et Mo_5Si_3 sont connus pour leurs bons comportements en oxydation. Leurs utilisations pratiques étant nombreuses, le système Mo-Si a fait l'objet de plusieurs modélisations dont la plus aboutie est celle réalisée par Liu [00Liu].

Cette description aurait pu être directement intégré à notre banque ternaire. Cependant, le modèle stoechiométrique utilisé par ces auteurs pour décrire la phase $\text{Mo}_3\text{Si-A15}$ est incompatible avec le comportement de la phase isomorphe $\text{Mo}_6\text{Pt-A15}$. Nous avons donc du réaliser une modification de la description de cette phase A15. Son optimisation a été effectuée de sorte à conserver le reste du travail de [00Liu].

Nous présentons dans ce cours chapitre la modélisation de [00Liu] ainsi que sa modification réalisée dans cette étude.

I. Modélisation du système Mo-Si établie par [00Liu]

Le système a donné lieu à plusieurs descriptions thermodynamiques [97Kau, 80Bre, 89Vah, 94Cos, 99Bai] dont la plus récente est celle proposée par [00Liu]. Cette version prend en compte l'ensemble des données expérimentales compilées par [91Gok]. Le diagramme de phases Mo-Si calculé à partir de cette modélisation est représenté sur la Figure IV-1.

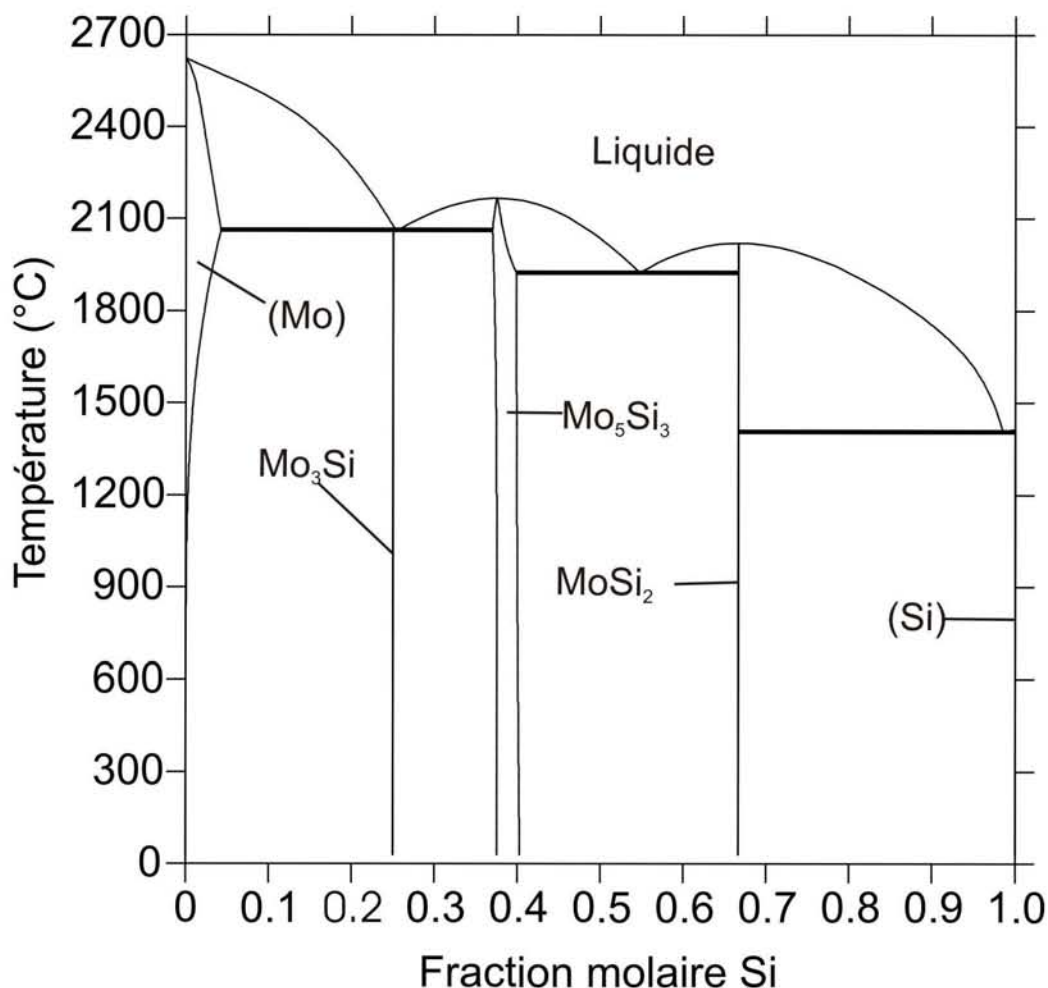


Figure IV-1 : Le diagramme de phases du système Mo-Si modélisé par [00Liu].

Le système Mo-Si présente des solutions solides terminales à faibles solubilité et comporte trois composés intermétalliques (Tableau IV-1) : MoSi₂ et Mo₅Si₃ présentant une fusion congruente et Mo₃Si-A15 formé par réaction péritectique. D'après [71Sve], le composé MoSi₂ présente une transition allotropique à 1900 °C. Cette transition polymorphique étant mal définie, elle n'a pas été prise en compte par [00Liu] dans sa modélisation.

Les températures des différents invariants ainsi que les compositions des phases présentes sont rassemblées dans le Tableau IV-2.

Phase	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Strukturbericht Designation	Prototype	Réf.	Nom dans la banque
(Mo)	cI2	Im-3m	A2	W	[92Tsa]	A2
Mo ₃ Si	cP8	Pm-3n	A15	Cr ₃ Si	[83Chr]	A15
Mo ₅ Si ₃	tI38	I4/mcm	D8 _m	W ₅ Si ₃	[83Chr]	Mo ₅ Si ₃
αMoSi ₂	tI6	I4/mmm	C11 _b	MoSi ₂	[93Chr]	MoSi ₂
βMoSi ₂	hP9	P6 ₂ 22	-	CrSi ₂	[80D'h]	-
(Si)	cF8	Fd3m	A4	C _{diamant}	[04Koz]	A4

Tableau VI-1 : Caractéristiques cristallographiques des phases du système Mo-Si.

Invariant	Réf.	Composition des phases (% at. Si)			T (°C)	Type
L ↔ A2	[00Liu]		0		2623	Fusion
L + A2 ↔ A15	[00Liu]	25,3	4,2	25	2025	Péritectique
L ↔ A15 + Mo ₅ Si ₃	[00Liu]	25,6	25	37	2020	Eutectique
L ↔ Mo ₅ Si ₃	[00Liu]	37,5			2180	Congruence
L ↔ Mo ₅ Si ₃ + MoSi ₂	[00Liu]	54,8	39,8	66,7	1900	Eutectique
L ↔ MoSi ₂	[00Liu]	66,7			2020	Congruence
L ↔ MoSi ₂ + A4	[00Liu]	98,5	66,7	100	1400	Eutectique
L ↔ A4	[00Liu]		100		1414	Fusion

Tableau IV-2 : Equilibres invariants du système Mo-Si d'après [00Liu].

Cette description s'appuie sur de nombreuses données thermodynamiques. La Figure IV-2 représente l'évolution de l'enthalpie de mélange de la phase liquide en fonction de la composition à 2814 °C. Dans le Tableau IV-3 sont indiquées les enthalpies et entropies de formation standard des différentes phases intermétalliques calculées par [00Liu] comparativement aux résultats expérimentaux issus de la littérature.

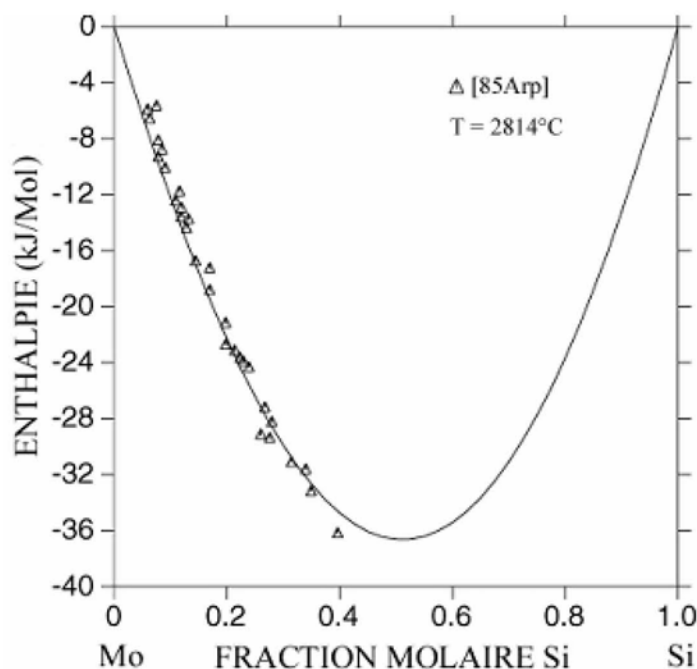


Figure IV-2 : Enthalpie de mélange du liquide expérimentale et calculée par [00Liu] à 2814 °C.

Réf.	Enthalpies de formation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{at}^{-1}$)			Entropies de formation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)		
	A15	Mo_5Si_3	MoSi_2	A15	Mo_5Si_3	MoSi_2
calculée	-27,90	-38,98	-45,156	0,28	1,349	-0,223
[73Hul]	-24,89	-38,62	-43,76	0,130	0,794	-2,625
	$\pm 2,09$	$\pm 2,09$	$\pm 2,09$	$\pm 0,293$	$\pm 1,254$	$\pm 4,222$
[74Cha]	-29,1	-38,7	-43,9	0,42	1,0	-0,42
	± 3	± 3	± 3	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$
[73Cha]	-29,1	-38,7	-43,9	0,42	1,0	-0,4
	± 3	± 3	± 3	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$
[89Bar]	-25,418	-37,813	-39,609	0,4184	0,9894	-0,406

Tableau IV-3 : Comparaison des valeurs calculées et expérimentales pour les enthalpies et entropies standards de formation des différents composés intermétalliques du système Mo-Si (états de références : BCC-Mo et DIAM-Si).

Cette modélisation de [00Liu] rend bien compte de l'ensemble des données expérimentales diagrammatiques et thermodynamiques. Cependant, elle intègre une description simplifiée de la phase A15 (Tab. IV-4). En effet, celle-ci est décrite comme étant stoechiométrique contrairement aux résultats des travaux de [00Ros], qui ont montré que son domaine de stabilité se situe entre 23,5 et 24 % at. Si. Le principal problème de cette description est qu'elle est incompatible avec celui de la phase isomorphe $\text{Mo}_6\text{Pt-A15}$. C'est

pourquoi il a été nécessaire d'apporter une modification en ce sens à la modélisation de [00Liu] avant de l'intégrer à notre banque ternaire.

Phase	Modèles
Liq	(Mo,Si)
A2	(Mo,Si)
A4	(Si)
A15	(Mo) _{0,75} (Si) _{0,25}
Mo ₅ Si ₃	(Mo,Si) _{0,625} (Mo,Si) _{0,375}
MoSi ₂	(Mo) _{0,333} (Si) _{0,667}

Tableau IV-4 : Modèles thermodynamiques adoptée par [00Liu] pour la description du système Mo-Si.

II. Modification apportée à la description de [00Liu]

Afin d'assurer la compatibilité des descriptions de la phase A15 dans les deux bordures binaires Mo-Pt et Mo-Si et ainsi permettre son extension dans le ternaire, un modèle à deux sous réseaux selon la stœchiométrie (Mo)_{0,75}(Mo,Si)_{0,25} a été utilisé.

Lors de l'optimisation, seules les informations mettant en jeu A15 ont été considérées. Aucune autre modification n'a été apportée aux autres phases du système.

Le diagramme de phase calculé et les différentes données diagrammatiques faisant intervenir la phase A15 sont représentés sur la Figure IV-3 et le Tableau IV-5. Dans le Tableau IV-6 sont comparées les valeurs calculées des enthalpies et entropies de formation standard de A15 avec celles déterminées par [00Liu]. On peut noter que le changement n'altère en rien la qualité de la modélisation.

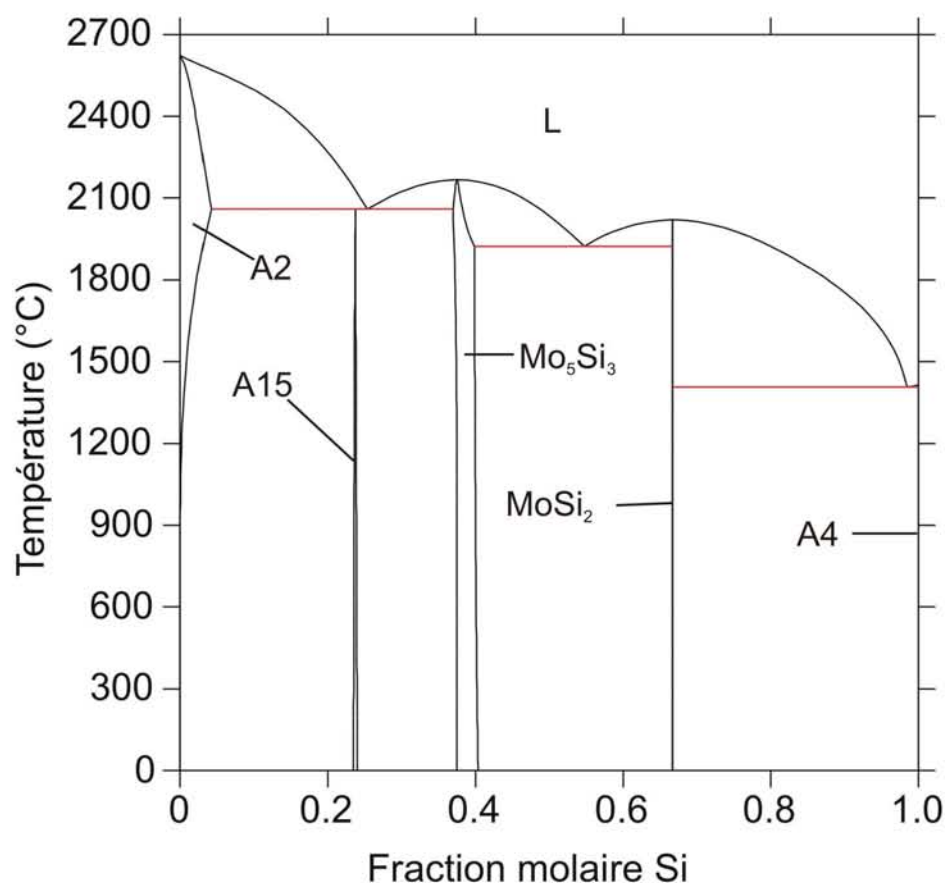


Figure IV-3 : Le diagramme de phases du système Mo-Si tenant compte de la non-stoechiométrie de la phase A15.

Invariant	Réf.	Composition des phases (% at. Si)			T(°C)
L + A2 ↔ A15	Cette étude	25,36	4,24	23,76	2059
	[00Liu]	25,3	4,2	25	2025
L ↔ A15 + Mo ₅ Si ₃	Cette étude	25,37	23,76	36,93	2059
	[00Liu]	25,6	25	37	2020

Tableau IV-5 : Les équilibres du système Mo-Si mettant en jeu la phase A15.

Réf.	ΔH_f (kJ/mol at.)	ΔS_f (J/mol at. K)
Cette Etude	-27,33	0,28
[00Liu]	-27,90	0,28

Tableau IV-6 : Enthalpies et entropies de formation standards de la phase A15 calculées dans cette étude et par [00Liu] (états de références : BCC-Mo et DIAM-Si).

Cette version restitue correctement les données expérimentales relatives aux invariants (températures et compositions) et aux grandeurs thermodynamiques (ΔH_f et ΔS_f).

Conformément aux résultats de [00Ros], le domaine d'homogénéité de la phase A15 dans cette nouvelle description se situe entre 23,5 et 24 % at. Si.

Les valeurs des différents coefficients optimisés pour la phase A15 sont données dans le Tableau ci-dessous. Pour les autres phases on se reportera à la banque ternaire (annexe générale).

Phase	Modèle	Paramètre	Coefficient (J/mol at.)
A15	$\text{Mo}_{0,75}(\text{Mo},\text{Si})_{0,25}$	$\Delta G_{\text{Mo:Mo}}^{\text{A15}}$	3000
		$\Delta G_{\text{Mo:Si}}^{\text{A15}}$	$- 27391 - 0,257 T$
		${}^0L_{\text{Mo:Mo,Si}}^{\text{A15}}$	$36162 + 7,559 T$
		${}^1L_{\text{Mo:Mo,Si}}^{\text{A15}}$	52454

Tableau IV-7 : Les paramètres utilisés pour la description de la phase A15.

Conclusion

Grâce à la modification qui lui a été apportée dans cette étude, la modélisation réalisée par [00Liu] a pu être intégrée à notre banque ternaire. De plus, cette évolution permet de mieux rendre compte du domaine stabilité du composé Mo_3Si -A15 caractérisé par [00Ros].

Références bibliographiques

- [71Sve] V.N. Svechnikov, Yu.A. Kocherzhinskii, L.M. Yupko, Diagrammy Sostoyaniya Metal Sist., 1971, 116-119
- [73Hul] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, Metals Park (OH): ASM International, 1973, 1158-1163.
- [73Cha] T.G. Chart, High Temperatures-High Pressures, 5, 1973, 241-252.
- [74Cha] T.G. Chart, Metal Science, 8, 1974, 344-348.
- [80Bre] L. Brewer, L.H. Lamoreaux, Atomic Energy Review, 7, 1980, 320.
- [80D'h] F.M. D'Heurle, C.S. Petersson, M.Y. Tsai, J. Appl. Phys., 51, 1980, 5976-5980.
- [83Chr] A.N. Christensen, Acta Chem. Scand., Ser A , 37, 1983, 519-522.
- [89Bar] I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, W.S. Sheng, Thermochemical data of pure substances, 1989, 931-933.
- [89Vah] C. Vahlas, P.Y. Chevalier, E. Blanquet, Calphad, 13(3), 1989, 273-292.
- [91Gok] A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian, Journal of Phase Equilibria, 12(4), 1991, 493-498.
- [92Tsa] H.T. Tsai, A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1992, 1412-1415.
- [93Chr] A.N. Christensen, J.Cryst.growth, 129, 1993, 266-268.
- [94Cos] A. Costa e Silva, Synthesis of molybdenum disilicide composites using in-situ reactions, PhD, 1994.
- [97Kau] L. Kaufman, Database of thermo-Calc software, 1997.
- [99Bai] K. Bai, J. Shen, Calphad XXVIII, 1997.
- [00Liu] Y. Liu, G. Shao, P. Tsakirooulos, Intermetallics, 8, 2000, 953-962.
- [00Ros] I. Rosales, J.H. Schneibel, Intermetallics, 8, 2000, 885-889.
- [04Koz] A.Y. Kozlov, V.V. Pavlyuk, J. Alloys Compd., 370, 2004, 192-197.

CHAPITRE V

ETUDE THERMODYNAMIQUE

DU SYSTEME Mo-Pt-Si

Introduction

Pour de nombreuses applications telles que celles rencontrées dans les industries verrière ou aéronautique par exemple, il est indispensable de pouvoir disposer de matériaux de structure pouvant travailler à hautes températures. Ceux-ci doivent donc présenter, outre une bonne tenue mécanique, une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion. Des efforts de recherche sont actuellement réalisés afin de minimiser le coût des alliages en limitant l'utilisation des métaux précieux tels que le platine ou bien en augmentant les températures limites de service pour augmenter le rendement des machines thermiques par exemple. A ce titre, les alliages Mo-Pt-Si pourraient constituer une alternative fort intéressante.

Il n'existe à ce jour que très peu d'informations sur ce système. L'objectif de ce chapitre est d'en établir une description basée sur une modélisation de type CALPHAD. Ainsi, une banque ternaire a été constituée en intégrant les descriptions des trois bordures binaires présentées précédemment. En y intégrant les effets liés à la présence de siliciures ternaires, nous avons pu cibler et interpréter des résultats expérimentaux sur les équilibres entre phases. Nous présentons ici le résultat de cette démarche qui a permis d'aboutir à une description cohérente du système Mo-Pt-Si.

I. Les données disponibles dans la littérature

Les seules informations expérimentales recueillies dans la littérature sur le système Mo-Pt-Si sont celles issues des travaux de A. Littner [03Lit] qui a exploré la section isotherme à 1150 °C par analyses microsonde et DRX.

Recuit	Equilibre N°	Phases	Compositions (% at.)		
			Mo	Pt	Si
1150 °C	L-1	Mo ₅ Si ₃	62,3	01,0	36,7
		MoSi ₂	33,8	00,3	66,2
		X	17,6	32,5	49,7
	L-2	MoSi ₂	33,6	00,3	66,1
		X	17,7	32,4	49,7
		Y	13,4	37,2	49,3
	L-3	MoSi ₂	33,6	00,3	66,2
		Y	13,6	36,9	49,5
		PtSi	00,2	49,3	50,6
	L-4	X	17,9	32,5	49,5
		Y	13,8	36,4	49,7
	L-5	Y	13,7	36,9	49,7
		PtSi	00,2	49,5	50,3

Tableau V-1. : Les équilibres entre phases mis en évidence par [03Lit].

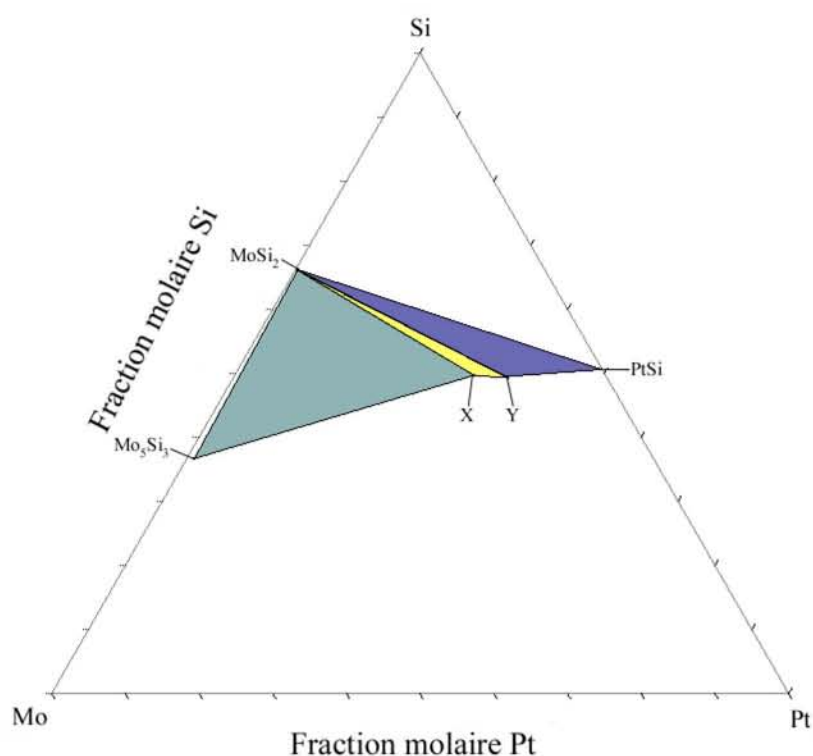


Figure V-1. : Section isotherme à 1150 °C du système Mo-Pt-Si d'après [03Lit].

[03Lit] a caractérisé plusieurs équilibres entre phases qui sont donnés Tableau V-1 et représentés Figure V-1. Il a pu mettre ainsi en évidence l'existence de deux composés ternaires stoechiométriques MoPt_2Si_3 et MoPt_3Si_4 que l'on nommera par la suite respectivement X et Y. J.M. Joubert et Y. Tokaychuk [08Jou] ont résolu les structures des siliciures X et Y et ont montré qu'ils dérivait tous les deux du composé PtSi .

Il est évident qu'étant donné la faible quantité d'informations disponibles sur ce système et sa complexité due à l'existence de siliciures ternaires, une étude expérimentale complémentaire a dû être réalisée pour en effectuer une description satisfaisante.

II. Etude expérimentale des équilibres entre phases

II-1. Caractérisation de coupes isothermes

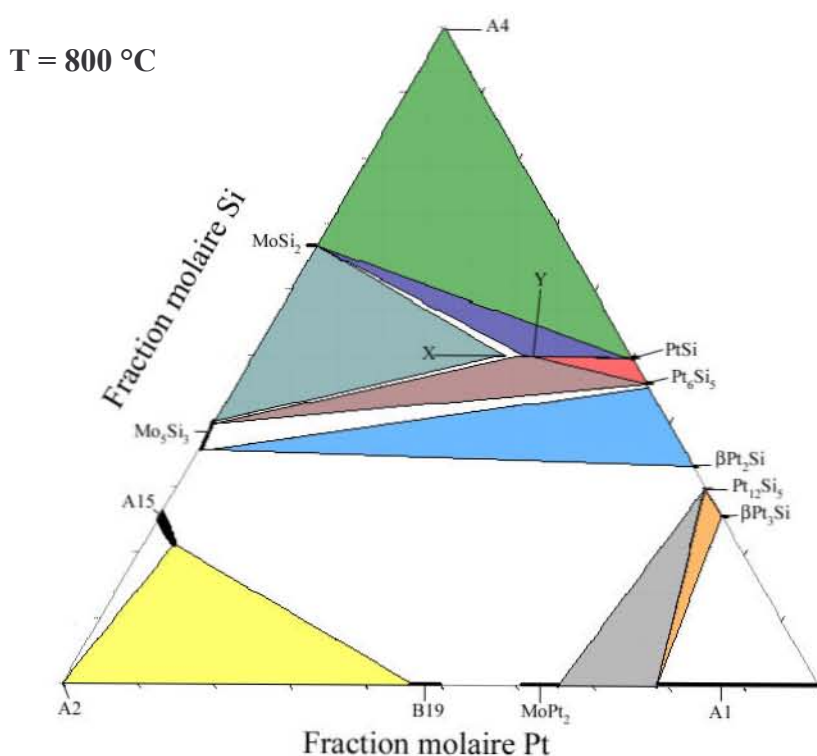
Recuit	Equilibre N°	Phases	Compositions (% at.)		
			Mo	Pt	Si
800 °C ~ 1,5 mois	A-1	Pt_6Si_5	00,4	53,6	46,0
		Y	14,4	36,5	49,1
		Mo_5Si_3	60,4	00,0	39,6
	A-2	PtSi	00,5	50,2	49,3
		Pt_6Si_5	00,2	54,0	45,8
		Y	14,1	35,6	50,3
	A-3	Pt_6Si_5	00,5	54,5	45,0
		$\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	00,1	66,5	33,4
		Mo_5Si_3	63,8	00,6	35,6
	A-4	$\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	00,2	69,5	30,3
		$\beta\text{Pt}_3\text{Si}$	00,1	74,0	25,9
		A1	21,5	78,5	00,0
	A-5	$\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	00,0	69,7	30,3
		A1	19,5	80,5	00,0
		MoPt_2	34,5	65,5	00,0
	A-6	A15	76,0	03,1	20,9
		B19	53,1	46,8	00,1
		A2	99,5	00,2	00,3
	A-7	A4	0,1	0,00	99,9
		MoSi_2	32,7	0,4	66,9
		PtSi	0,00	50,00	50,00
	A-8	X	17,8	33,5	49,7
		MoSi_2	32,6	00,3	67,1
		Mo_5Si_3	63,0	00,2	36,8
	A-9	PtSi	0,00	50,1	49,9
		MoSi_2	32,9	0,1	67,0
		Y	14,0	36,1	49,9

1020 °C ~ 1 mois	B-1	X	18,8	32,5	49,7
		MoSi ₂	32,4	00,3	67,3
		Mo ₅ Si ₃	62,9	00,3	36,8
	B-2	βPt ₂ Si	00,3	65,4	34,3
		Z	44,2	28,7	27,1
		B19	54,4	45,4	00,2
	B-3	βPt ₂ Si	00,3	65,7	34,0
		Z	44,5	28,8	26,7
		Mo ₅ Si ₃	62,7	02,7	34,6
	B4	B19	53,2	46,7	00,1
		Z	43,4	28,4	28,2
		Mo ₅ Si ₃	61,9	04,1	44,0
	B-5	A15	77,2	07,9	14,9
		B19	52,8	47,2	00,0
		A2	99,7	00,2	00,1
	B-6	Mo ₅ Si ₃	62,5	03,5	34,0
		A15	74,9	03,2	21,9
		B19	54,8	44,8	00,4
1070 °C ~ 1 mois	C-1	βPt ₂ Si	00,1	65,6	34,3
		B19	52,8	47,1	00,1
		MoPt ₂	37,9	62,0	00,1
	C-2	βPt ₂ Si	0,03	65,5	34,2
		B19	53,6	46,2	00,2
		Mo ₅ Si ₃	61,9	03,4	34,7
1090 °C ~ 1 mois	D-1	X	18,6	32,2	49,2
		Y	14,3	35,8	49,9
		MoSi ₂	34,6	00,1	65,4
	D-2	PtSi	00,8	49,2	50,0
		Y	14,0	36,6	49,4
		Mo ₅ Si ₃	62,1	00,7	37,2
1150 °C ~ 1 mois	D-3	βPt ₂ Si	00,3	65,6	34,1
		Mo ₅ Si ₃	62,2	04,0	33,8
		B19	54,5	45,4	00,0
	E-1	A15	78,0	16,0	06,0
		DO ₁₉	63,6	36,4	00,0
		A2	99,3	00,6	00,1
	E-2	A15	75,5	03,2	21,3
		DO ₁₉	63,1	36,9	00,0
		B19	56,1	43,3	00,6
	E-3	Mo ₅ Si ₃	62,3	04,3	33,4
		A15	75,3	02,8	21,9
		B19	56,1	43,5	00,4
	E-4	X	17,4	31,7	50,9
		MoSi ₂	33,2	00,0	66,8
		Mo ₅ Si ₃	61,7	00,3	38,0
	E-5	X	18,7	31,6	49,7
		Y	13,4	36,0	50,6

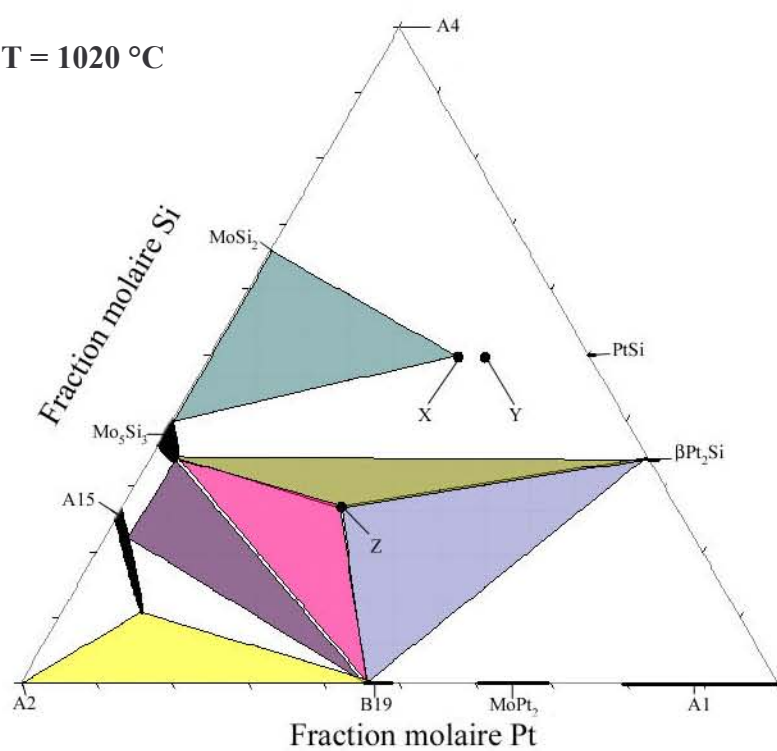
Tableau V-2. : Caractéristiques des équilibres entre phases obtenus dans cette étude.

La synthèse sur poudres de nombreux alliages a permis l'exploration des sections isothermes à 800 °C, 1020 °C, 1070 °C, 1090 °C et 1150 °C. Le Tableau V-2 résume l'ensemble des domaines d'équilibre obtenus et caractérisés par analyses microsonde et DRX. Les compositions indiquées sont le résultat d'une moyenne d'au moins cinq analyses effectuées sur chaque phase.

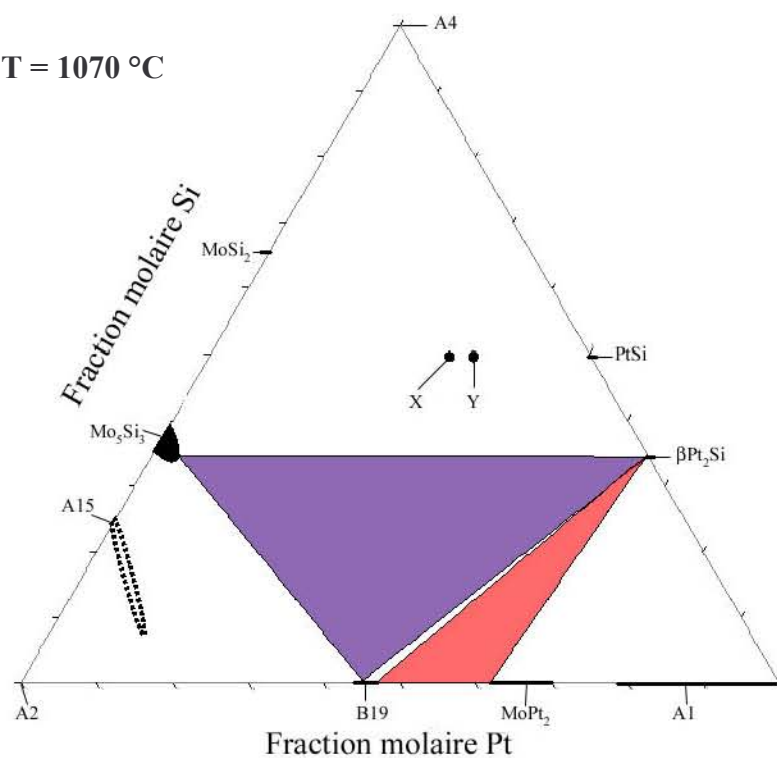
L'ensemble de ces résultats expérimentaux est représenté sur les coupes isothermes de la Figure V-2.



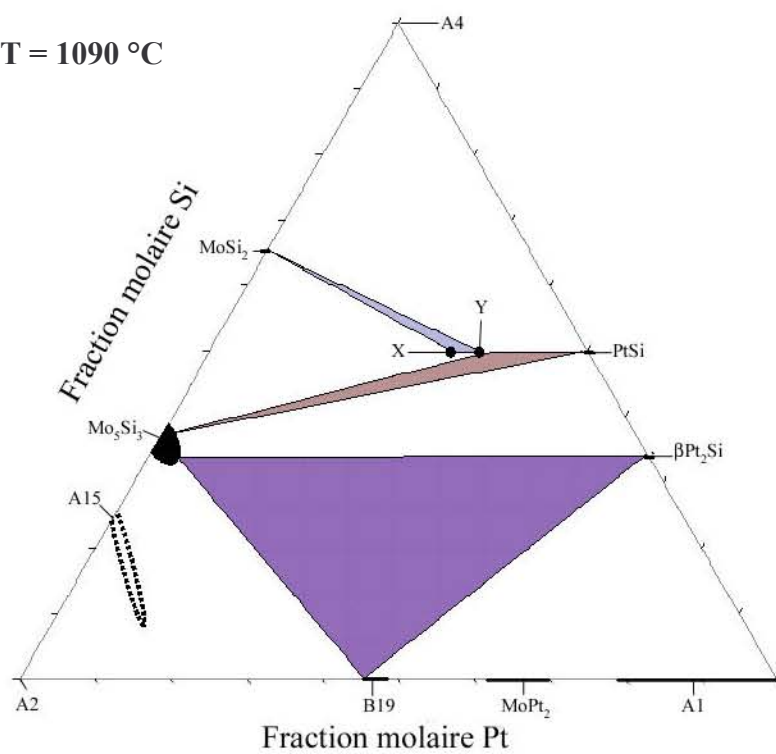
$T = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 1070\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 1090\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$

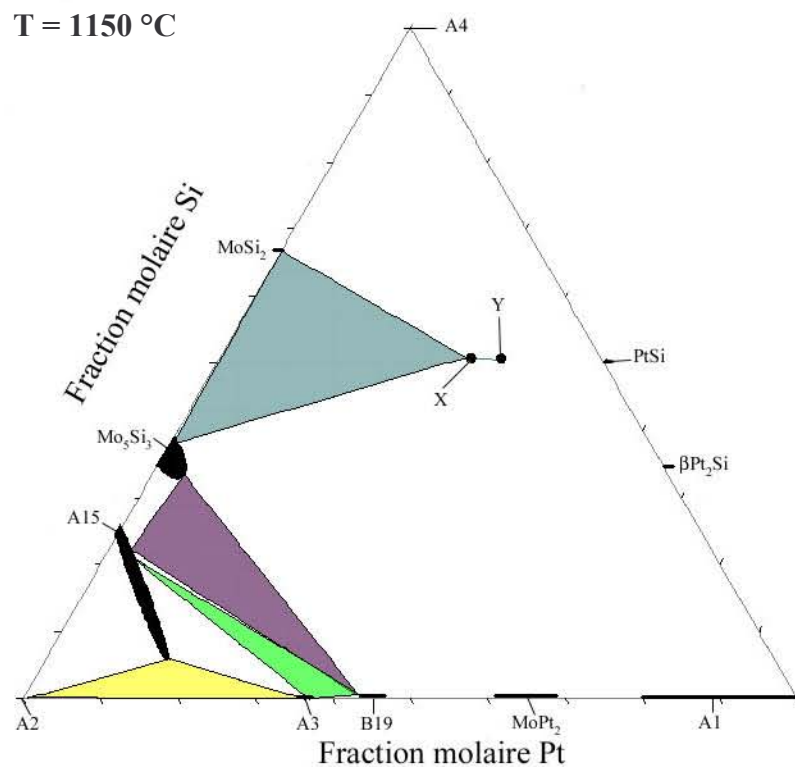


Figure V-2 : Coupes isothermes expérimentales d'après cette étude.

Cette étude expérimentale confirme l'existence des 2 composés stoechiométriques ternaires X et Y ainsi que l'ensemble des équilibres caractérisés par [03Lit].

L'exploration des sections isothermes à 800 °C et 1020 °C révèle l'existence d'un nouveau siliciure ternaire quasiment stœchiométrique noté Z et de composition moyenne $\text{Mo}_{44}\text{Pt}_{28}\text{Si}_{28}$. Sa structure qui n'est pas encore résolue est très complexe comme le montre son cliché de DRX donné en annexe du chapitre (Fig. A-V-1).

Les solubilités ternaires du Mo dans les différents composés des bordures binaire Pt-Si sont très faibles, elles n'excèdent pas 1 % at. et seront négligées par la suite. Il en va de même pour la solubilité du Pt dans le composé MoSi_2 .

En ce qui concerne la phase Mo_5Si_3 , elle dissout jusqu'à 4,8 % at. de Pt avec une composition en Mo qui reste proche de la composition stœchiométrique (62,5 % at.), ce qui s'explique d'un point de vue structural par la substitution du Si par le Pt comme l'a montré [07Far].

La phase Mo_3Si -A15 admet une extension dans le ternaire qui croît fortement avec la température en direction de la phase de même structure Mo_6Pt -A15. A 1150 °C, le Pt y est dissout au moins jusqu'à 17 % at. Le domaine de solubilité de la phase A15 est rendu possible par la substitution mutuelle sur le même site cristallographique du Si et du Pt [07Far].

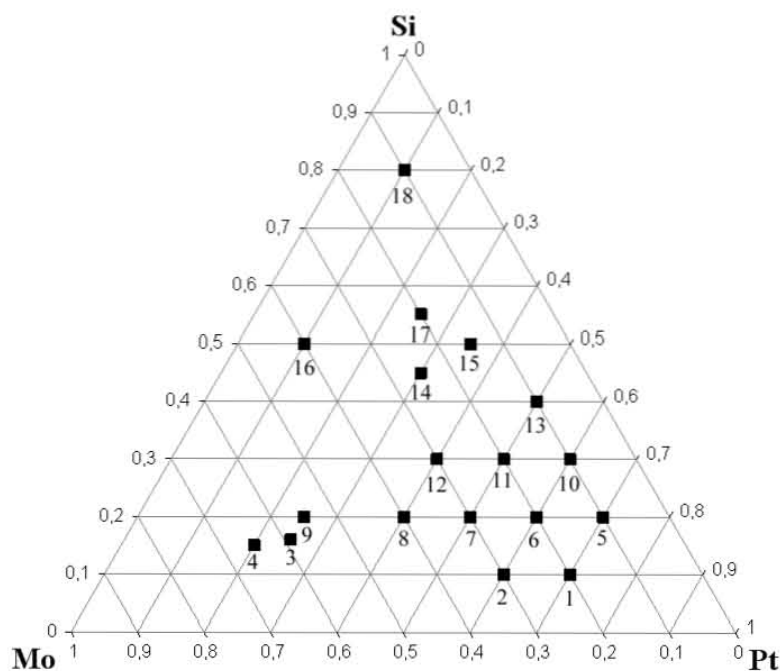
II-2. Caractérisation d'équilibres invariants ternaires

En parallèle à la caractérisation des coupes isothermes ternaires, une série d'alliages (Fig. V-3) synthétisés par fusion inductive et recuits à 700 °C pendant 10 jours a été étudiée par analyses thermiques différentielles (ATD) et analyses thermo-mécaniques (ATM).

Le cycle thermique utilisé pour les analyses ATD-ATM est représenté sur la Figure V-4. Pour les analyses ATD, une deuxième montée en température est programmée afin de vérifier la réversibilité des transformations de phases observées.

Sur la Figure V-5 est présenté un exemple de courbes ATD-ATM obtenues pour l'alliage N° 8. Sur les courbes ATD, on observe la présence de plusieurs effets correspondant à des transitions invariantes. On peut remarquer sur les deux courbes ATD que la réversibilité des transitions est réalisée à l'exception dans certains cas comme ici de celle de basse température (~ 750 °C). Le pic de transformation observé à 1095 °C sur le signal ATD caractérise l'apparition du liquide (solidus) comme l'indique le début de contraction du signal ATM. Dans ce cas, c'est la température donnée par le pic ATD qui est retenue comme caractéristique de l'invariant.

Les résultats des analyses ATD-ATM obtenus pour les 18 alliages étudiés sont présentés dans le paragraphe suivant comparativement aux résultats de la modélisation.



Alliage N°	Compositions nominales (% at.)			N°	Compositions nominales (% at.)		
	Mo	Pt	Si		Mo	Pt	Si
1	20	70	10	10	10	60	30
2	30	60	10	11	20	50	30
3	56	25	16	12	30	40	30
4	65	20	15	13	10	50	40
5	10	70	20	14	25	30	45
6	20	60	20	15	15	35	50
7	30	50	20	16	40	10	50
8	40	40	20	17	20	25	55
9	55	25	20	18	10	10	80

Figure V-3 : Compositions des échantillons étudiés par analyses ATD-ATM.

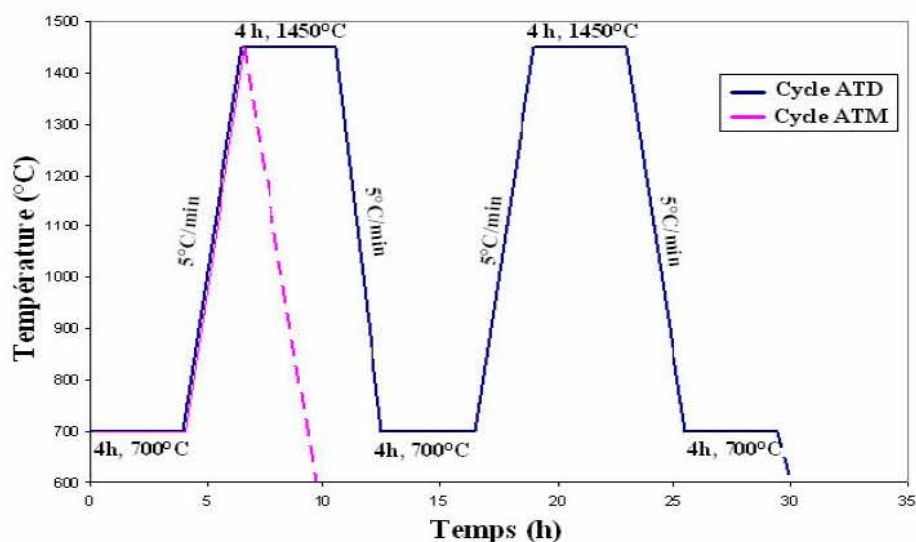


Figure V-4 : Cycles thermiques des analyses ATD-ATM.

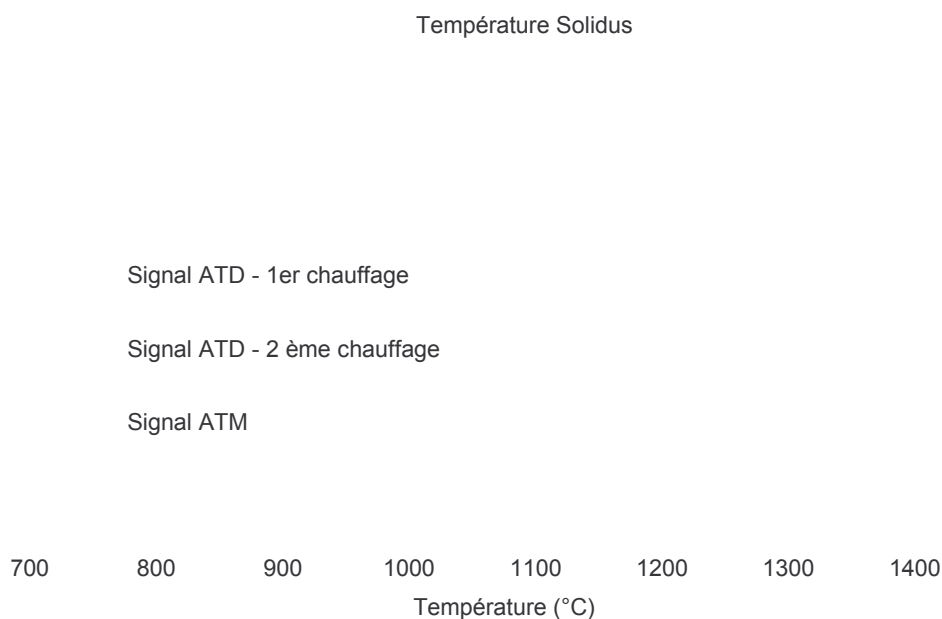


Figure V-5. : Courbes ATD-ATM obtenues pour l'alliage N° 8 ($\text{Mo}_{40}\text{Pt}_{40}\text{Si}_{20}$).

III. Modélisation thermodynamique

L'ensemble des paramètres d'interactions déterminés au cours de l'étude des bordures binaires Pt-Si, Mo-Si et Mo-Pt a été intégré à la banque ternaire. (Annexe générale)

Conformément aux résultats expérimentaux, les composés ternaires X, Y et Z ont été considérés stoechiométriques.

Pour rendre compte de l'extension de certains composés dans le ternaire, il est nécessaire de modifier la description des phases intermédiaires Mo_5Si_3 , $\text{Mo}_3\text{Si-A15}$ et $\text{Mo}_6\text{Pt-}$

A15 qui admettent dans leur structure la présence d'un troisième élément. La phase Mo_5Si_3 s'étend dans le ternaire par la substitution du Si par le Pt. Pour la décrire, nous avons conservé le modèle à 2 sous-réseaux. L'enrichissement en Pt se faisant à peu près à une teneur en Mo constante, le Pt a été introduit sur le sous-réseaux du Si. Les deux phases isomorphes Mo_3Si -A15 et Mo_6Pt -A15 qui forment une solution continue dans le système ternaire, ont été décrites par une phase unique ordonnée A15 à l'aide d'un modèle à 2 sous réseaux en accord avec les 2 descriptions binaires.

En ce qui concerne la phase liquide, elle a été décrite en utilisant un paramètre d'interaction ternaire entre les espèces Mo, Si et Pt_3Si_2 .

Dans le Tableau V-3 sont indiqués les modèles des phases et les paramètres ternaires utilisés pour la description du système Mo-Pt-Si.

Phase	Modèle	Paramètre	Coefficients (J/mol at.)
Liq	$(\text{Mo}, \text{Pt}, \text{Si}, \text{Pt}_3\text{Si}_2)$	${}^0L_{\text{Mo}, \text{Pt}_3\text{Si}_2, \text{Si}}^{\text{Liquide}}$	- 258798
		${}^0L_{\text{Mo}: \text{Pt}, \text{Si}}^{\text{A15}}$	- 13663
A15	$(\text{Mo})_{0,75}(\text{Mo}, \text{Pt}, \text{Si})_{0,25}$	${}^1L_{\text{Mo}: \text{Pt}, \text{Si}}^{\text{A15}}$	42059
		${}^0L_{\text{Mo}: \text{Mo}, \text{Pt}, \text{Si}}^{\text{A15}}$	- 162247
		$\Delta G_{\text{Mo}: \text{Pt}}^{\text{Mo}_5\text{Si}_3}$	304126
Mo_5Si_3	$(\text{Mo}, \text{Si})_{0,625}(\text{Mo}, \text{Pt}, \text{Si})_{0,375}$	${}^0L_{\text{Mo}: \text{Pt}, \text{Si}}^{\text{Mo}_5\text{Si}_3}$	- 477588
		${}^1L_{\text{Mo}: \text{Pt}, \text{Si}}^{\text{Mo}_5\text{Si}_3}$	- 10000 - 20,274 T
X	$(\text{Mo})_{0,167}(\text{Pt})_{0,333}(\text{Si})_{0,500}$	$\Delta G_{\text{Mo}: \text{Pt}: \text{Si}}^{\text{X}}$	- 72761 + 5,872 T
Y	$(\text{Mo})_{0,125}(\text{Pt})_{0,375}(\text{Si})_{0,500}$	$\Delta G_{\text{Mo}: \text{Pt}: \text{Si}}^{\text{Y}}$	- 71906 + 3,760 T
Z	$(\text{Mo})_{0,440}(\text{Pt})_{0,280}(\text{Si})_{0,2800}$	$\Delta G_{\text{Mo}: \text{Pt}: \text{Si}}^{\text{Z}}$	- 51001

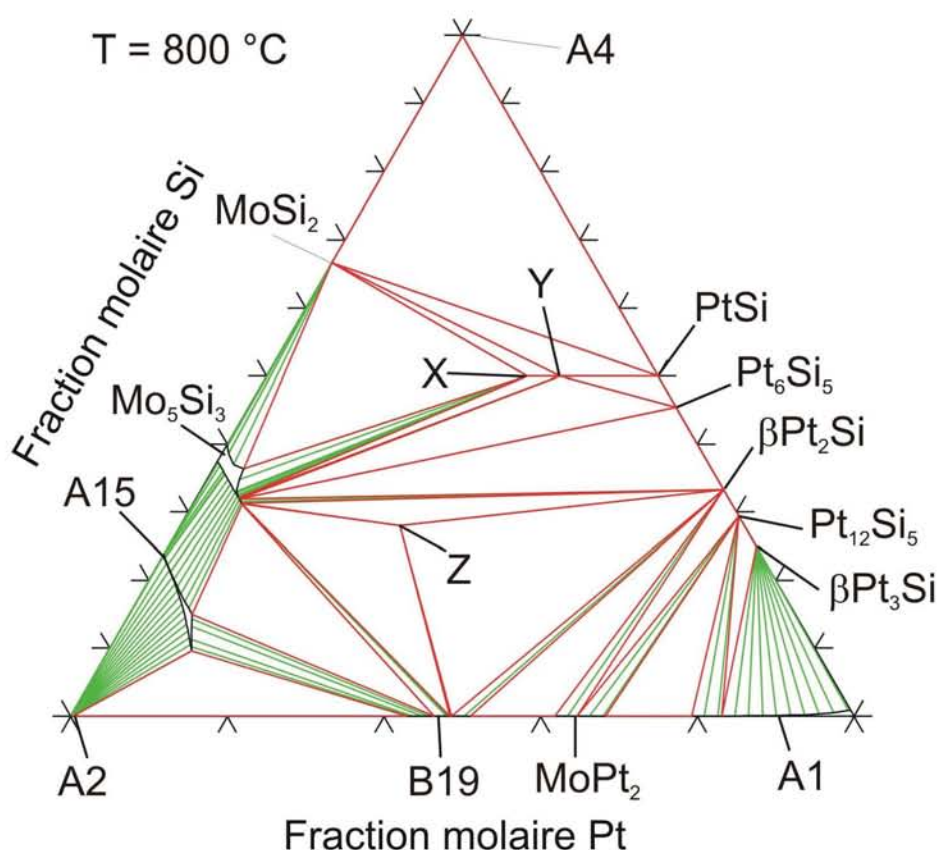
Tableau.V-3. : Paramètres ternaires retenus dans la modélisation.

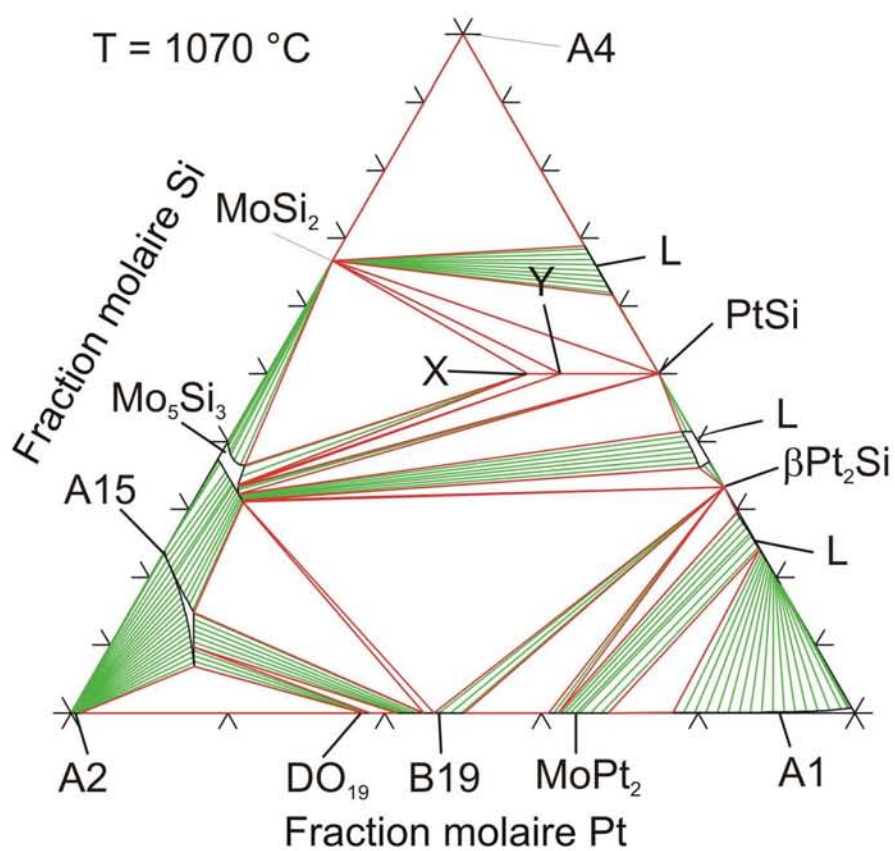
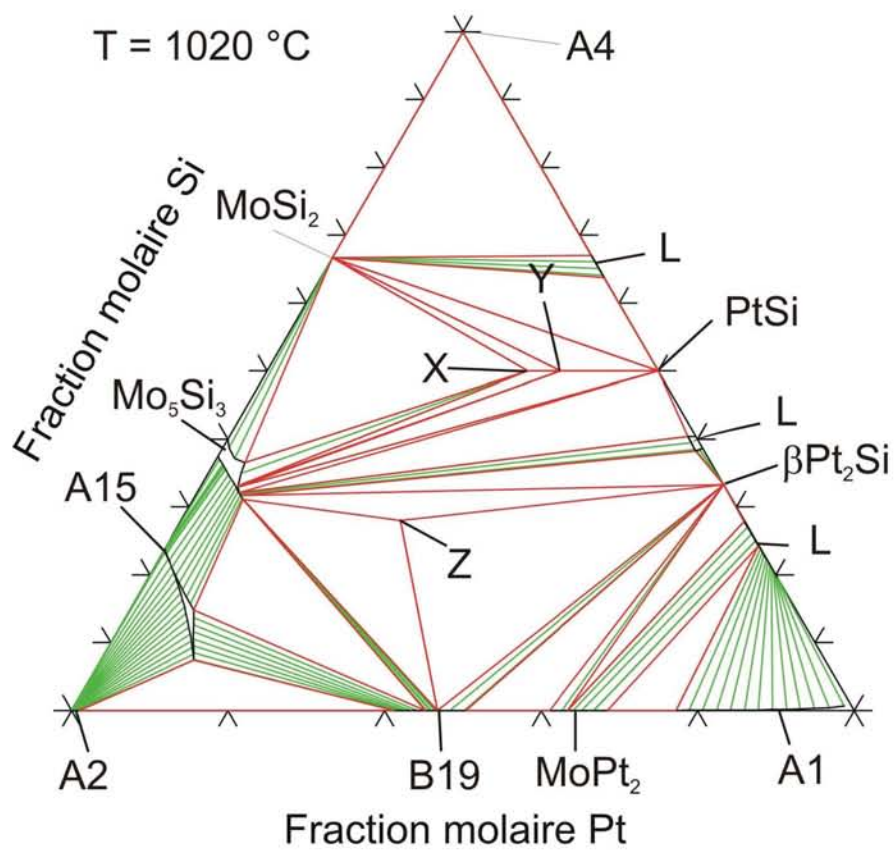
La modélisation a consisté dans un premier temps à introduire les 3 siliciures ternaires et les solubilités des 2 composés Mo_5Si_3 et A15 de sorte à obtenir tous les équilibres isothermes caractérisés (Tab. V-2) dans cette étude. Ensuite, à l'aide de la banque ainsi établie et en tenant compte des informations issues des analyses ATD-ATM, nous avons cherché à obtenir la meilleure cohérence possible entre les invariants observés expérimentalement et ceux calculés.

Les coupes isothermes ternaires calculées à 800 °C, 1020 °C, 1070 °C et 1150 °C en utilisant ces paramètres sont représentées sur les Figures V-6. Elles rendent compte de l'ensemble des domaines d'équilibre entre phases déterminés par DRX et analyses microsondes (Tab. V-2). On peut observer que les solubilités ternaires des phases A15 et Mo_5Si_3 varient peu en fonction de la température :

- l'extension de la phase Mo_5Si_3 est légèrement plus élevée que celle caractérisée par les analyses microsonde, en particulier du côté riche en silicium ;
- Pour la phase A15, seule la limite ternaire caractérisée à 1150°C est respectée. A plus basse température, notre modélisation prédit une stabilité du composé, supérieure aux résultats expérimentaux.

Une meilleure prise en compte de ces extensions ternaires, nécessiterait de reconsidérer la description thermodynamique de la phase Mo_5Si_3 proposée par [00Liu] qui ne tient pas compte du défaut structural. Il serait également nécessaire de considérer des coefficients entropiques aux paramètres d'interactions ternaires de ces deux composés.





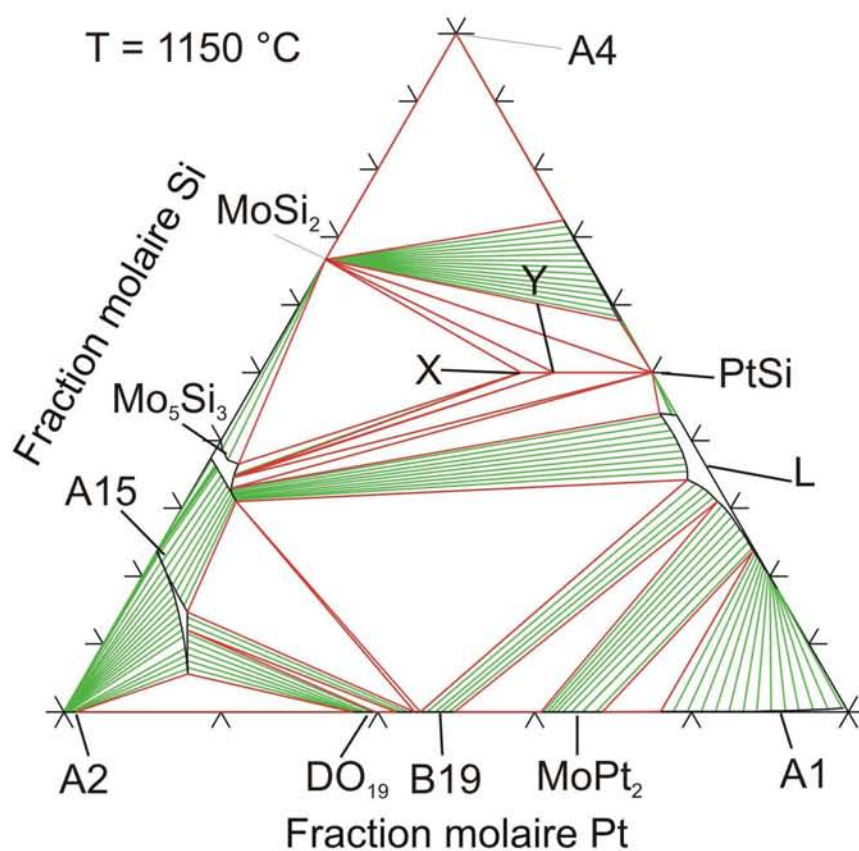
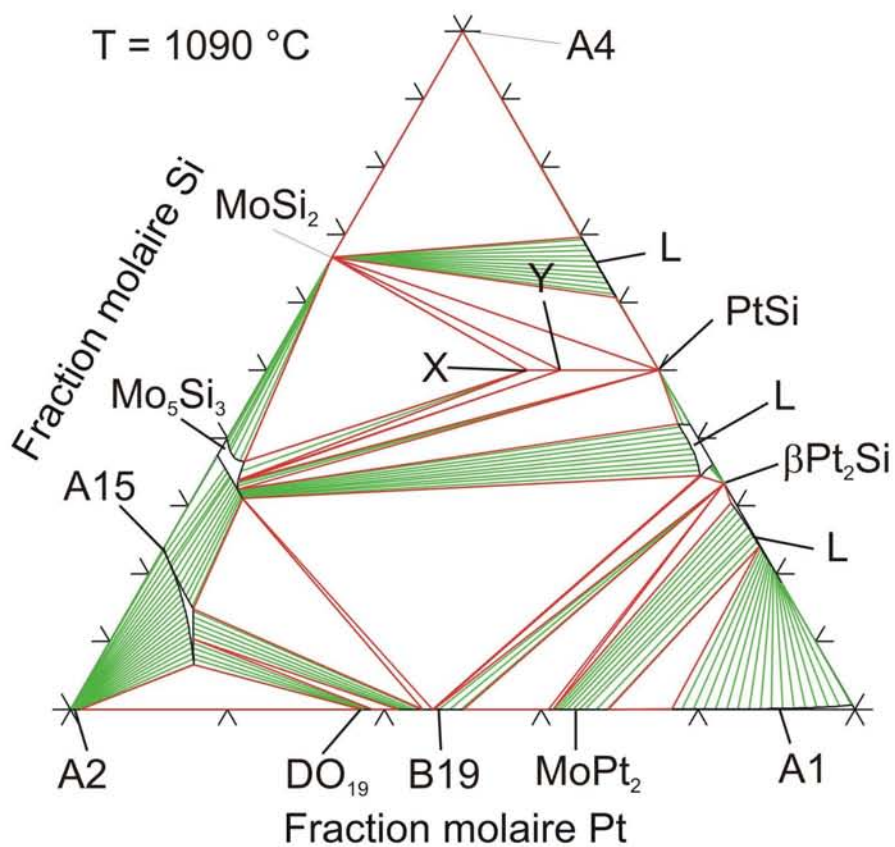


Figure V-6 : Coupes isothermes calculées d'après cette étude.

	Invariants	Phases	Compositions (% at.)			T (°C)		Alliage N°
			Mo	Calc. Pt	Si	Calc.	Exp.	
A	$\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \beta\text{Pt}_2\text{Si} \leftrightarrow \text{B19} + \text{L}$	Mo_5Si_3	62,5	6,4	31,1	1088	1098	7, 8 9, 10 11, 12
		$\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0	66,7	33,3			
		B19	53,8	46,2	0			
		L	2,5	63,9	34,4			
B	$\text{Z} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{B19}$	Z	44	28	28	1050	1054	7, 8 9, 10 11, 12
		$\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0	66,7	33,3			
		Mo_5Si_3	62,5	6,4	31,1			
		B19	53,5	46,5	0			
C	$\text{PtSi} + \text{A4} \leftrightarrow \text{MoSi}_2 + \text{L}$	PtSi	0	50	50	977	972	18
		A4	0	0	100			
		MoSi_2	33,3	0	66,7			
		L	0	34,4	65,6			
D	$\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Y} \leftrightarrow \text{X} + \text{L}$	Mo_5Si_3	59,8	4,0	36,2	1210,6	1210	14 15
		Y	12,5	37,5	50			
		X	16,7	33,3	50			
		L	3,5158	47,3403	49,1439			
E	$\text{L} + \text{B19} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si} + \text{MoPt}_2$	L	0,9	67,8	31,3	1102	1102	2 6
		B19	50	50	0			
		$\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0	66,7	33,3			
		MoPt_2	39,1	60,9	0			
F	$\text{X} \leftrightarrow \text{L} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$	X	16,7	33,3	50	1214,8	1215	14 15 16 17
		L	3,6514	46,8298	49,5188			
		Mo_5Si_3	59,8	4,0	36,2			
		MoSi_2	33,3	0	66,7			
G	$\text{PtSi} + \beta\text{Pt}_2\text{Si} \leftrightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{L}$	PtSi	0	50	50	976	1010	13
		$\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0	66,7	33,3			
		Mo_5Si_3	62,5	5,5	31,2			
		L	0,8	59,7	39,5			
H	$\text{Pt}_6\text{Si}_5 + \text{Mo}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{PtSi} + \beta\text{Pt}_2\text{Si}$	Pt_6Si_5	0	54,54	45,46	975	990	13
		Mo_5Si_3	62,5	5,5	31,2			
		PtSi	0	50	50			
		$\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0	66,7	33,3			
I	$\text{DO}_{19} + \text{L} \leftrightarrow \text{A15} + \text{B19}$	DO_{19}	57,2	42,8	0	1262	1245	3 4 7 8 9
		L	5,3	61,2	33,5			
		A15	7,7	8,5	14,5			
		B19	55,8	44,2	0			
J	$\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{B19} \leftrightarrow \text{A15} + \text{L}$	Mo_5Si_3	62,5	6,5	31,0	1222	1230	3, 4 7, 8 9, 12
		B19	55,5	44,5	0			
		A15	76,9	8,4	14,7			
		L	4,7	61,5	33,8			
K	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si} + \text{Z} + \text{B19} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si}$	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$	0	66,7	33,3	745	757	8 10 11
		Z	44	28	28			
		B19	51,0	49,0	0			
		$\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0	66,7	33,3			

L	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si} + \text{Z} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si}$	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ Z Mo_5Si_3 $\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0 44 62,5 0	66,7 28 6,1 66,7	33,3 28 31,4 33,3	745	770	12
M	$\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{PtSi} \leftrightarrow \text{Y} + \text{L}$	Mo_5Si_3 PtSi Y L	59,8 0 12,5 3,5144	4,0 50 37,5 47,3457	36,2 50 50 49,1399	1210,5	1210	14
N	$\text{Y} + \text{L} \leftrightarrow \text{PtSi} + \text{X}$	Y L PtSi X X	12,5 3,4861 0 16,7 16,7	37,5 47,1197 50 33,3 33,3	50 49,3942 50 50 50	1211,1	1210	17
O	$\text{X} + \text{PtSi} \leftrightarrow \text{MoSi}_2 + \text{L}$	PtSi MoSi_2 L	0 33,3 3,4552	50 0 46,8971	50 66,7 49,6477	1211,5	1225	17
P	$\text{L} + \text{DO}_{19} \leftrightarrow \text{B19} + \text{MoPt}_2$	L DO_{19} B19 MoPt_2	1,7 48,6 50,6 39,4	61,9 51,4 49,4 60,6	30,4 0 0 0	1237	1342	2
Q	$\text{L} + \beta\text{Pt}_2\text{Si} \leftrightarrow \text{Pt}_{12}\text{Si}_5 + \text{MoPt}_2$	L $\beta\text{Pt}_2\text{Si}$ $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ MoPt_2	0,1 0 0 35,7	72,9 66,7 70,6 64,3	27,0 33,3 29,4 0	986	868	5
R	$\text{L} + \text{MoPt}_2 \leftrightarrow \text{A1} + \text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	L MoPt_2 A1 $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$	0 31,6 21,8 0	75,4 68,4 78,1 70,6	24,6 0 0 29,4	923	851	1 5
S	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si} + \text{MoPt}_2 + \text{B19} \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si}$	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ MoPt_2 B19 $\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0 38,0 48,9 0	66,7 62,0 51,1 66,7	33,3 0 33,3	745	768	2 6
T	$\text{DO}_{19} + \text{L} \leftrightarrow \text{A15} + \text{A3}$	DO_{19} L A15 A3	63,5 28,4 78,6 61,9	36,5 48,7 10,6 38,1	0 28,9 10,8 0	1805		
U	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si} + \text{Y} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si}$	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ Y Mo_5Si_3 $\beta\text{Pt}_2\text{Si}$	0 12,5 62,5 0	66,7 37,5 5,6 66,7	33,3 50 31,9 33,3	745		
V	$\text{Y} + \beta\text{Pt}_2\text{Si} \leftrightarrow \text{Pt}_6\text{Si}_5 + \text{Mo}_5\text{Si}_3$	Y $\beta\text{Pt}_2\text{Si}$ Pt_6Si_5 Mo_5Si_3	12,5 0 0 62,5	37,5 66,7 54,54 5,6	50 33,3 45,46 31,9	777		
W	$\text{Y} + \text{Pt}_6\text{Si}_5 \leftrightarrow \text{PtSi} + \text{Mo}_5\text{Si}_3$	Y Pt_6Si_5 PtSi Mo_5Si_3	12,5 0 0 62,5	37,5 54,54 50 5,5	50 45,46 50 32,0	813		
X	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si} + \text{Y} + \text{Pt}_6\text{Si}_5 \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si}$	$\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$	0	66,7	33,3	745		

		Y	12,5	37,5	50	
		Pt ₆ Si ₅	0	54,54	45,46	
		βPt ₂ Si	0	66,7	33,3	
Y	L + A3 ↔ DO ₁₉ + MoPt ₂	L	3,6	68,9	27,5	1475
		A3	47	53	0	
		DO ₁₉	48	52	0	
		MoPt ₂	39,1	60,9	0	
Z	L + A1 ↔ A3 + MoPt ₂	L	5,0	69,8	25,2	1602
		A1	43,0	57,0	0	
		A3	46,1	53,9	0	
		MoPt ₂	38,6	61,4	0	
α	βPt ₃ Si + A1 ↔ L + Pt ₁₂ Si ₅	βPt ₃ Si	0	75	25	902
		A1	19,0	81,0	0	
		L	0	76,0	24,0	
		Pt ₁₂ Si ₅	0	70,6	29,4	
β	αPt ₂ Si + MoPt ₂ + Pt ₁₂ Si ₅ ↔ βPt ₂ Si	αPt ₂ Si	0	66,7	33,3	745
		MoPt ₂	35,2	64,8	0	
		Pt ₁₂ Si ₅	0	70,6	29,4	
		βPt ₂ Si	0	66,7	33,3	
γ	L + A2 ↔ A15 + A3	L	66,5	29,0	4,5	2007
		A2	86,5	13,5	0	
		A15	81,4	13,9	4,7	
		A3	66,3	33,7	0	

Tableau V-4 : Invariants ternaires du système Mo-Pt-Si.

Tous les invariants ternaires issus de la modélisation sont répertoriés dans le Tableau V-4. Après avoir calé la modélisation du système à partir des informations expérimentales obtenues en conditions isothermes, nous avons cherché à assurer la prise en compte des données issues des analyses ATD-ATM.

Parmi le nombre important d'effets thermiques observables sur les courbes expérimentales des 18 alliages étudiés (Fig. V-7 à 24-A), nous n'avons retenus que ceux liés à des réactions invariantes identifiées sans ambiguïté grâce aux informations isothermes. Il s'agit des réactions A à F dans le Tableau V-4. Leurs températures expérimentales ont permis d'optimiser les paramètres des trois siliciures X, Y et Z ainsi que le terme d'interaction ternaire du liquide. On notera qu'en ce qui concerne l'invariant E, le terme ternaire du liquide n'a aucun effet sur sa température calculée qui est très proche de celle relevée expérimentalement. Cela indique une bonne cohérence de la description des phases binaires de cette réaction.

A partir de la banque ainsi constituée, il a été possible de calculer pour chacun des 18 alliages étudiés par ATD-ATM l'évolution des phases avec la température. Leur comparaison avec les courbes expérimentales est proposée Figure V-7 à 24. Cela nous a permis d'identifier

les réactions invariantes G à S (Tab. V-4) dont les températures expérimentales n'ont pas été pour l'instant considérées dans notre optimisation. Plusieurs remarques peuvent être faites à propos de ces équilibres :

- Pour la réaction M qui correspond à la disparition de PtSi , une condition a été imposée pour que sa température soit inférieure à celles correspondant aux disparitions des composés X et Y données par les réactions F et D respectivement.

- En ce qui concerne les températures expérimentales de ces trois réactions M, F et D, elles sont difficiles à déterminer étant donné qu'elles sont très proches.

- Les réactions K, L et S correspondent à des invariants engendrés par la transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ du composé Pt_2Si . Les températures expérimentales observées sont légèrement supérieures à celle imposées par la description du binaire Pt-Si. Il serait intéressant de vérifier cette température par une ATD réalisée sur ce composé binaire.

- on observe un écart important du calcul avec l'expérience pour les réactions R et Q qui mettent toutes les deux en jeu le composé $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$. Cela est probablement lié à une mauvaise description de la stabilité de cette phase dont même la température de disparition dans le binaire Pt-Si est incertaine (Voir chapitre II).

- Les deux invariants G et H sont fixés par les descriptions des bordures binaires Mo-Si et Pt-Si. L'accord entre calcul et expérience est satisfaisant pour H et moins pour G. On notera que pour ces deux réactions, l'identification donnée ici n'est qu'une suggestion et qu'il se peut qu'en réalité, la situation soit inversée par rapport au résultat proposé.

Dans le dernier bloc (T à γ) du Tableau V-4 figurent les invariants qui n'ont pas été reliés à des effets thermiques observés expérimentalement pour différentes raisons :

- Pour les réactions T, X, Y, Z, α , β et γ , elles ne correspondent pas aux domaines de compositions et/ou températures couverts expérimentalement par les 18 alliages étudiés.

- Pour l'invariant W, il est imposé par les équilibres isothermes A-1 et D-2 mais n'est pas observable sur l'alliage N° 14 (Fig. V-20-A) peut être du fait d'un effet thermique trop faible par rapport à la sensibilité expérimentale de l'ATD.

- Les réactions U et V sont prévues par le calcul (Fig. V-19-B) probablement du fait d'une stabilité du composé Pt_6Si_5 trop faible vis-à-vis de Y. Nous pensons que ces deux invariants n'existent pas et que l'effet thermique observé à $\sim 750^\circ\text{C}$ sur l'alliage N° 13 (Fig. V-19-A) correspond à l'invariant suivant : $\alpha\text{Pt}_2\text{Si} + \text{Pt}_6\text{Si}_5 + \text{Mo}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \beta\text{Pt}_2\text{Si}$

Alliage N° 1 → Mo₂₀Pt₇₀Si₁₀

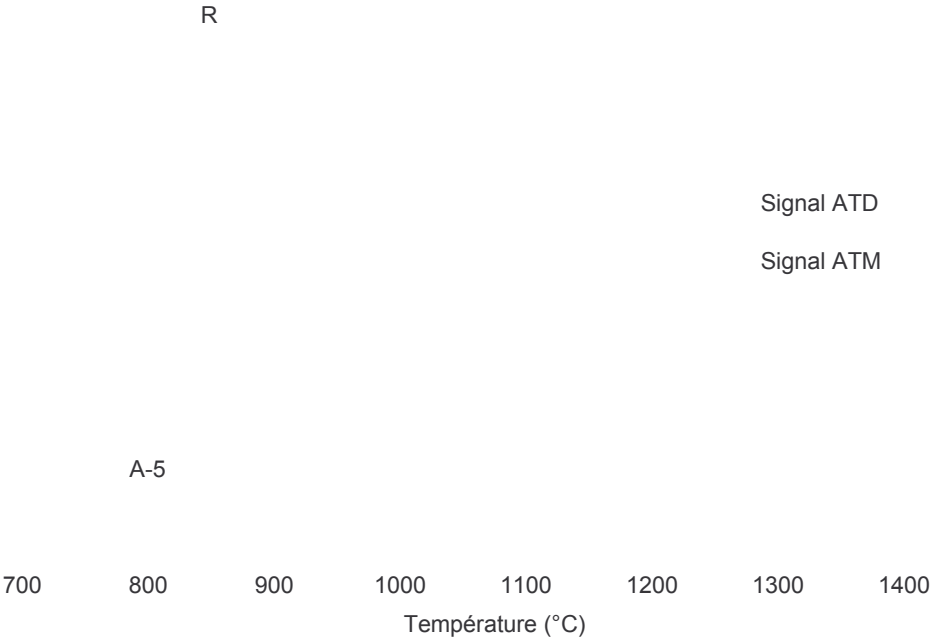


Figure V-7-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 1.

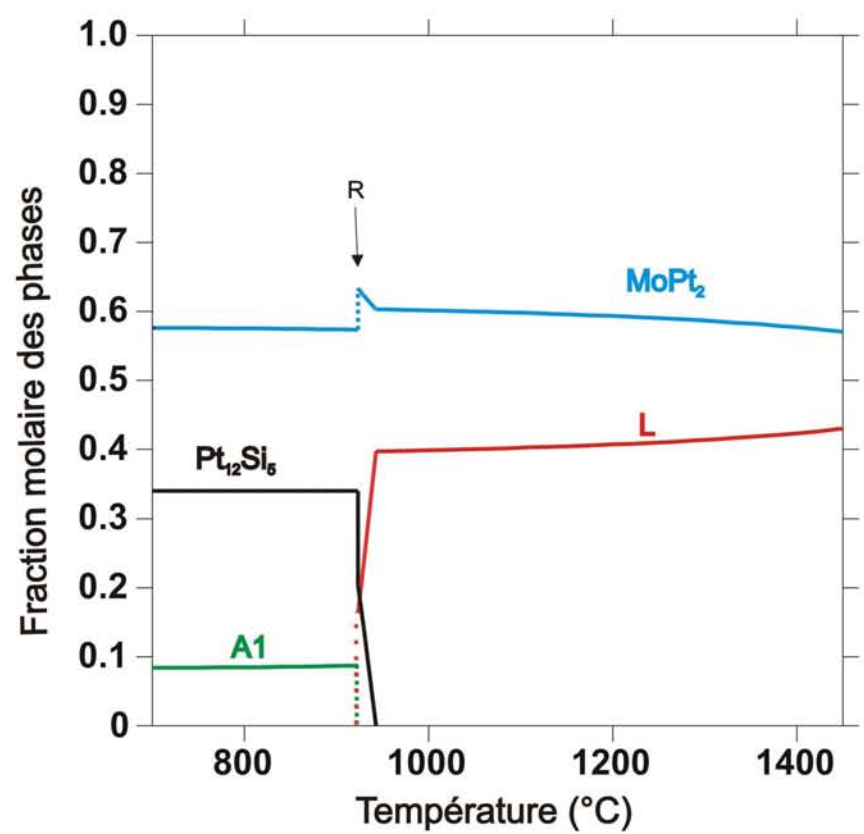


Figure V-7-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 1.

Alliage N° 2 → Mo₃₀Pt₆₀Si₁₀

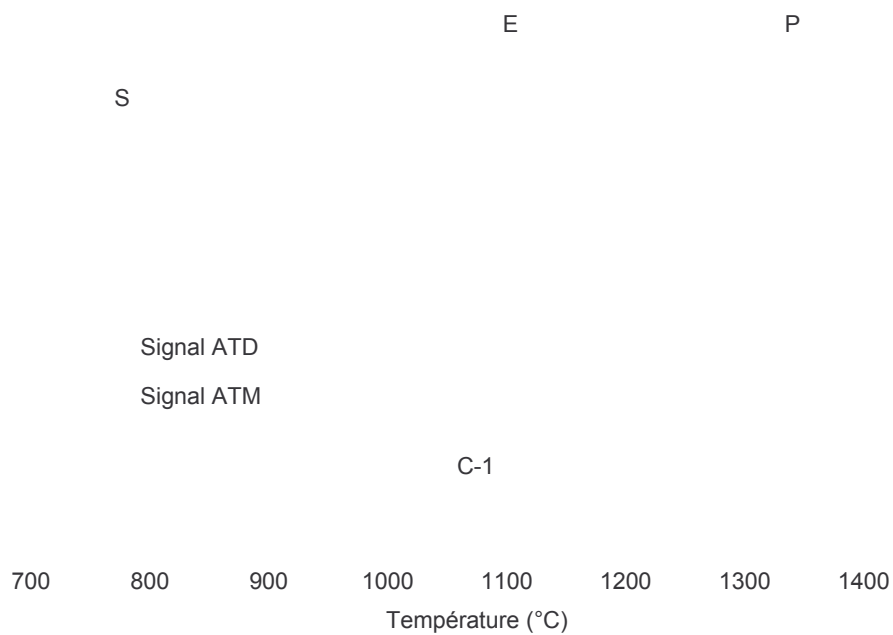


Figure V-8-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 2.

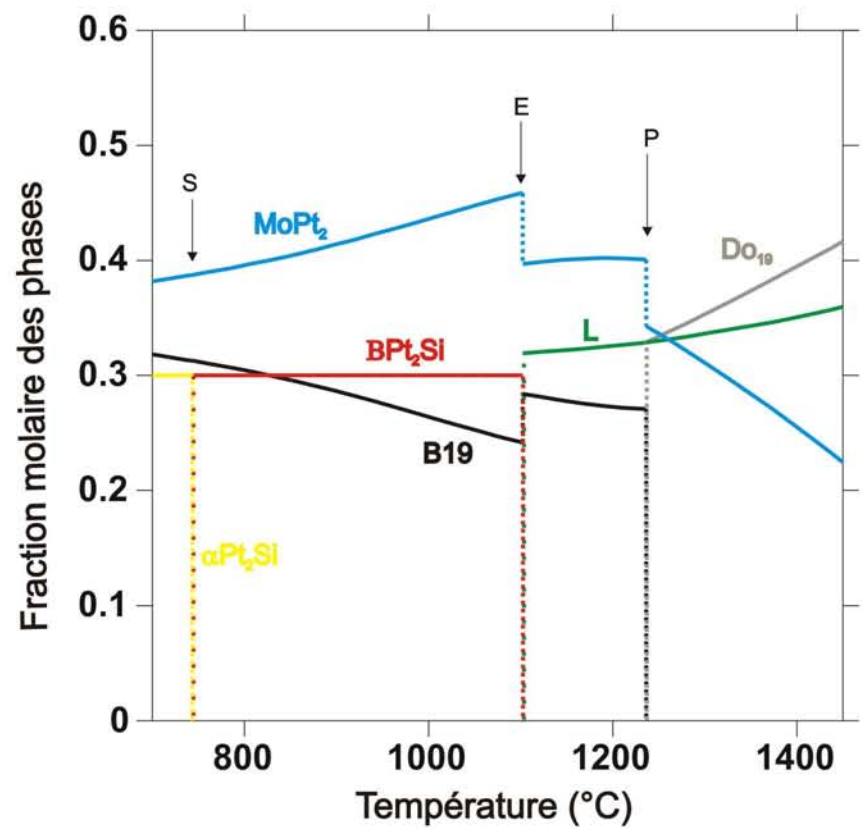


Figure V-8-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 2.

Alliage N° 3 → Mo₅₆Pt₂₅Si₁₆

J I

Signal ATD
Signal ATM

B-6 E-3



Figure V-9-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 3.

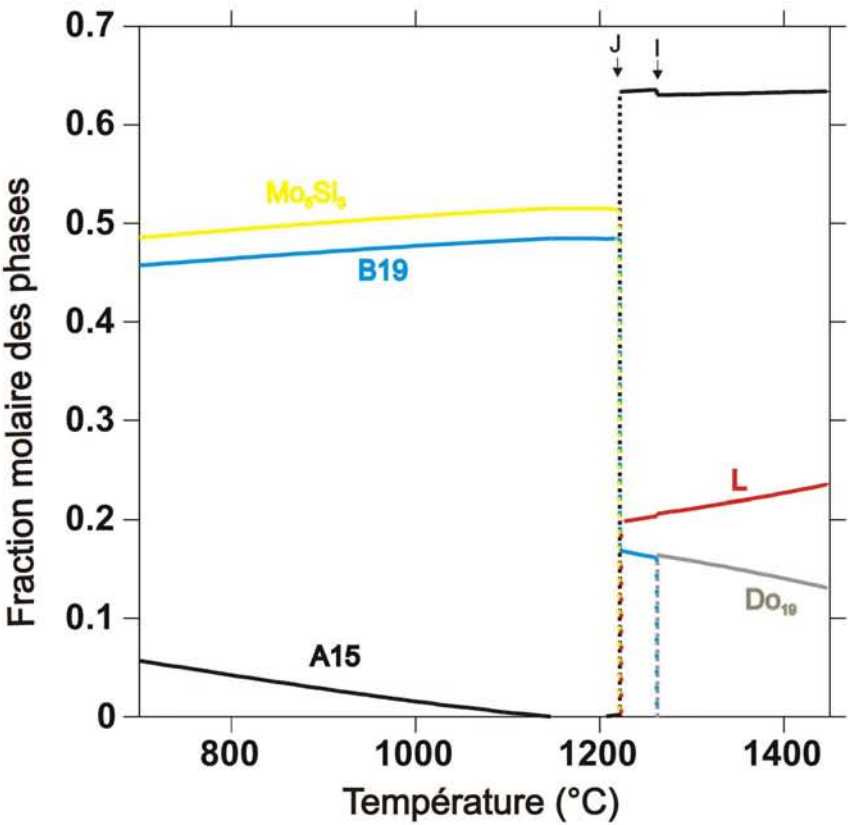


Figure V-9-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 3.

Alliage N° 4 → Mo₆₅Pt₂₀Si₁₅

J I

Signal ATD
Signal ATM

B-6 E-3

700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400
Température (°C)

Figure V-10-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 4.

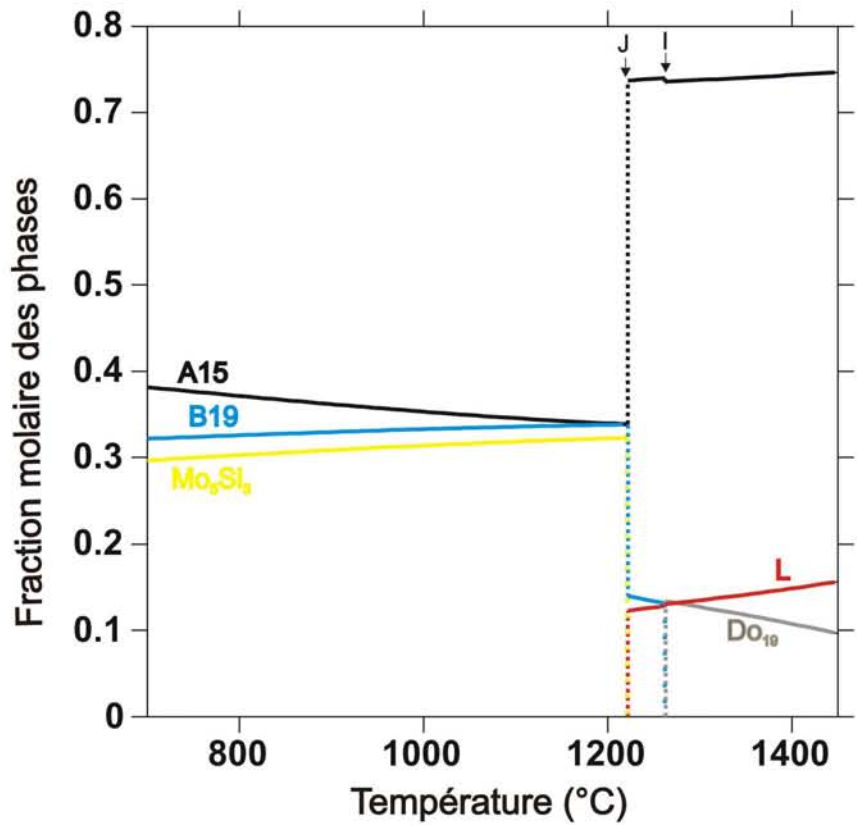


Figure V-10-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 4.

Alliage N° 5 → Mo₁₀Pt₇₀Si₂₀

R Q

Signal ATD

Signal ATM

A-5

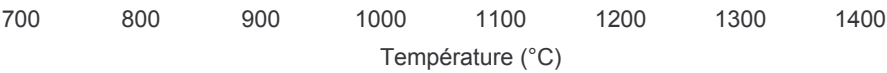


Figure V-11-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 5.

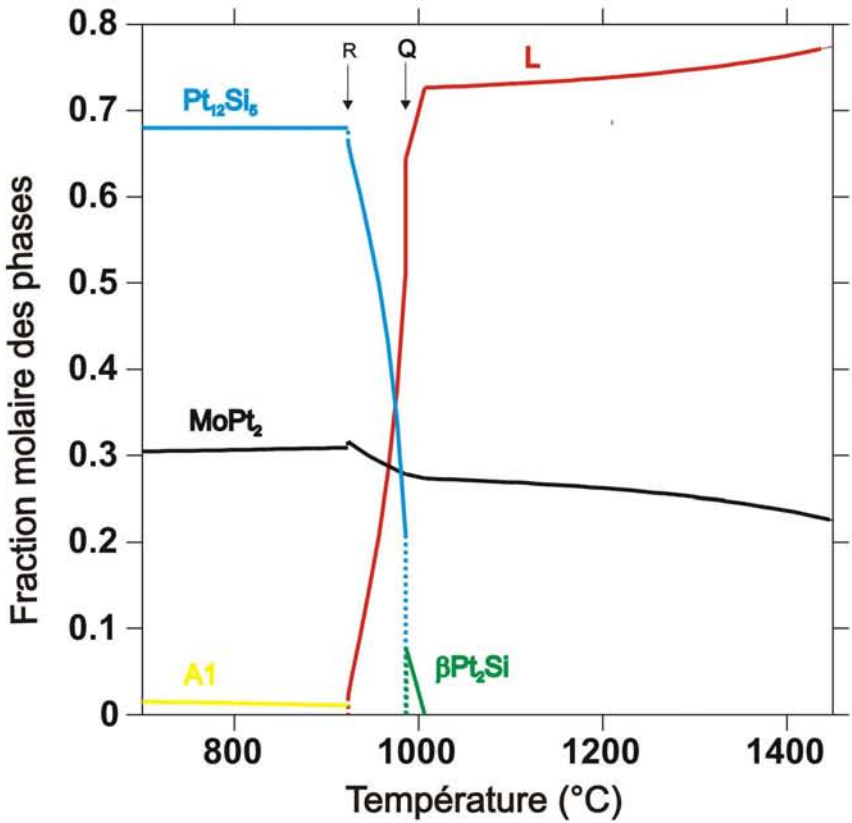


Figure V-11-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 5.

Alliage N° 6 → Mo₂₀Pt₆₀Si₂₀

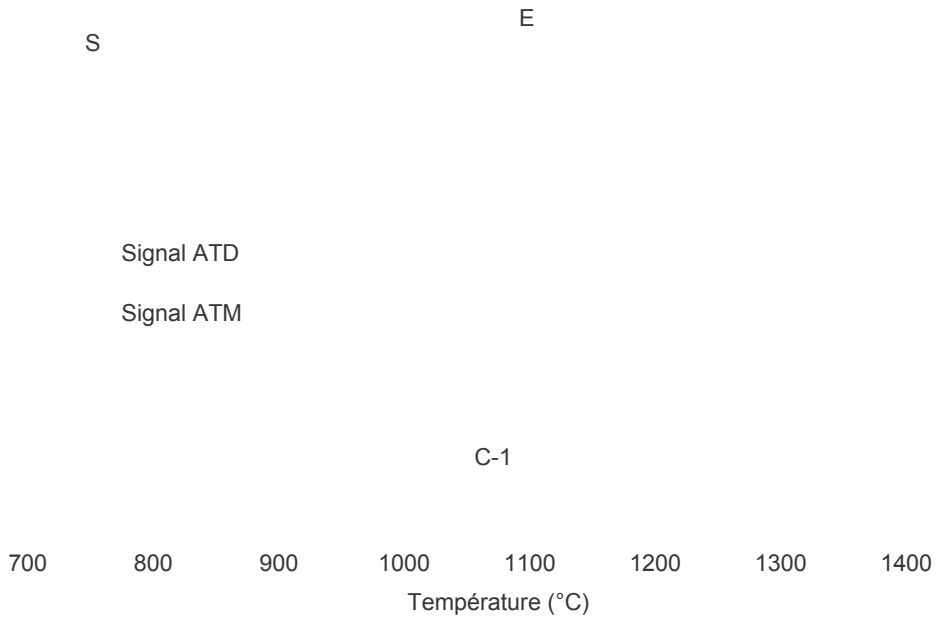


Figure V-12-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 6.

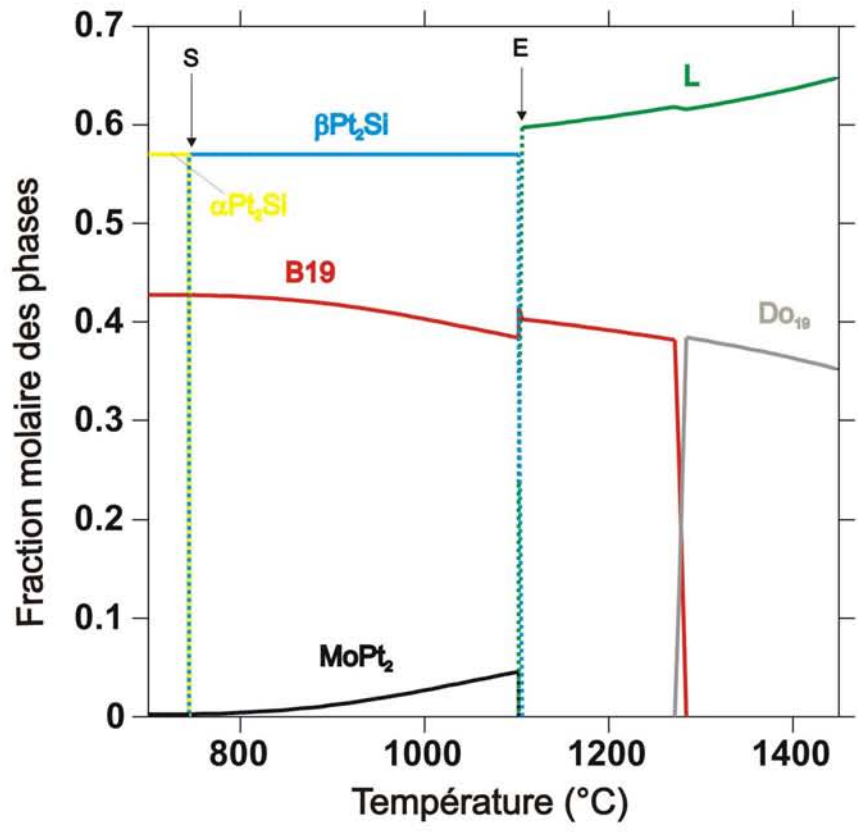


Figure V-12-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 6.

Alliage N° 7 → Mo₃₀Pt₅₀Si₂₀

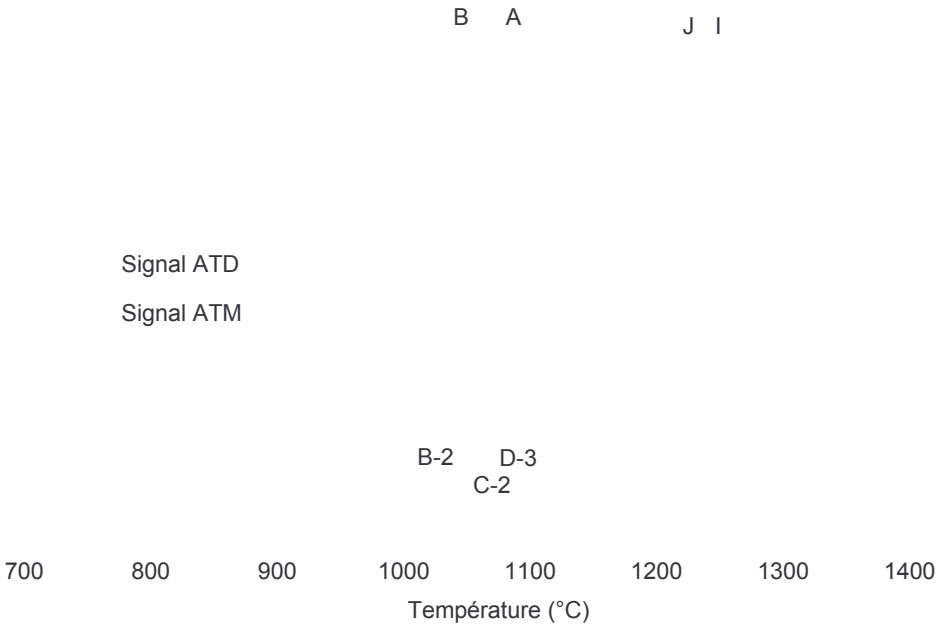


Figure V-13-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 7.

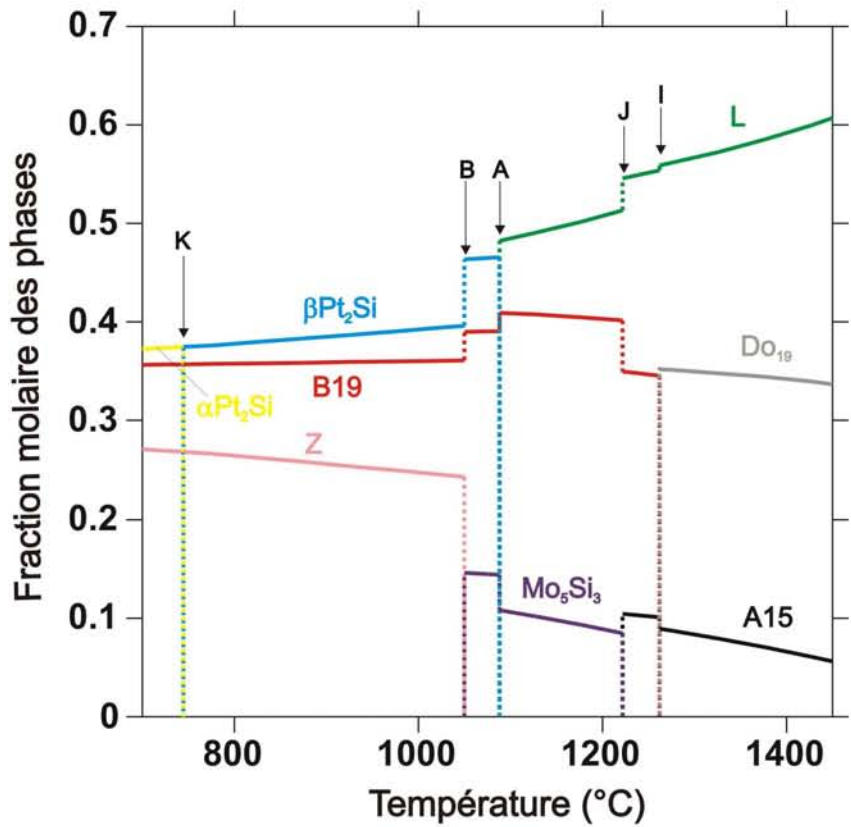


Figure V-13-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 7.

K B A ?
J I

Signal ATM

B-2 C-2
 D-3

Figure V-14-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 8.



Alliage N° 9 → Mo₅₅Pt₂₅Si₂₀

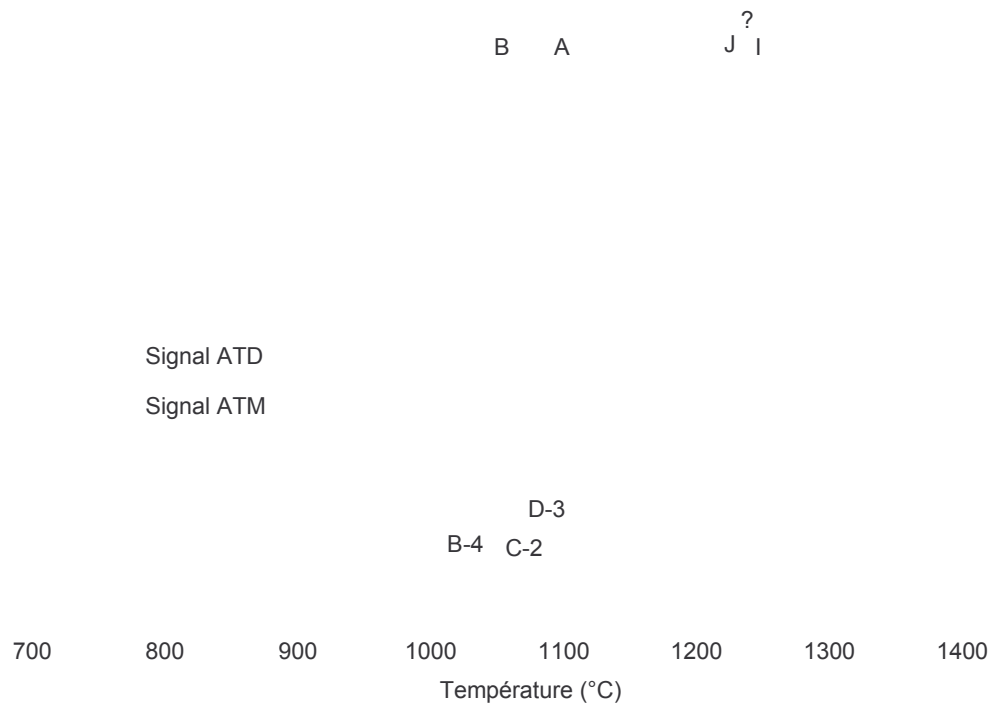


Figure V-15-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 9.

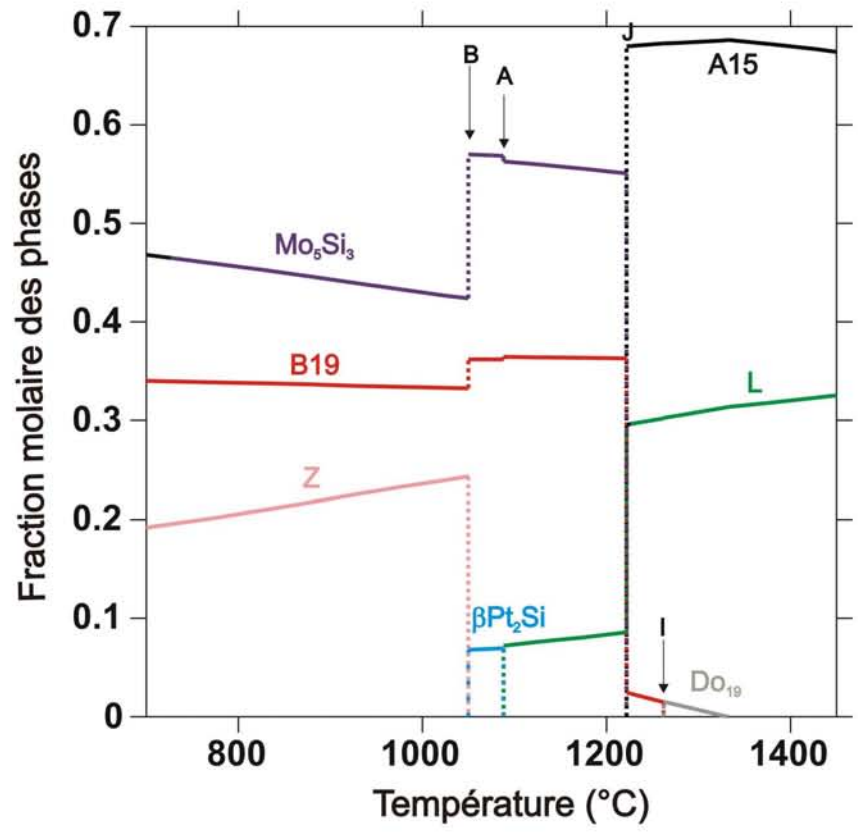


Figure V-15-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 9.

Alliage N° 10 → $\text{Mo}_{10}\text{Pt}_{60}\text{Si}_{30}$

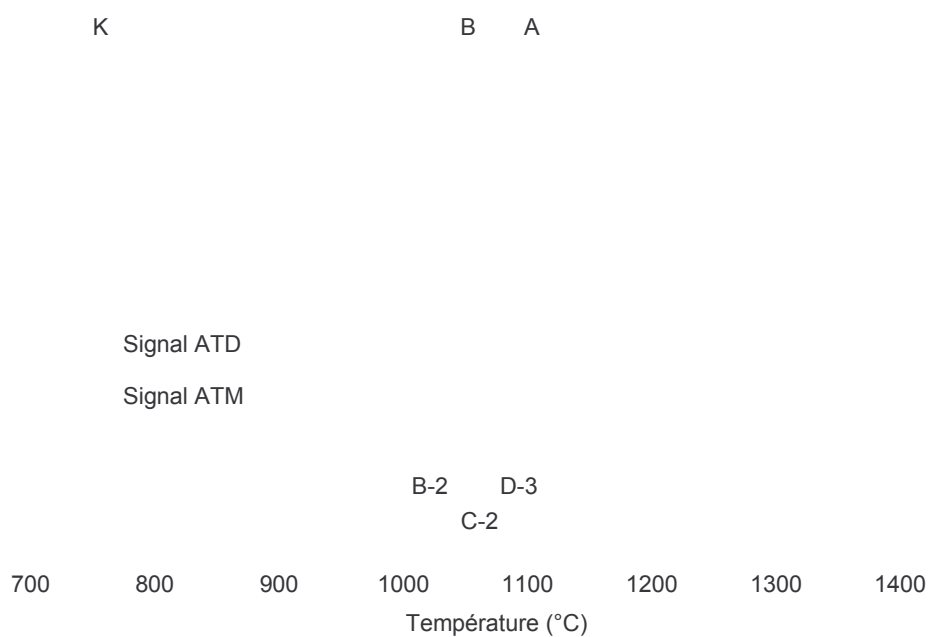


Figure V-16-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 10.

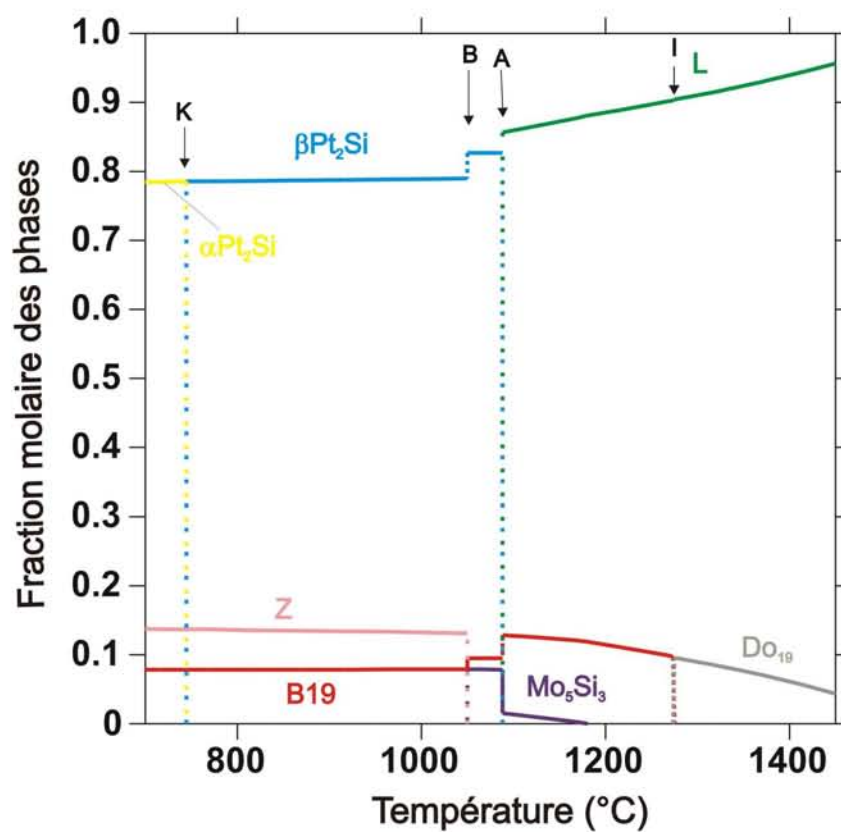


Figure V-16-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 10.

B A

Signal ATM

B-2 D-3
C-2

700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400

Température (°C)

Figure V-17-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 11.

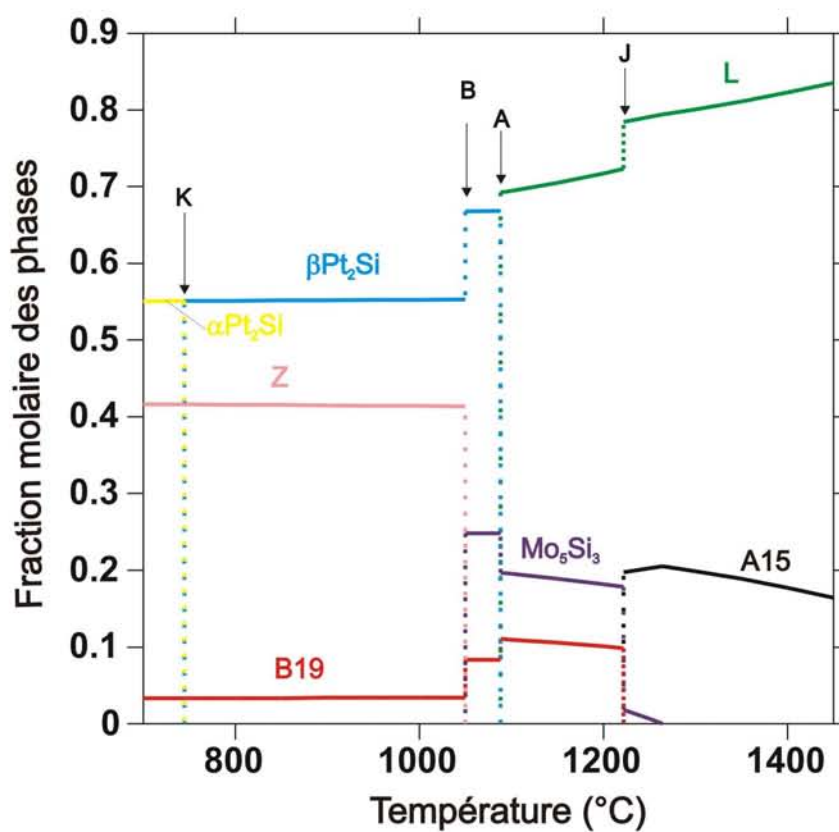


Figure V-17-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 11.

L B A J

Signal ATM

B-3 D-3
C-2

700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400

Température (°C)

Figure V-18-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 12.

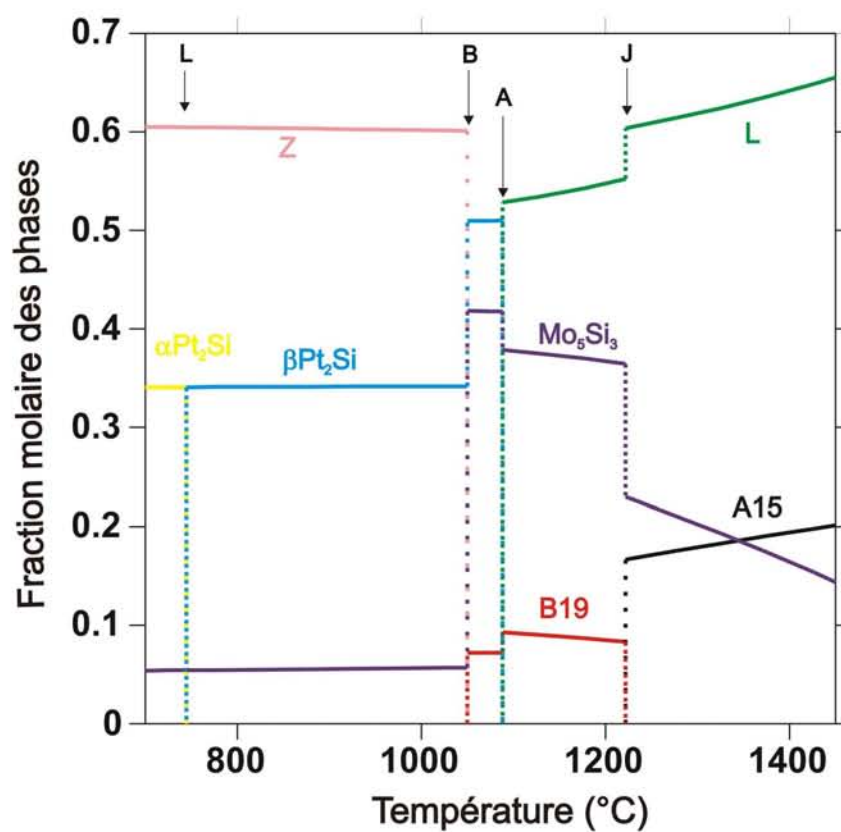


Figure V-18-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 12.

Alliage N° 13 → Mo₁₀Pt₅₀Si₄₀

?

H G

Signal ATD

Signal ATM

A-3

700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400
Température (°C)

Figure V-19-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 13.

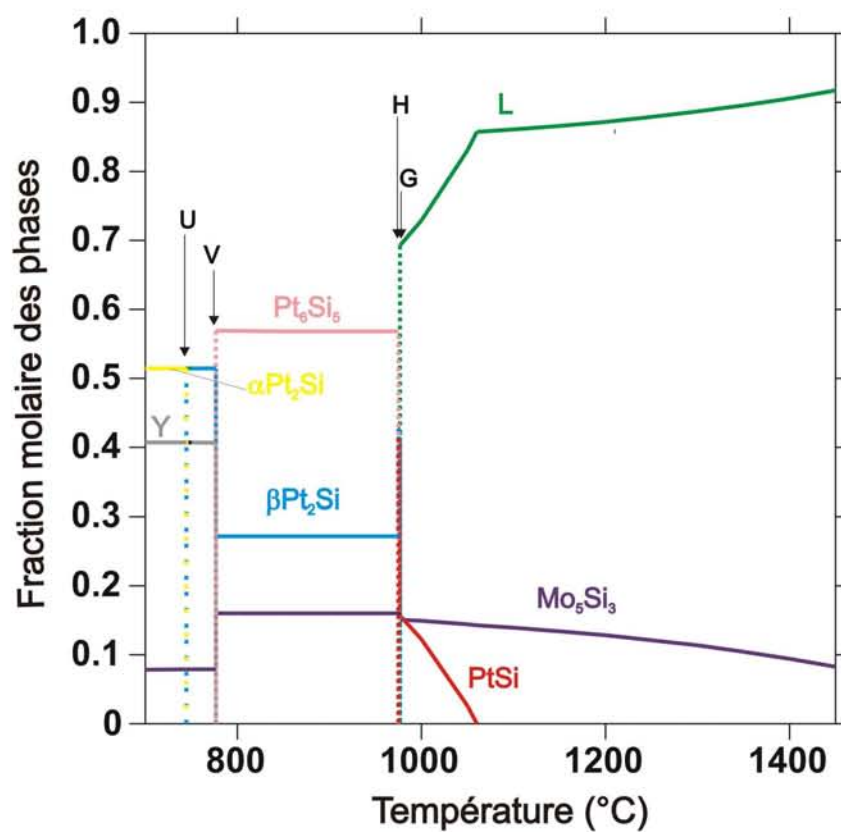


Figure V-19-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 13.

Alliage N° 14 → $\text{Mo}_{25}\text{Pt}_{30}\text{Si}_{45}$

MD F

Signal ATD

Signal ATM

A-1

D-2

700

800

900

1000

1100

1200

1300

Température (°C)

Figure V-20-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 14.

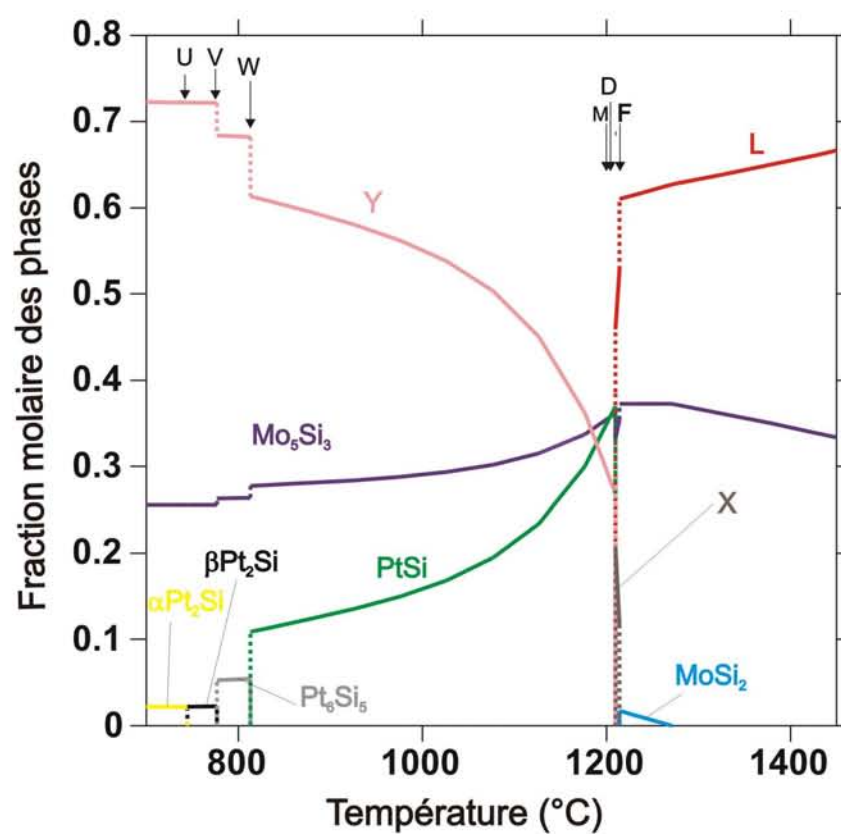


Figure V-20-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 14.

Alliage N° 15 → $\text{Mo}_{15}\text{Pt}_{35}\text{Si}_{50}$

D F

Signal ATD

Signal ATM

E-5

700 800 900 1000 1100 1200 1300
Température (°C)

Figure V-21-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 15.

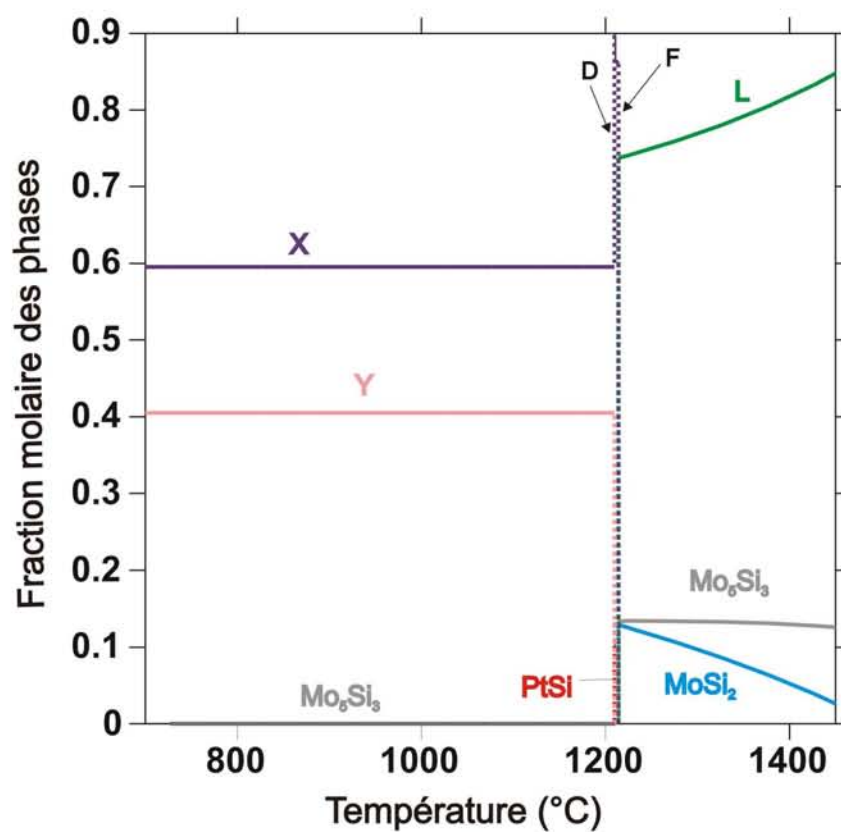


Figure V-21-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 15.

Alliage N° 16 → Mo₄₀Pt₁₀Si₅₀

F

Signal ATD

Signal ATM

A-8

B-1

E-4

700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400
Température (°C)

Figure V-22-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 16.

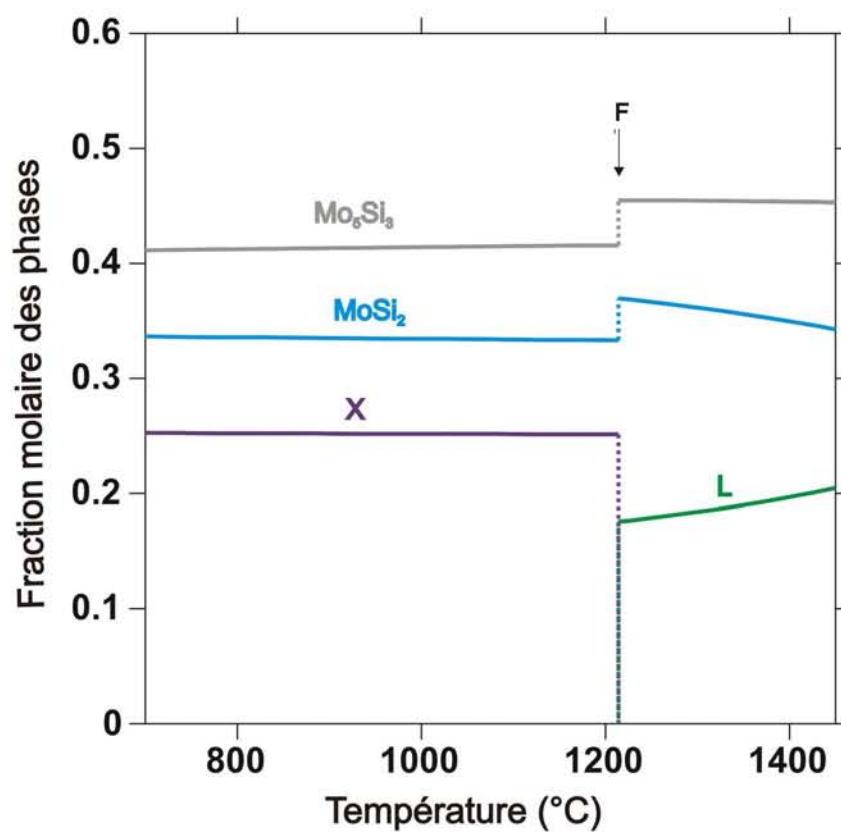


Figure V-22-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 16.

Alliage N° 17 → $\text{Mo}_{20}\text{Pt}_{25}\text{Si}_{55}$

NO F

Signal ATD

Signal ATM

D-1

700 800 900 1000 1100 1200 1300
Température (°C)

Figure V-23-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 17.

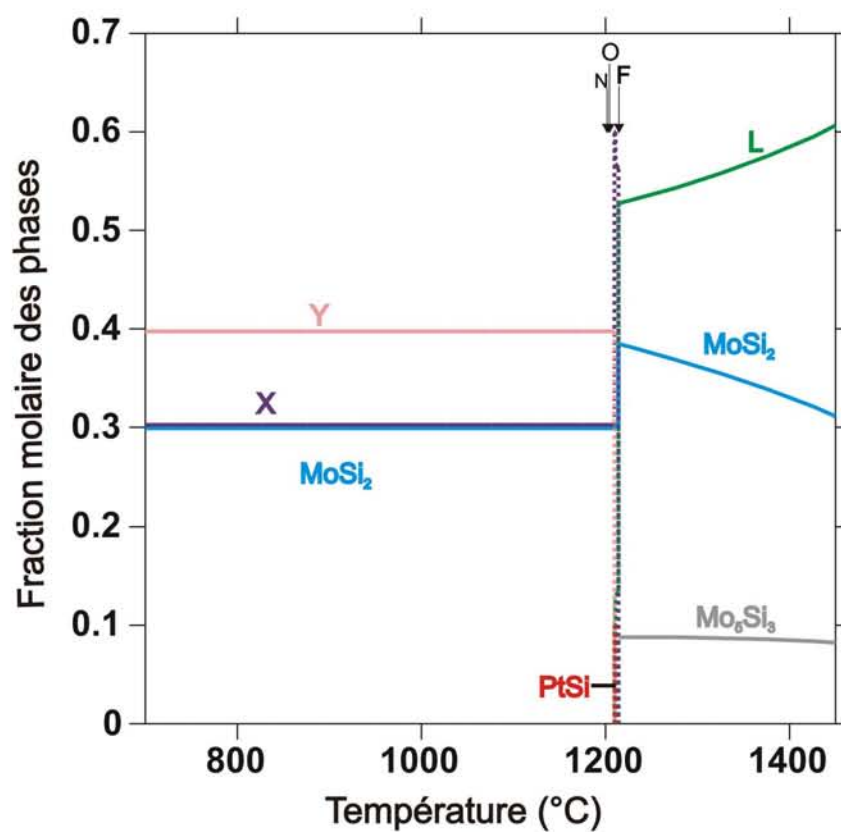


Figure V-23-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 17.

Alliage N° 18 → Mo₁₀Pt₁₀Si₈₀

C

Signal ATD

A-7



Figure V-24-A : Courbes expérimentales ATD-ATM de l'alliage N° 18.

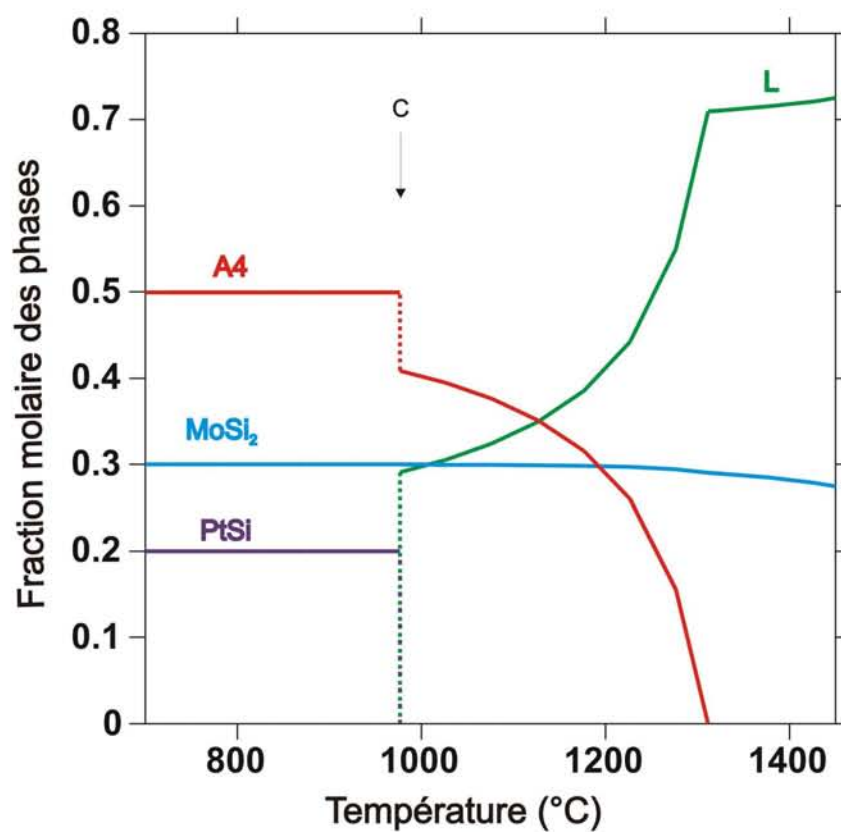


Figure V-24-B : Domaines de phases calculés pour l'alliage N° 18.

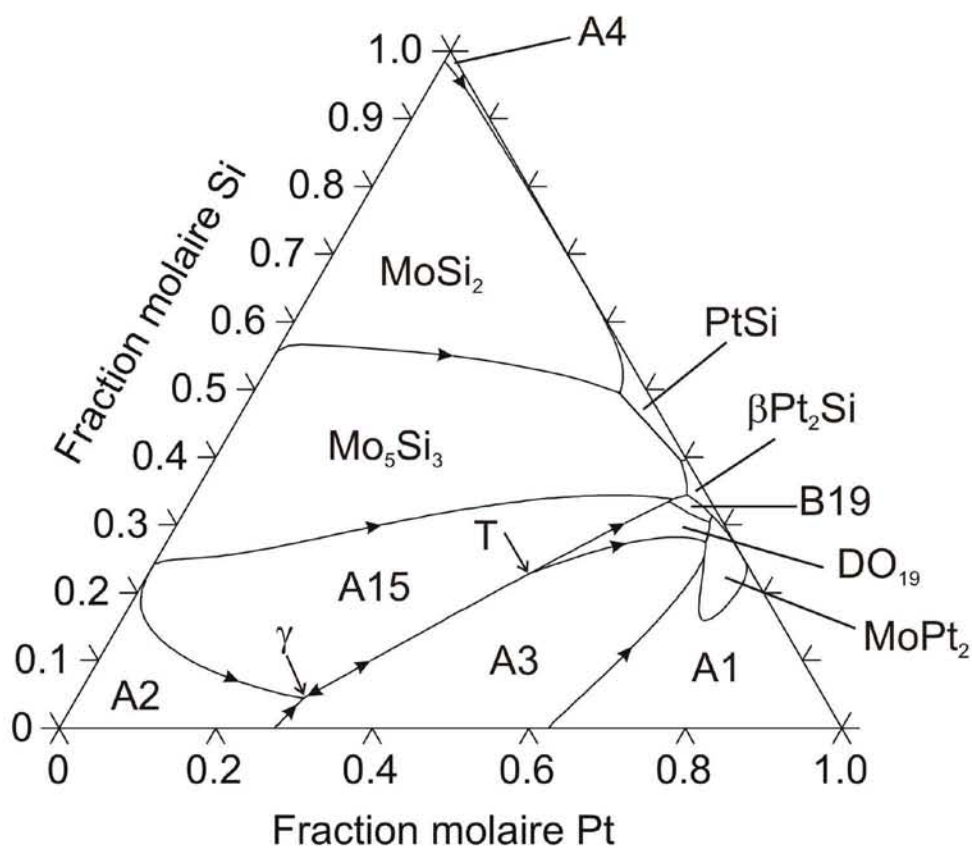


Figure V-25 : Projection de la nappe liquidus.

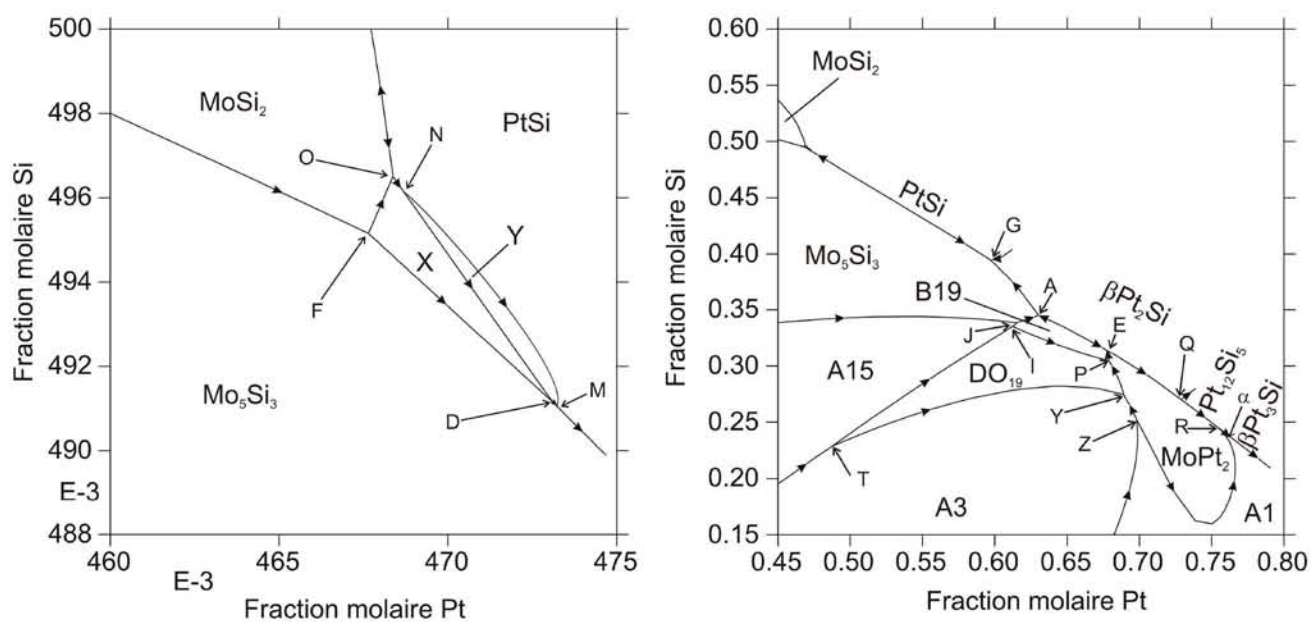


Figure V-26 : Zooms de la nappe liquidus.

La nappe de cristallisation primaire obtenue par la présente modélisation est tracée Figures V-25 et 26. On notera que tous les équilibres invariants ternaires de la nappe liquidus sont de type péritectique à l'exception des réactions γ , G et J qui sont eutectiques.

Cette représentation permet de cibler les compositions d'alliages à étudier par solidification rapide afin de vérifier les positions des lignes monovariantes d'équilibre avec le liquide. On peut également vérifier l'existence des eutectiques par observation des microstructures obtenues sur des alliages correspondant à ces compositions. Ce type d'information peut être utile dans ce système pour lequel les températures de liquidus sont hors de portée des ATD classiques (~ 1500 °C) dans quasiment tout le domaine de composition comme le montre la coupe isotherme (Fig V-27) à cette température.

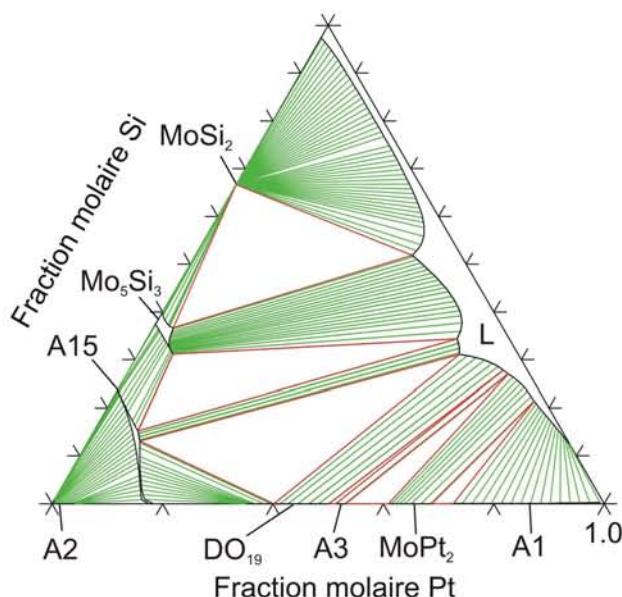


Figure V-27 : Section isotherme calculée à 1500 °C.

Les coupes isoplèthes équi-molaires calculées sont données à l'annexe (Fig. A-V-2 à 5) de ce chapitre afin de faciliter au lecteur la lecture du système.

Conclusion

L'étude des équilibres entre phases réalisée sur les sections isothermes entre 800 et 1150 °C couplée avec les analyses ATD-ATM de plusieurs alliages entre 700 et 1450 °C a permis d'établir une première modélisation cohérente du système Mo-Pt-Si. Elle permet d'ores et déjà de cibler des expériences à réaliser ultérieurement dans le but de la valider et la corriger si nécessaire. Ce travail complémentaire devra s'attacher principalement à

caractériser les domaines d'équilibres avec le liquide qui ont peu été étudiés dans cette étude qui constitue une première étape à la description du système.

Références bibliographiques

- [00Liu] Y. Liu, G. Shao, P. Tsakiropoulos, *Intermetallics*, 8, 2000, 953-962.
- [03Lit] A. Littner, Thèse UHP Nancy I, 2003
- [07Far] S.A. Farzadfar, rap. de stage M1 « Sciences des Matériaux »-Univ. Paris-Sud 11
- [08Jou] J. M. Joubert, Communication personnelle, 2008.

Annexe chapitre V

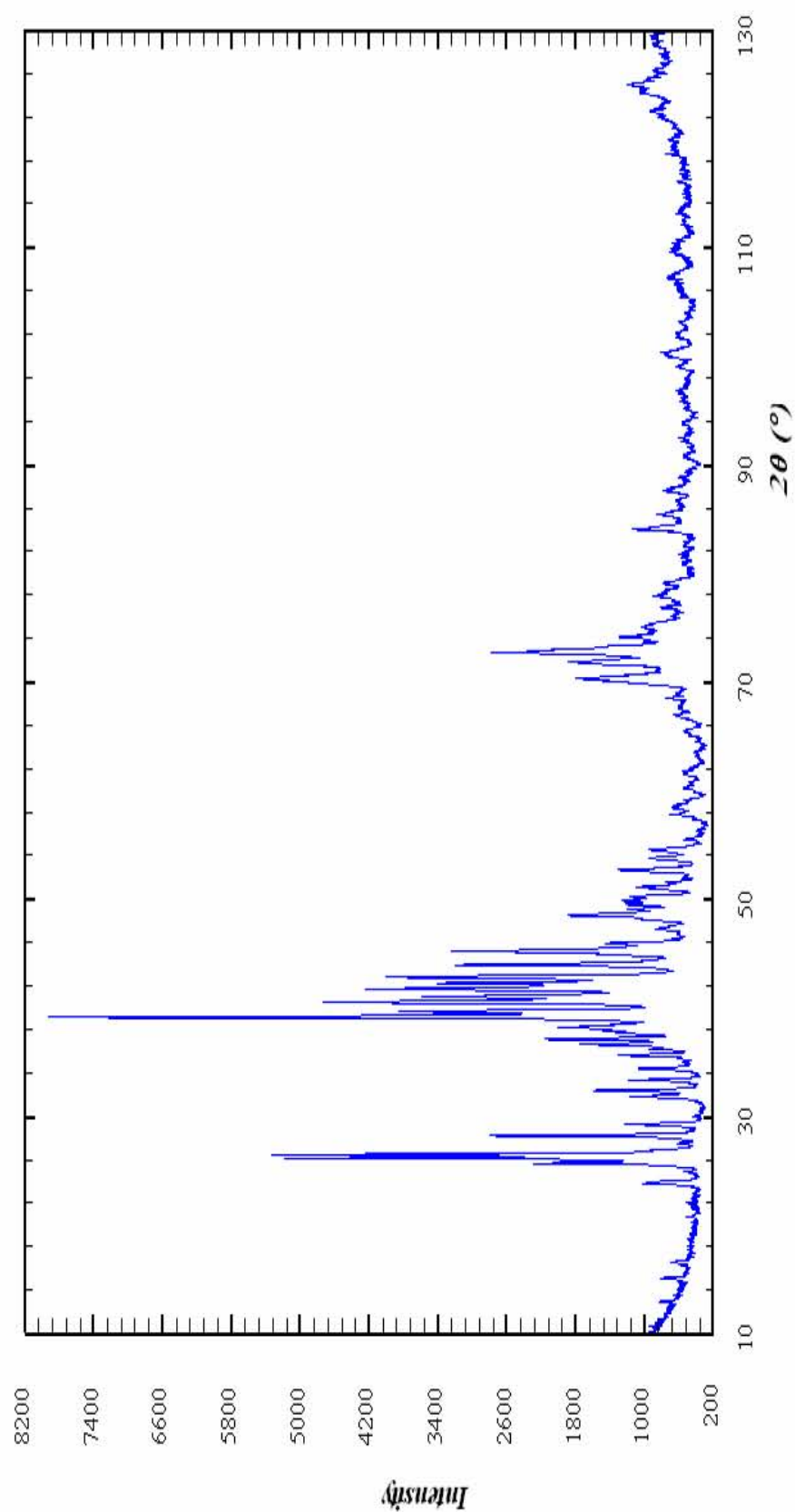


Figure A-V-1 : Cliché DRX du composé Z [08Jou].

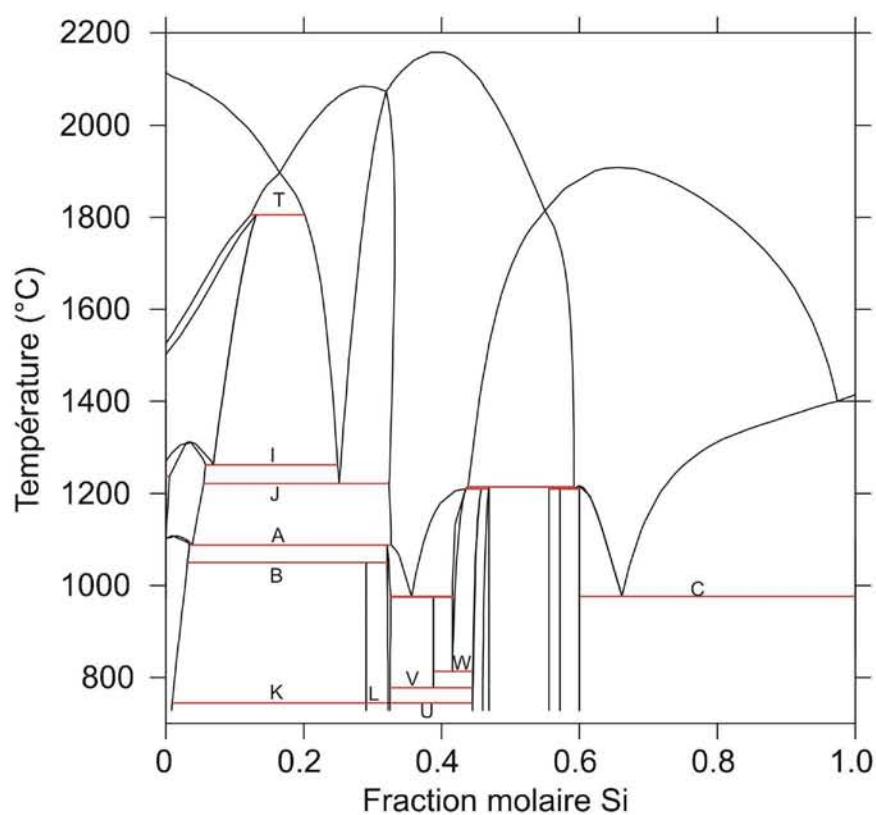
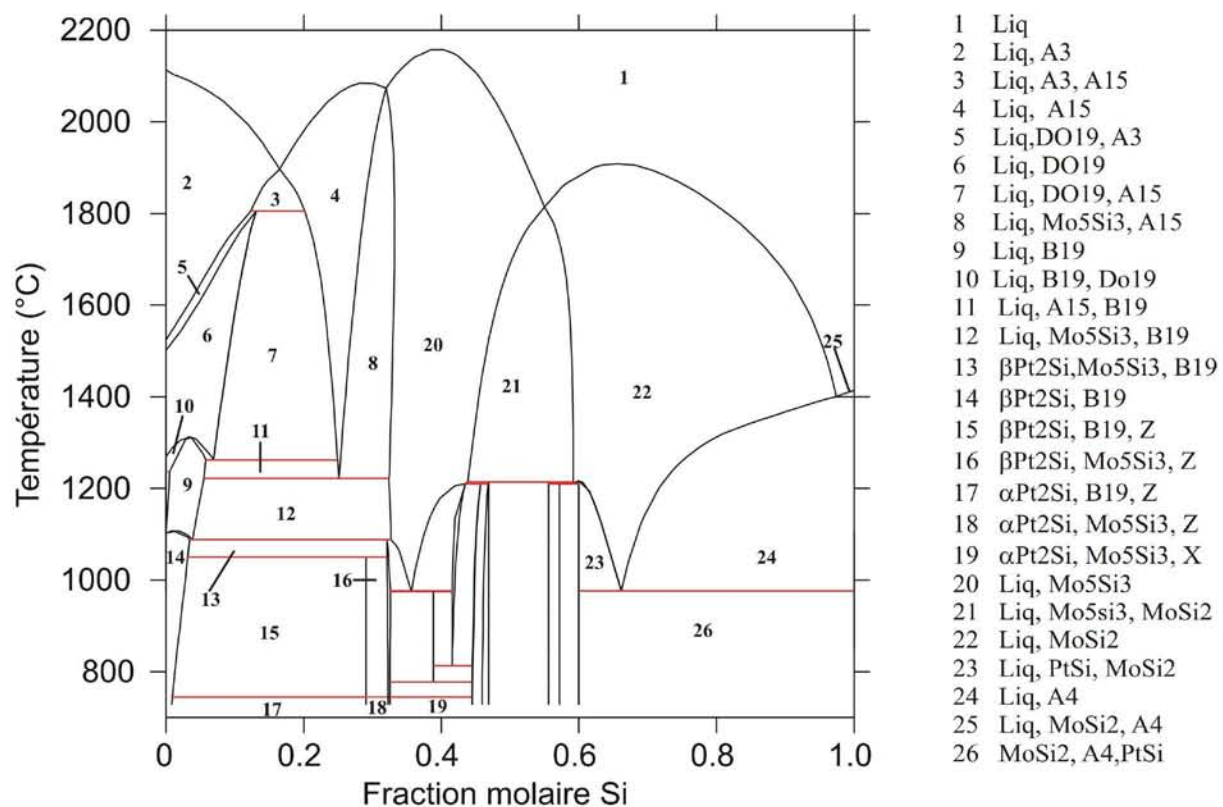


Figure A-V-2 : Isoplèthe $X(\text{Pt})=X(\text{Mo})$ calculée.

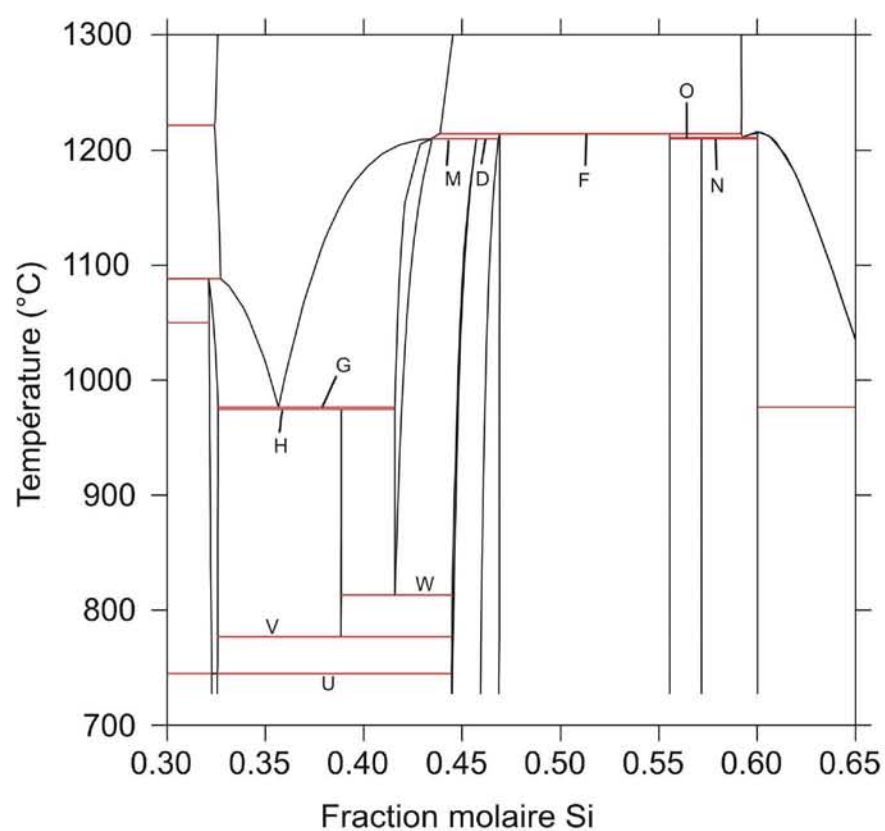
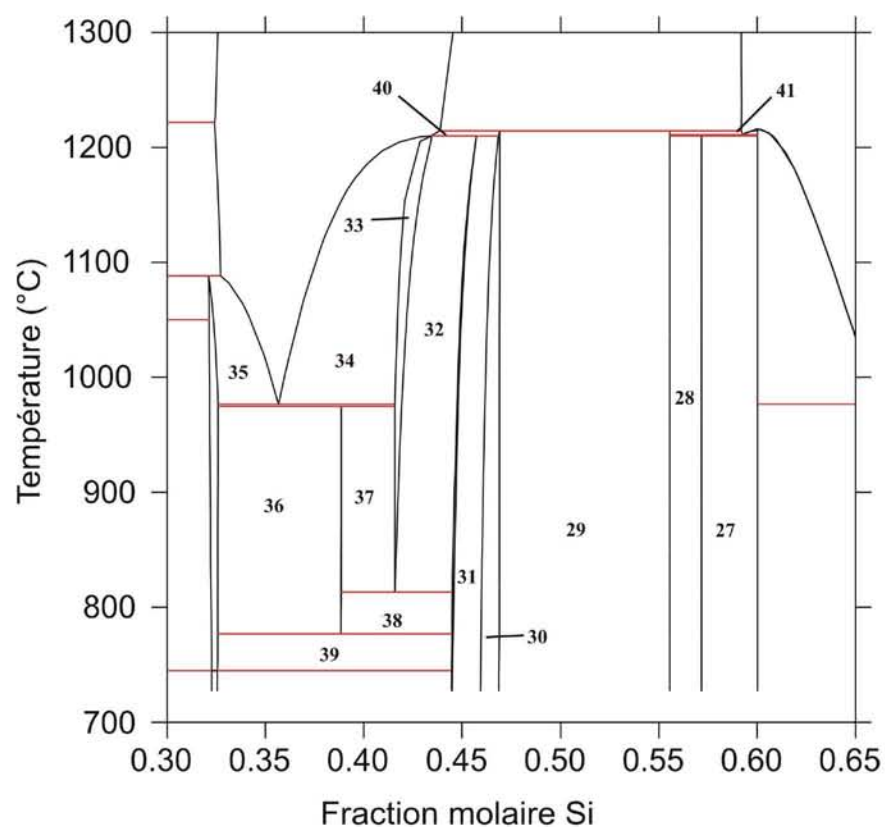
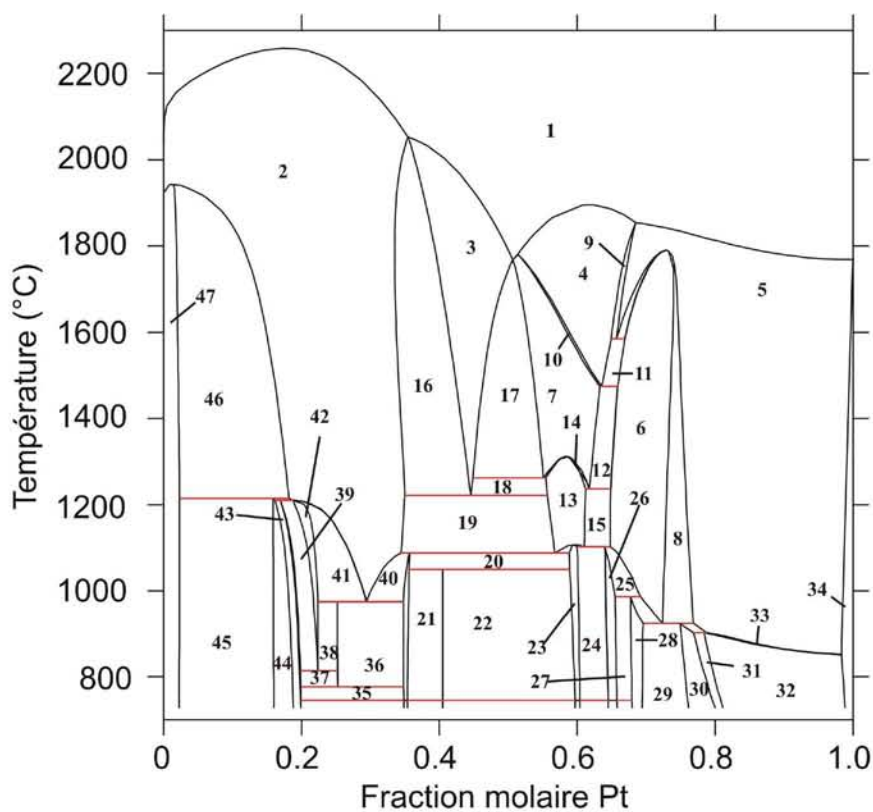


Figure A-V-3 : Isoplèthe $X(\text{Pt})=X(\text{Mo})$ calculée (zoom).



- 1 L
- 2 L, Mo₅Si₃
- 3 L, Al₅
- 4 L, Al₃
- 5 L, Al
- 6 L, MoPt₂
- 7 L, DO₁₉
- 8 L, MoPt₂
- 9 L, Al, Al₃
- 10 L, DO₁₉, Al₃
- 11 L, MoPt₂, Al₃
- 12 L, MoPt₂, DO₁₉
- 13 L, B19
- 14 L, B19, DO₁₉
- 15 L, B19, MoPt₂
- 16 L, Mo₅Si₃, Al₅
- 17 L, DO₁₉, Al₅
- 18 L, B19, Al₅
- 19 L, B19, Mo₅Si₃
- 20 βPt₂Si, B19, Mo₅Si₃
- 21 βPt₂Si, Z, Mo₅Si₃
- 22 βPt₂Si, Z, B19
- 23 βPt₂Si, B19
- 24 βPt₂Si, B19, MoPt₂
- 25 L, MoPt₂, βPt₂Si
- 26 βPt₂Si, MoPt₂
- 27 βPt₂Si, MoPt₂, Pt₁₂Si₅
- 28 MoPt₂, Pt₁₂Si₅
- 29 MoPt₂, Pt₁₂Si₅, Al
- 30 Pt₁₂Si₅, Al
- 31 Pt₁₂Si₅, Al, βPt₃Si
- 32 βPt₃Si, Al
- 33 βPt₃Si, L, Al
- 34 Al
- 35 MoPt₂, Y, Mo₅Si₃
- 36 βPt₂Si, Pt₆Si₃, Mo₅Si₃
- 37 βPt₂Si, Pt₆Si₃, Y
- 38 PtSi, Pt₆Si₃, Mo₅Si₃
- 39 Y, PtSi, Mo₅Si₃
- 40 L, βPt₂Si, Mo₅Si₃
- 41 L, PtSi, Mo₅Si₃
- 43 X, Y, Mo₅Si₃
- 44 X, Mo₅Si₃
- 45 X, MoSi₂, Mo₅Si₃
- 46 L, MoSi₂, Mo₅Si₃
- 47 Mo₅Si₃, MoSi₂

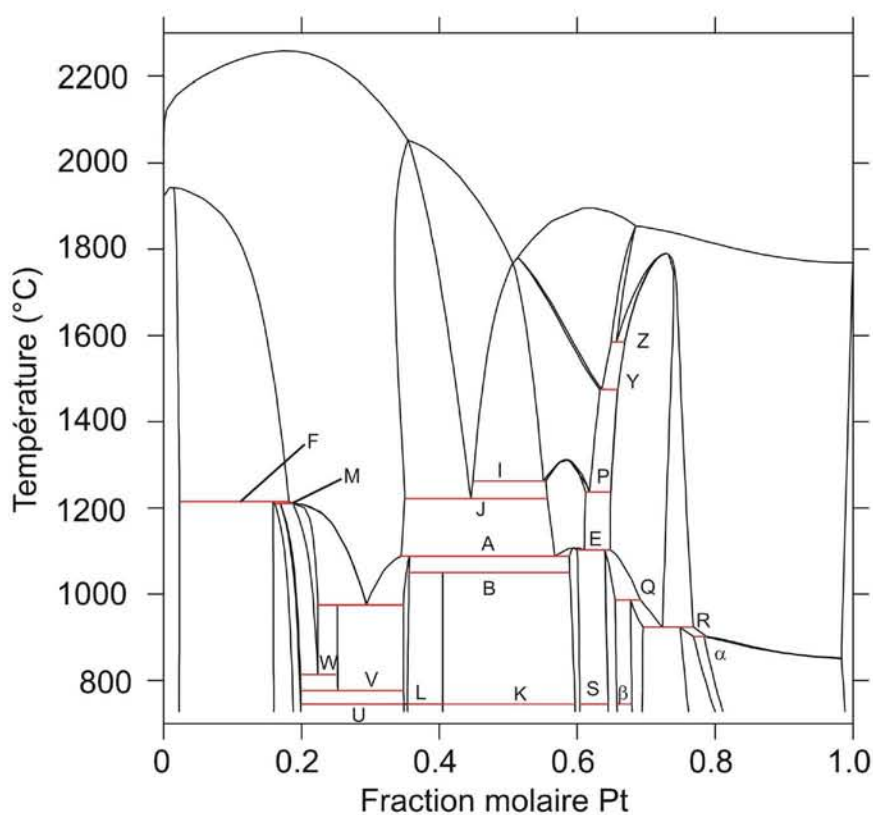


Figure A-V-4 : Isoplèthe $X(\text{Mo})=X(\text{Si})$ calculée.

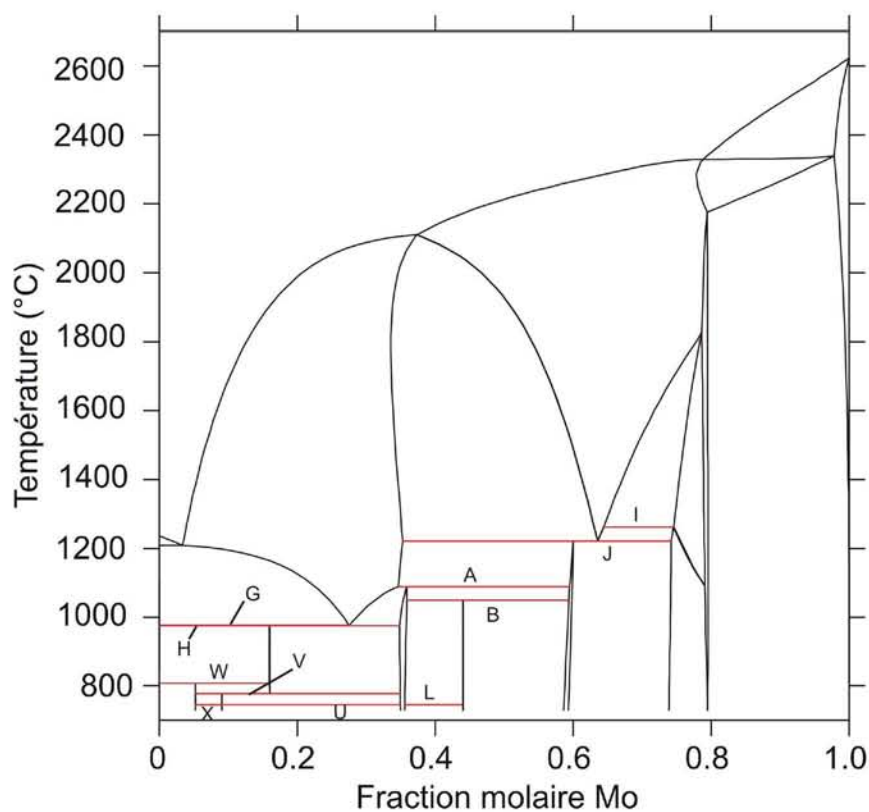
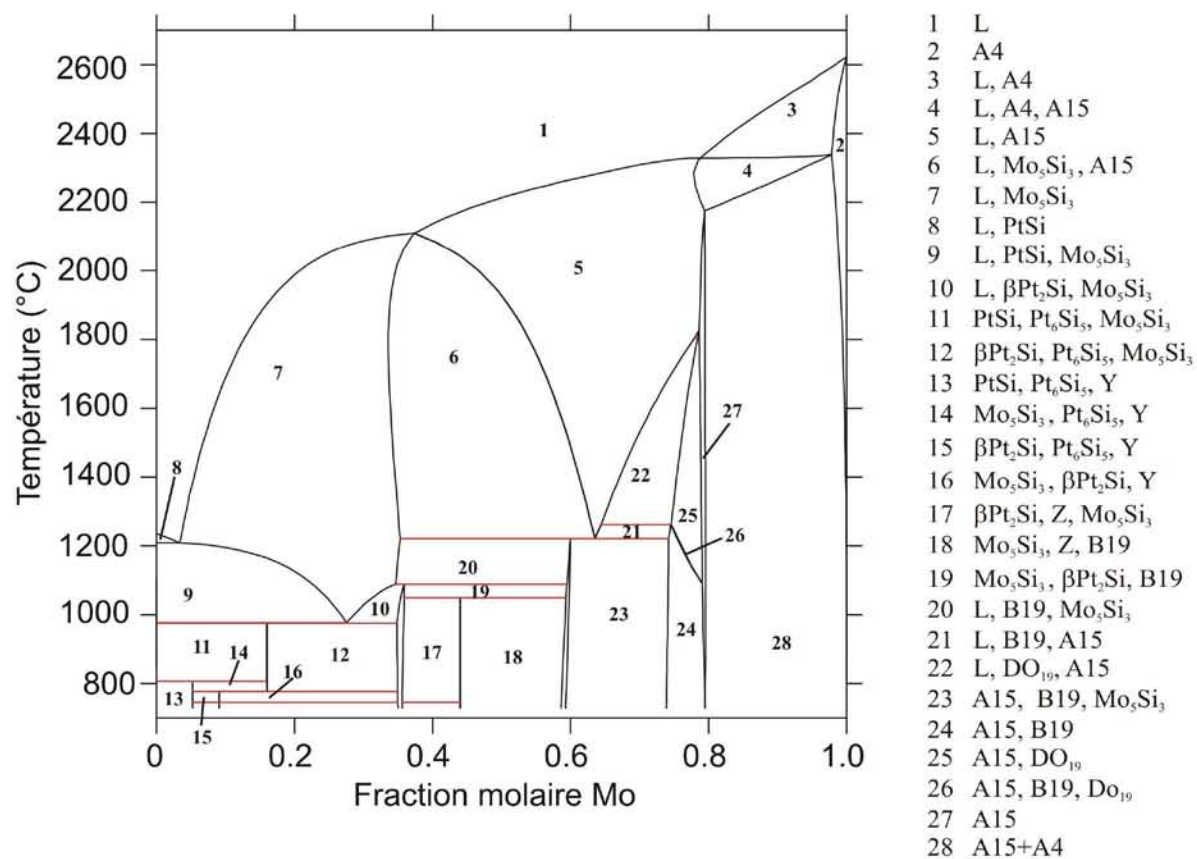


Figure A-V-5. : Isoplèthe $X(\text{Pt})=X(\text{Si})$ calculée.

CONCLUSION GENERALE

Le travail rapporté dans ce mémoire a eu pour objectif de contribuer à accroître autant que possible la connaissance thermodynamique du système ternaire Mo-Pt-Si. Pour y parvenir, nous avons donc mis en oeuvre une modélisation de type CALPHAD qui a nécessité dans le cas présent d'effectuer parallèlement au travail d'optimisation une étude expérimentale rendue difficile par la nature du système étudié.

Nous allons pour conclure rappeler les principaux résultats acquis au cours de ce travail puis nous indiquerons quelles peuvent être les tâches à accomplir ultérieurement en vue d'améliorer la qualité de la présente description du ternaire Mo-Pt-Si et des bordures binaires associées.

Principaux résultats :

➤ Pt-Si

L'étude d'alliages riches en Pt a confirmé les équilibres entre phases proposés par [91Tan]. Elle a également permis de montrer que la transition allotropique du composé Pt_3Si se situe à environ 445 °C conformément à [93Mas] et qu'aucune transition n'est observable à basse température sur le composé $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$.

De plus, il a été montré que le modèle d'espèces associées de type Pt_3Si_2 était bien approprié à la description du liquide en assurant une bonne prise en compte des données thermodynamiques et en assurant un comportement réaliste du point de vue du sens physique de cette phase.

➤ Mo-Pt

La caractérisation expérimentale des équilibres entre phases de ce système entre 1200 et 1350 °C a permis de valider la version proposée par [80Bre] à l'exception de la réaction de disparition du composé B19 qui s'avère être congruente et non péritectique. Les limites de solubilité ont été précisées et le domaine biphasé entre la solution terminale de Pt et sa surstructure MoPt_2 a été caractérisé pour la première fois.

Des données d'enthalpies de formation des phases A1, MoPt_2 , B19 et DO_{19} ont été obtenues. L'étude structurale des intermétalliques MoPt_2 , B19 et DO_{19} a permis de révéler et quantifier les mécanismes de défauts structuraux responsables de leurs larges domaines de stabilité.

Enfin, pour la première fois, une optimisation du système a été établie en intégrant ces différentes données.

➤Mo-Si

Une nouvelle description du composé A15 a été réalisée permettant de mieux rendre compte de son domaine de stabilité dans la bordure Mo-Si et de son extension dans le système ternaire.

➤Mo-Pt-Si

La connaissance des équilibres entre phases solides a été enrichie au travers de l'étude de plusieurs coupes isothermes entre 800 et 1150 °C. Il a ainsi été révélé l'existence d'un nouveau siliciure ternaire quasiment stoechiométrique de composition proche de $\text{Mo}_{44}\text{Pt}_{28}\text{Si}_{28}$

Plusieurs invariants ternaires ont été caractérisés ou mis en évidence à partir d'analyses ATD-ATM réalisées sur de nombreux alliages dans un domaine de températures comprises entre 700 et 1450 °C.

Une modélisation du système ternaire cohérente avec les données d'équilibre entre phases obtenues a été établie. Elle permet d'avoir une estimation raisonnable du système et ainsi d'orienter les expériences à réaliser ultérieurement pour en accroître la qualité.

Etudes à mettre en œuvre pour compléter ce travail :

Dans un premier temps, à partir d'analyses ATD-ATM et de recuits isothermes, il convient de vérifier l'existence des invariants prévus par la présente modélisation et accessibles à l'expérience, à savoir les réactions U, V, W, X, Y, α et β .

Une étude devra être réalisée sur le composé Mo_5Si_3 binaire et ternaire afin de vérifier les mécanismes structuraux expliquant son domaine d'homogénéité et ainsi valider le modèle utilisé pour le décrire. En effet, des difficultés rencontrées durant l'optimisation actuelle nous ont parues être liées à la description de cette phase.

Une nouvelle optimisation du système devra être réalisée en tenant compte de ces nouvelles informations ainsi que celles déjà obtenues et qui n'ont pas encore été considérées dans la présente description telles que les températures des invariants G à S.

Il sera également nécessaire d'effectuer une étude de la nappe de cristallisation primaire en vérifiant la position de certaines lignes monovariantes ou l'existence des eutectiques présumés. Cela pourrait être fait grâce à l'étude d'échantillons solidifiés rapidement. Le résultat expérimental pourra être comparé avec des simulations réalisées sur la modélisation du système. Le logiciel « Thermo-Calc » dont le module « SCHEIL » qui permet de négliger la diffusion à l'état solide devrait permettre d'obtenir des informations intéressantes.

La détermination et la prise en compte de grandeurs thermodynamiques telles que par exemple les enthalpies de formation des trois siliciures ternaires ou les enthalpies de réactions des différents invariants (binaires ou ternaires) amélioreraient évidemment de manière significative la qualité de la description du système.

ANNEXE GENERALE

BANQUE DE DONNEES THERMODYNAMIQUES DU

SYSTEME Mo-Pt-Si

ELEMENT VA VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT MO BCC_A2	9.5940E+01	4.5890E+03	2.8560E+01!
ELEMENT PT FCC_A1	1.9508E+02	5.7237E+03	4.1631E+01!
ELEMENT SI DIAMOND_FCC_A4	2.8085E+01	3.2175E+03	1.8820E+01!

SPECIES PT3SI2 PT3SI2!

FUNCTION GHSERMO

298.15
 -7746.302+131.9197*T-23.56414*T*LN(T)
 -.003443396*T**2+5.66283E-07*T**3+65812*T**(-1)-1.30927E-10*T**4;
 2.89600E+03 Y
 -30556.41+283.559746*T-42.63829*T*LN(T)-4.849315E+33*T**(-9);
 5000 N !

FUNCTION GHSERPT

298.15
 -7595.631+124.388275*T-24.5526*T*LN(T)-.00248297*T**2-2.0138E-08*T**3+7974*T**(-1);
 1.30000E+03 Y
 -9253.174+161.529615*T-30.2527*T*LN(T)+.002321665*T**2-6.56946E-07*T**3-
 272106*T**(-1);
 2.04150E+03 Y
 -222048.216+1019.35892*T-136.192996*T*LN(T)+.020454938*T**2-7.59259E-
 07*T**3+71539020*T**(-1);
 4000 N !

FUNCTION GHSERSI

298.15
 -8162.609+137.236859*T-22.8317533*T*LN(T)-.001912904*T**2-3.552E-
 09*T**3+176667*T**(-1);
 1.68700E+03 Y
 -9457.642+167.281367*T-27.196*T*LN(T)-4.20369E+30*T**(-9);
 3600 N !

FUNCTION GMOLIQ

298.15
 +41831.347-14.694912*T+GHSERMO#+4.24519E-22*T**7;
 2.89600E+03 Y
 +3538.963+271.6697*T-42.63829*T*LN(T);
 5000 N !

FUNCTION GPTLIQ

298.15

+20114.016-9.275183*T+GHSERPT#;

6.00000E+02 Y

+19023.491+32.94182*T-12.3403769*T*LN(T)-.011551507*T**2+9.31516E-07*T**3-

601426*T**(-1);

2.04150E+03 Y

+1404.468+205.858962*T-36.5*T*LN(T);

4000 N !

FUNCTION GSILIQ

298.15

+50696.36-30.099439*T+GHSERSI#+2.09307E-21*T**7;

1.68700E+03 Y

+40370.523+137.722298*T-27.196*T*LN(T);

3600 N !

FUNCTION GPTBCC

298.15+15000-2.4*T+GHSERPT#; 4000 N !

FUNCTION GSIBCC

298.15 +47000-22.5*T+GHSERSI#; 3600 N !

FUNCTION GMOFCC

298.15 +15200+.63*T+GHSERMO#; 5000 N !

FUNCTION GSIFCC

298.15 +51000-21.8*T+GHSERSI#; 3600 N !

FUNCTION GMOHCP

298.15 +11550+GHSERMO#; 5000 N !

FUNCTION GPTHCP

298.15 +2500+.1*T+GHSERPT#; 5000 N !

PHASE L % 1 1.0 !

CONSTITUENT L :MO,PT,PT3SI2,SI : !

PARAMETER G(L,MO;0) 298.15 +GMOLIQ#; 5000 N !

PARAMETER G(L,PT;0) 298.15 +GPTLIQ#; 4000 N !

PARAMETER G(L,PT3SI2;0) 298.15 -301831+3*GPTLIQ#+2*GSILIQ#; 4000 N !

PARAMETER G(L,SI;0) 298.15 +GSILIQ#; 3600 N !

PARAMETER G(L,MO,PT;0) 298.15 -100049.5+19.851*T; 4000 N !

PARAMETER G(L,MO,PT;1) 298.15 5791; 4000 N !

PARAMETER G(L,MO,SI;0) 298.15 -146600+16.5*T; 3600 N !

PARAMETER G(L,MO,SI;1) 298.15 +7100-3*T; 3600 N !

PARAMETER G(L,MO,SI;2) 298.15 +8000+12*T; 3600 N !

PARAMETER G(L,MO,PT3SI2,SI;0) 298.15 -255963; 6000 N !

PARAMETER G(L,PT,PT3SI2;0) 298.15 -244364 4000 N !

PARAMETER G(L,PT,SI;0) 298.15 -183094 4000 N !

PARAMETER G(L,PT3SI2,SI;0) 298.15 -244364 4000 N !

PHASE A2 % 1 1.0 !

CONSTITUENT A2 :MO,PT,SI : !

PARAMETER G(A2,MO;0) 298.15 +GHSERMO#; 5000 N !
 PARAMETER G(A2,PT;0) 298.15 +GPTBCC#; 4000 N !
 PARAMETER G(A2,SI;0) 298.15 +GSIBCC#; 3600 N !
 PARAMETER G(A2,MO,SI;0) 298.15 -60000+5*T; 5000 N !
 PARAMETER G(A2,MO,PT;0) 298.15 -70210.8+5.5064*T; 5000 N !
 PARAMETER G(A2,MO,PT;1) 298.15 42929; 5000 N !

PHASE A1 % 1 1.0 !

CONSTITUENT A1 :MO,PT,SI : !
 PARAMETER G(A1,MO;0) 298.15 +GMOFCC#; 5000 N !
 PARAMETER G(A1,PT;0) 298.15 +GHSERPT#; 4000 N !
 PARAMETER G(A1,SI;0) 298.15 +GSIFCC#; 3600 N !
 PARAMETER G(A1,MO,PT;0) 298.15 -143491+28.8881*T; 5000 N !
 PARAMETER G(A1,MO,PT;1) 298.15 +13048-10.2253*T; 4000 N !
 PARAMETER G(A1,PT,SI;0) 298.15 -197200; 6000 N !

PHASE A4 % 1 1.0 !

CONSTITUENT A4 :SI : !
 PARAMETER G(A4,SI;0) 298.15 +GHSERSI#; 3600 N !

PHASE A15 % 2 .75 .25 !

CONSTITUENT A15 :MO : MO,PT,SI : !
 PARAMETER G(A15,MO:MO;0) 298.15 +3000+GHSERMO#; 5000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:PT;0) 298.15 -14173.4-.1092*T
 +.75*GHSERMO#+.25*GHSERPT#; 4000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:SI;0) 298.15 +.75*GHSERMO#+.25*GHSERSI#-27391-.257*T;
 5000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:MO,PT;0) 298.15 -1491.5+2.1673*T; 4000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:MO,PT;1) 298.15 -2457; 4000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:MO,PT,SI;0) 298.15 -162247; 4000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:MO,SI;0) 298.15 +36162+7.559*T; 4000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:MO,SI;1) 298.15 52454; 4000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:PT,SI;0) 298.15 -13663; 4000 N !
 PARAMETER G(A15,MO:PT,SI;1) 298.15 42059; 4000 N !

PHASE MO5SI3 % 2 .625 .375 !

CONSTITUENT MO5SI3 :MO,SI : MO,PT,SI : !
 PARAMETER G(MO5SI3,MO:MO;0) 298.15 +GHSERMO#+10000; 5000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,SI:MO;0) 298.15
 +.625*GHSERSI#+.375*GHSERMO#+58980+1.349*T;
 3600 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,MO:PT;0) 298.15 +.625*GHSERMO#+.375*GHSERPT#+304126;
 3600 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,SI:PT;0) 298.15 +.625*GHSERSI#+.375*GHSERPT#; 6000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,MO:SI;0) 298.15 +.625*GHSERMO#+.375*GHSERSI#-38980-
 1.349*T;

5000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,SI:SI;0) 298.15 +GHSERSI#+10000; 5000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,MO,SI:MO;0) 298.15 10000; 5000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,MO:MO,SI;0) 298.15 20000; 5000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,SI:MO,SI;0) 298.15 20000; 5000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,MO:PT,SI;0) 298.15 -477588; 5000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,MO:PT,SI;1) 298.15 -10000-20.292*T; 6000 N !
 PARAMETER G(MO5SI3,MO,SI:SI;0) 298.15 -68500+21.5*T; 5000 N !

PHASE MOSI2 % 2.333 .667 !

CONSTITUENT MOSI2 :MO : SI : !
 PARAMETER G(MOSI2,MO:SI;0) 298.15 +.333*GHSERMO#+.667*GHSERSI#-45156+.223*T; 5000 N !

PHASE B19 % 2.5 .5 !

CONSTITUENT B19 :MO%,PT : MO,PT : !
 PARAMETER G(B19,MO:MO;0) 298.15 +GHSERMO#+40250; 6000 N !
 PARAMETER G(B19,PT:MO;0) 298.15 +.5*GHSERMO#+.5*GHSERPT#; 6000 N !
 PARAMETER G(B19,MO:PT;0) 298.15 -39443+9.3876*T+.5*GHSERMO# +.5*GHSERPT#; 6000 N !
 PARAMETER G(B19,PT:PT;0) 298.15 +GHSERPT#+28000; 6000 N !
 PARAMETER G(B19,*,MO,PT;0) 298.15 -29165-12.6631*T; 6000 N !
 PARAMETER G(B19,MO,PT:*,0) 298.15 -51884+9.0956*T; 6000 N !

PHASE DO19 % 2.75 .25 !

CONSTITUENT DO19 :MO%,PT : PT : !
 PARAMETER G(DO19,MO:PT;0) 298.15 -17232-2.3938*T+.75*GMOHCP#+.25*GPTHCP#; 6000 N !
 PARAMETER G(DO19,PT:PT;0) 298.15 +GPTHCP#+1000; 6000 N !
 PARAMETER G(DO19,MO,PT:PT;0) 298.15 -117476+38.6338*T; 6000 N !
 PARAMETER G(DO19,MO,PT:PT;1) 298.15 -8166; 6000 N !

PHASE A3 % 1 1.0 !

CONSTITUENT A3 :MO,PT : !
 PARAMETER G(A3,MO;0) 298.15 +GMOHCP#; 5000 N !
 PARAMETER G(A3,PT;0) 298.15 +GPTHCP#; 4000 N !
 PARAMETER G(A3,MO,PT;0) 298.15 -133939+25.3248*T; 6000 N !
 PARAMETER G(A3,MO,PT;1) 298.15 +74885-39.2228*T; 6000 N !
 PARAMETER G(A3,MO,PT;2) 298.15 51736; 6000 N !

PHASE MOPT2 % 2.3333 .6667 !

CONSTITUENT MOPT2 :MO,PT : MO,PT% : !
 PARAMETER G(MOPT2,MO:MO;0) 298.15 +GMOFCC#+250000; 6000 N !
 PARAMETER G(MOPT2,PT:MO;0) 298.15 +.3333*GHSERPT#+.6667*GMOFCC#+245000; 6000 N !

PARAMETER G(MOPT2,MO:PT;0) 298.15 -
 40481.5+7.48711*T+.3333*GMOFCC#+.6667*GHSERPT#;
 6000 N!
 PARAMETER G(MOPT2,PT:PT;0) 298.15 +GHSERPT#+1000; 6000 N!
 PARAMETER G(MOPT2,*:MO,PT;0) 298.15 -326073; 6000 N!

PHASE α PT3SI % 2.75 .25 !

CONSTITUENT α PT3SI :PT : SI : !

PARAMETER G(α PT3SI,PT:SI;0) 298.15 -47000-4.4008*T+.75*GHSERPT#+.25*GHSERSI#;
 3600 N!

PHASE β PT3SI % 2.75 .25 !

CONSTITUENT β PT3SI :PT : SI : !

PARAMETER G(β PT3SI,PT:SI;0) 298.15 -46000-5.7935*T+.75*GHSERPT#+.25*GHSERSI#;
 3600 N!

PHASE PT12SI5 % 2.7059 .2941 !

CONSTITUENT PT12SI5 :PT : SI : !

PARAMETER G(PT12SI5,PT:SI;0) 298.15 -55371-
 4.8245*T+.7059*GHSERPT#+.2941*GHSERSI#;
 3600 N!

PHASE α PT2SI % 2.6667 .3333 !

CONSTITUENT α PT2SI :PT : SI : !

PARAMETER G(α PT2SI,PT:SI;0) 298.15 +.6667*GHSERPT#+.3333*GHSERSI#-62667-
 3.7838*T;
 6000 N!

PHASE β PT2SI % 2.6667 .3333 !

CONSTITUENT β PT2SI :PT : SI : !

PARAMETER G(β PT2SI,PT:SI;0) 298.15 -61667-
 4.7661*T+.6667*GHSERPT#+.3333*GHSERSI#;
 3600 N!

PHASE PT6SI5 % 2.5454 .4546 !

CONSTITUENT PT6SI5 :PT : SI : !

PARAMETER G(PT6SI5,PT:SI;0) 298.15 +.5454*GHSERPT#+.4546*GHSERSI#-66500-
 3.556*T;
 6000 N!

PHASE PTSI % 2.5 .5 !

CONSTITUENT PTSI :PT : SI : !

PARAMETER G(PTSI,PT:SI;0) 298.15 +.5*GHSERPT#+.5*GHSERSI#-67251.5-3.9503*T;
6000 N !

PHASE X % 3.167 .333 .5 !

CONSTITUENT X :MO : PT : SI : !

PARAMETER G(X,MO:PT:SI;0) 298.15 +.167*GHSERMO#+.333*GHSERPT#+.5*GHSERSI#
-72761 +5.873*T; 5000 N !

PHASE Y % 3.125 .375 .5 !

CONSTITUENT Y :MO : PT : SI : !

PARAMETER G(Y,MO:PT:SI;0) 298.15 +.125*GHSERMO#+.375*GHSERPT#+.5*GHSERSI#
-71906#+3.76*T; 5000 N !

PHASE Z % 3.44 .28 .28 !

CONSTITUENT Z :MO : PT : SI : !

PARAMETER G(Z,MO:PT:SI;0) 298.15 +.44*GHSERMO#+.28*GHSERPT#+.28*GHSERSI#-
5.1000000E+04; 5000 N !

Thermodynamic modeling of Ru–Zr and Hf–Ru systems

N. David^{*}, T. Benlaharche, J.M. Fiorani, M. Vilasi

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral UMR 7555, Université Henri Poincaré Nancy-I, 54506 Vandœuvre-Lès-Nancy, France

Received 21 April 2006; received in revised form 19 June 2007; accepted 3 July 2007

Available online 10 September 2007

Abstract

In this paper, an assessment of the binary Ru–Zr and Hf–Ru systems is presented. The thermodynamic evaluation is based on diagrammatic investigations and high-temperature calorimetric measurements for the formation of the three intermediate compounds. The present work proposes thermodynamic modeling of the binaries calculated according to the CALPHAD method and carried out using the PARROT module in the Thermo-Calc software. The liquid phase and the solution phases (Ru)-HCP-A3, (α Zr)-HCP-A3, (β Zr)-BCC-A2, (α Hf)-HCP-A3 and (β Hf)-BCC-A2 are treated as substitutional solutions. The intermetallic Laves phase Ru₂Zr-C14 is modeled with the sublattice formalism. The RuZr-B2 and HfRu-B2 phases are treated as ordered phases originating, respectively, from (β Zr)-BCC-A2 and (β Hf)-BCC-A2 disordered phases. Considering the relative uncertainty of experimental data due to high temperatures, a good agreement is obtained between calculated and experimental phase diagrams. The optimized set of coefficients and the calculated isothermal section are provided.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Intermetallics, miscellaneous; A. Laves phases; B. Phase diagram; B. Thermodynamic and thermochemical properties; E. Phase diagram, prediction

1. Introduction

More and more various applications are put at high temperature, which demands the development of more and more refractory alloys. Refractory materials are needed both as structural components and protective coatings tailored to the present needs: temperature, environment, mechanical solicitations, neutron compatibility, sensitivity to nuclear reactions and nuclear byproducts, abrasion resistance....

Some of these materials are based on transition metal silicides and aluminides for good mechanical properties and oxidation resistance. Ru, Hf and Zr are promising elements in the constitution of multi-alloys. The development of refractory multi-alloy materials depends now for most of them on preliminary numerical simulations, in the aim of selecting the compositions or composition ranges with the highest melting temperatures and the lowest possible sensitivity to chemical composition change during high-temperature chemical aggression in severe service environments. Such simulations are only useful when accurate

thermodynamic databases are available. Such databases are developed by the CALPHAD method on a basis of experimental thermodynamic and phase diagram measurements.

The present work consists in the development of an accurate thermodynamic database of the two binary systems Ru–Zr and Hf–Ru which can be compliant with the Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) databank [1] and which can be used by the Thermo-Calc software [2]. In this paper, we will summarize the thermodynamic data available in the scientific literature. Then, we will present the result of the modeling of the two binary systems.

2. Review of experimental data

2.1. Ru–Zr

The phase diagram for Ru–Zr system has been determined by Raub and Röschel [3]. Using metallographic, thermal and X-ray analyses, Eremenko et al. investigated more accurately the binary system [4,5]. They found that two intermetallic compounds (Ru₂Zr and RuZr) were stable. The crystal structures of

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 46 57; fax: +33 3 83 68 46 11.
E-mail address: nicolas.david@lcsm.uhp-nancy.fr (N. David).

these phases are summarized in Table 1. According to Ref. [5], the maximum solubility of Zr in (Ru) is about 2% at the $L \rightleftharpoons (Ru) + Ru_2Zr$ eutectic temperature of 1988 K. The $L + RuZr \rightleftharpoons Ru_2Zr$ peritectic reaction is 2098 K [5]. The Ru_2Zr compound is not stable at low temperature (it decomposes at 1558 K). As reviewed by Okamoto [6], RuZr phase is reported to melt at ~ 2403 K and presents a maximum homogeneity range of about 4%. Because of the two allotropic forms of Zr, RuZr forms a eutectic equilibrium at 1513 K with (β Zr) and a eutectoid equilibrium under 773 K with (α Zr). The maximum solubility of Ru in (β Zr) is about 11% at the eutectic temperature, and about 1% at the eutectoid temperature in (α Zr). Table 2 gives experimental equilibria according to the assessment due to Okamoto [6].

Thermodynamic data available on this binary system are very limited: Topor and Kleppa [7] determined the standard enthalpy of formation of the RuZr compound by high-temperature mixing calorimetry. Using high-temperature direct synthesis calorimetry, Mahdoui et al. [8] measured the enthalpy of formation of the two intermetallic compounds Ru_2Zr and RuZr at 1753 K.

An optimization of the Ru–Zr system was published by Mahdoui et al. [8] using the same information (diagrammatic or thermodynamic) as in the present work. The calculation was performed using the NANCYUN program developed by Charles et al. [9,10]. The computed phase diagram is shown in Fig. 1. The NANCYUN program does not take into account the solid phase transformation as for (α Zr) $\rightleftharpoons$ (β Zr) in the present system. The RuZr compound was described as a disordered phase and the Ru_2Zr compound was introduced in the program as stoichiometric with constant enthalpy and entropy of formation.

2.2. Hf–Ru

The Hf–Ru system is similar to the Ru–Zr system. The main difference lies in the fact that only one intermediate compound (HfRu) is stable in the whole temperature range between the two terminal solid solutions [11]. The crystal structures of Hf–Ru phases are summarized in Table 1. As in the case of pure Zr, the Hf element presents two allotropic forms. The phase diagram data concerning the Hf–Ru system is limited. According to Ref. [12], the maximum solubility of Ru in (β Hf) is about 11% at the $L \rightleftharpoons (\beta Hf) + HfRu$ eutectic temperature of 1883 K. The $(\beta Hf) \rightleftharpoons (\alpha Hf) + HfRu$ eutectoid

Table 1
Crystal structure of solid phases of the Hf–Ru and Ru–Zr systems

Phase	Condition (K)	Pearson symbol	Space group	Reference
(α Hf)	<2016	hP2	P6 ₃ /mmc	
(β Hf)	<2504	cI2	Im $\bar{3}$ m	
(Ru)	<2607	hP2	P6 ₃ /mmc	
(α Zr)	<1136	hP2	P6 ₃ /mmc	
(β Zr)	<2128	cI2	Im $\bar{3}$ m	
HfRu	<2723	cP2	Pm $\bar{3}$ m	[26]
Ru_2Zr	1558–2098	hP12	P6 ₃ /mmc	[3]
RuZr	<2403	cP2	Pm $\bar{3}$ m	[26]

Table 2

Invariant temperatures and compositions for the Ru–Zr system (in at. % Zr; L = liquid)

		Ref. [6]	Ref. [8]	This work
$L \rightleftharpoons (Ru)$	T (K)	2607		2607
	L (Ru)	0		0
$L \rightleftharpoons (Ru) + Ru_2Zr$	T (K)	1988	1979	1983
	(Ru)	1.9	1.9	1.4
	L	22	22	23.3
	Ru_2Zr	≈ 32	33.3	32.2
$L + RuZr \rightleftharpoons Ru_2Zr$	T (K)	2098	2107	2105
	L	31	30.6	30.2
	Ru_2Zr	33	33.3	33.1
	RuZr	48	48	48.6
$Ru_2Zr \rightleftharpoons (Ru) + RuZr$	T (K)	1558	1581	1559
	(Ru)	1	1	1.4
	Ru_2Zr	33	33.3	32.9
	RuZr	48	48	48.6
$L \rightleftharpoons RuZr + (\beta Zr)$	T (K)	1513	1513	1509
	RuZr	52	52	51.4
	L	79	78.8	79.6
	(β Zr)	89	89	89
$(\beta Zr) \rightleftharpoons RuZr + (\alpha Zr)$	T (K)	≈ 773	—	789
	RuZr	51	—	50.5
	(β Zr)	92	—	90.9
	(α Zr)	99	—	99.3
$L \rightleftharpoons RuZr$	T (K)	2403	2396	2396
	L	50	50	50
	RuZr	50	50	50
$L \rightleftharpoons (\beta Zr)$	T (K)	2128		2128
	L	100		100
	(β Zr)	100		100
$(\alpha Zr) \rightleftharpoons (\beta Zr)$	T (K)	1136	—	1136
	(α Zr)	100	—	100
	(β Zr)	100	—	100

reaction is 1583 K [11]. As evaluated by Eremenko et al. [11], HfRu melts at ~ 2723 K and presents a maximum homogeneity range of about 3%. The maximum solubility of Hf in (Ru) is about 5% at the $L \rightleftharpoons HfRu + (Ru)$ eutectic temperature of 2063 K. Table 3 summarizes experimental equilibria according to the review due to Okamoto [12].

Otherwise, some other work reported the existence of a “HfRu₂” compound at high temperature [13]. But the more complete study due to Eremenko et al. [11] who used many complementary analysis techniques, has not revealed the stability of this compound. Therefore that is the reason why Okamoto [12] did not report it in his assessment and why this phase is not taken into consideration in the present modeling.

Like for RuZr phase, Topor and Kleppa [7] determined the standard enthalpy of formation of the HfRu compound by high-temperature mixing calorimetry. Using high-temperature direct synthesis calorimetry, Aba [14] measured the enthalpy of formation at 1763 K.

3. Thermodynamic models

3.1. Gibbs energy for pure components

The thermodynamic description is developed on the basis of the data of pure elements taken from SGTE database [1,15].

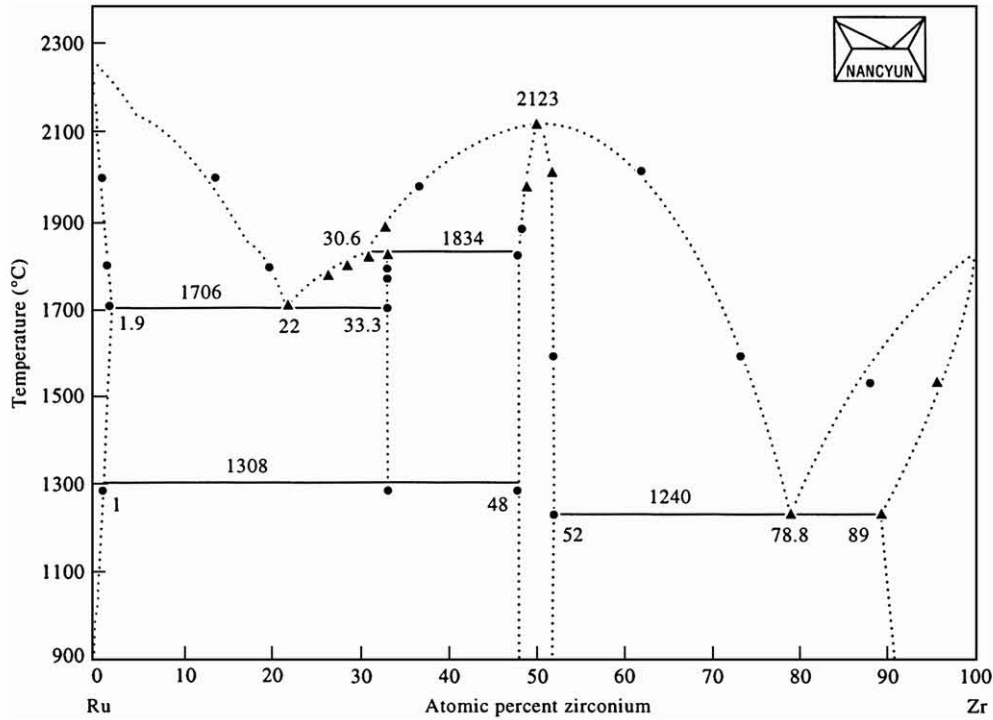


Fig. 1. Computed Ru–Zr phase diagram from Ref. [8]. Symbols correspond to inputs for their calculation.

They are expressed by ${}^0G_i^\phi(T) - {}^0H_i^\phi(298.15\text{ K})$, where ${}^0G_i^\phi(T)$ is the molar Gibbs energy of the pure element i in the physical state ϕ at temperature T and ${}^0H_i^\phi(298.15\text{ K})$ is the molar enthalpy of the standard stable state Φ of i at 298.15 K.

$${}^0G^\phi(T) - {}^0H_i^\phi(298.15\text{ K}) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + iT^7 + jT^{-9} \quad (1)$$

The thermodynamic functions of pure elements for stable and metastable phases taken from Refs. [1,15] databases are reported in Table 4.

Table 3

Invariant temperatures and compositions for the Hf–Ru system (in at.% Ru; L = liquid)

		Ref. [12]	This work
L $\rightleftharpoons$ (Ru)	T (K)	2607	2607
	L	100	100
	(Ru)	100	100
L $\rightleftharpoons$ HfRu + (Ru)	T (K)	2063	2062
	HfRu	52.5	52.8
	L	78	78.7
	(Ru)	95	94.9
L $\rightleftharpoons$ (β Hf) + HfRu	T (K)	1883	1882
	(β Hf)	11	10.2
	L	20	20.15
	HfRu	49.5	49.05
(β Hf) $\rightleftharpoons$ (α Hf) + HfRu	T (K)	1583	1580
	(α Hf)	2	2.0
	(β Hf)	8	8.3
	HfRu	49.5	49.4
L $\rightleftharpoons$ HfRu	T (K)	2723	2721
	L	50	50
	HfRu	50	50
L $\rightleftharpoons$ (β Hf)	T (K)	2504	2506
	L	0	0
	(β Hf)	0	0
(α Hf) $\rightleftharpoons$ (β Hf)	T (K)	2016	2016
	(α Hf)	0	0
	(β Hf)	0	0

3.2. Gibbs energy for disordered solutions

The molar Gibbs energy of a phase ϕ , $G^\phi(T)$, is defined by:

$$G^\phi - \sum_i x_i {}^0H_i^\phi(298.15\text{ K}) = G^{\phi, \text{ref}} + G^{\phi, \text{id}} + G^{\phi, \text{ex}} \quad (2)$$

where x_i is the molar fraction of the element i in the ϕ phase. In this optimization the liquid phase and the five primary solid solutions (BCC-A2 (β Hf), (β Zr), HCP-A3 (α Hf), (Ru) and (α Zr)) are described as disordered solutions. The molar Gibbs energy of mixing is expressed by the Redlich–Kister model [16]. In this case the different terms are expressed by:

$$G^{\phi, \text{ref}} = \sum_i x_i ({}^0G_i^\phi(T) - {}^0H_i^\phi(298.15\text{ K})) \quad (3)$$

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

$$G^{\phi, \text{ex}} = \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j \sum_v L_{ij}^{v, \phi} (x_i - x_j)^v \quad (5)$$

where the $L_{ij}^{v, \phi}$ parameters are dependent on temperature and have been optimized in this work (see Tables 5 and 6):

Table 4

Gibbs energy of pure elements for stable and metastable phases taken from Refs. [1,15] databases; L = liquid

Element	Phase	T (K)	${}^0G_i^\phi(T) - {}^0H_i^\phi(298.15\text{ K})$ (J/mol of atoms)
Hf	(α Hf)	298.14–2506	$-6987.297 + 110.744026T - 22.7075T \ln T - 0.004146145T^2 - 4.77 \times 10^{-10}T^3 - 22,590T^{-1}$
	(HCP-A3)	2506–3000	$-1,446,776.33 + 6193.60999T - 787.536383T \ln T + 0.1735215T^2 - 7.575759 \times 10^{-6}T^3 + 5.01742495 \times 10^{08}T^{-1}$
	(β Hf)	298.14–2506	$+5370.703 + 103.836026T - 22.8995T \ln T - 0.004206605T^2 + 8.71923 \times 10^{-7}T^3 - 22,590T^{-1} - 1.446 \times 10^{-10}T^4$
	(BCC-A2)	2506–3000	$+1,912,456.77 - 8624.20573T + 1087.61412T \ln T - 0.286857065T^2 + 1.3427829 \times 10^{-5}T^3 - 6.10085091 \times 10^{+08}T^{-1}$
	L	298.14–1000	$+20,414.959 + 99.790933T - 22.7075T \ln T - 0.004146145T^2 - 4.77 \times 10^{-10}T^3 - 22,590T^{-1}$
		1000–2506	$+49,731.499 - 149.91739T + 12.116812T \ln T - 0.021262021T^2 + 1.376466 \times 10^{-6}T^3 - 4,449,699T^{-1}$
Ru		2506–3000	$-4247.217 + 265.470523T - 44T \ln T$
	(HCP-A3)	298.14–1500	$-7561.873 + 127.866233T - 22.9143287T \ln T - 0.004062566T^2 + 1.7641 \times 10^{-7}T^3 + 56,377T^{-1}$
		1500–2607	$-59,448.103 + 489.516214T - 72.3241219T \ln T + 0.018726245T^2 - 1.952433 \times 10^{-6}T^3 + 11,063,885T^{-1}$
		2607–2740	$-38,588,773 + 168,610.517T - 21,329.705T \ln T + 5.221639T^2 - 2.40245985 \times 10^{-4}T^3 + 1.30829926 \times 10^{+10}T^{-1}$
		2740–4500	$-55,768.304 + 364.482314T - 51.8816T \ln T$
	L	298.14–800	$+19,918.743 + 119.467485T - 22.9143287T \ln T - 0.004062566T^2 + 1.7641 \times 10^{-7}T^3 + 56,377T^{-1}$
Zr		800–2607	$+50,827.232 - 179.818561T + 19.539341T \ln T - 0.026524167T^2 + 1.667839 \times 10^{-6}T^3 - 3,861,125T^{-1}$
		2607–4500	$-17,161.807 + 349.673561T - 51.8816T \ln T$
	(α Zr)	298.14–2128	$-7827.595 + 125.64905T - 24.1618T \ln T - 0.00437791T^2 + 34,971T^{-1}$
	(HCP-A3)	2128–6000	$-26,085.921 + 262.724183T - 42.144T \ln T - 1.342895 \times 10^{+31}T^{-9}$
	(β Zr)	298.14–2128	$-525.539 + 124.9457T - 25.607406T \ln T - 3.40084 \times 10^{-4}T^2 - 9.729 \times 10^{-9}T^3 + 25,233T^{-1} - 7.6143 \times 10^{-11}T^4$
	(BCC-A2)	2128–6000	$-30,705.955 + 264.284163T - 42.144T \ln T + 1.276058 \times 10^{+32}T^{-9}$
	L	298.14–2128	$+18,147.69 - 9.080812T + 1.6275 \times 10^{-22}T^7 + \text{GHSEZR}$
		2128–6000	$+17,804.661 - 8.911574T + 1.342895 \times 10^{+31}T^{-9} + \text{GHSEZR}$

$$L_{ij}^{v,\phi} = a_{ij}^{v,\phi} + b_{ij}^{v,\phi} T \quad (6) \quad (A_{y'_A} B_{y'_B})_p (A_{y''_A} B_{y''_B})_q$$

3.3. Gibbs energy for the intermediate phases

For RuZr-B2, Ru₂Zr-C14 and HfRu-B2 compounds the Gibbs energies of ϕ , $G^\phi(T)$, are described by the multiple sublattices' model which was developed by Sundman and Agren [17]. Their work was based on earlier models, principally on the ionic model due to Temkin [18] and the two-sublattice model due to Hillert et Staffansson [19]. According to this model, the different species forming the phase occupy one or more sublattices and thermodynamic quantities are expressed as a function of the site fractions. In this model a two sublattice binary compound with concentration dependence is written as:

where y'_A, y'_B, y''_A , and y''_B are, respectively, the fractional site occupation of each component A and B on the various sublattices and p and q are the number of sites of each sublattice.

For this compound, the different terms in Eq. (2) are expressed as follows:

- the molar Gibbs reference energy:

$$G_m^{\text{ref}} = y'_A y''_A G_{A:A}^0 + y'_A y''_B G_{A:B}^0 + y'_B y''_A G_{B:A}^0 + y'_B y''_B G_{B:B}^0 \quad (7)$$

- the molar Gibbs ideal energy of mixing:

Table 5

Optimized set of parameters of the Ru–Zr system; L = liquid

System	Phase	Parameter values (J/mol of atoms)
Ru–Zr	L	$L_{\text{Ru,Zr}}^{0,L} = -190756 + 49.4724T$
		$L_{\text{Ru,Zr}}^{1,L} = +2922$
	Ru ₂ Zr (C14)	$G_{\text{Ru,Zr}}^{0,C14} = +15000 + 3\text{GHSERRU}$
		$G_{\text{Zr,Ru}}^{0,C14} = +126,208 - 9.0767T + \text{GHSERRU} + 2\text{GHSEZR}$
		$G_{\text{Ru,Zr}}^{0,C14} = -96,208 + 9.0767T + \text{GHSERRU} + 2\text{GHSERRU}$
		$G_{\text{Zr,Zr}}^{0,C14} = +15,000 + 3\text{GHSERRU}$
	(HCP-A3)	$L_{\text{Ru,Ru,Zr}}^{0,C14} = L_{\text{Zr,Ru,Zr}}^{0,C14} = +40,000$
		$G_{\text{Ru,Va}}^{0,hcp-a3} = +\text{GHSERRU}$
		$G_{\text{Zr,Va}}^{0,hcp-a3} = +\text{GHSEZR}$
		$L_{\text{Ru,Zr,Va}}^{0,hcp} = -99,951 + 46.1136T$
	RuZr (BCC-B2)	$G_{\text{Ru,Zr,Va}}^{0,bcc-b2} = G_{\text{Zr,Ru,Va}}^{0,bcc-b2} = -29,614 + 1.3547T$
		$L_{\text{Ru,Zr,Ru,Va}}^{0,bcc-b2} = L_{\text{Ru,Zr,Zr,Va}}^{0,bcc-b2} = +29,614 - 1.3547T$
		$L_{\text{Ru,Zr,Zr,Va}}^{0,bcc-b2} = L_{\text{Zr,Ru,Zr,Va}}^{0,bcc-b2} = +37,727 - 1.3547T$
		$L_{\text{Ru,Zr,Zr,Va}}^{1,bcc-b2} = L_{\text{Zr,Ru,Zr,Va}}^{1,bcc-b2} = +8113$
	(BCC-A2)	$L_{\text{Ru,Zr,Ru,Zr,Va}}^{0,bcc-a2} = -32,452$
		$G_{\text{Ru,Va}}^{0,bcc-a2} = +\text{GRUBCC}$
		$G_{\text{Zr,Va}}^{0,bcc-a2} = +\text{GZRBCC}$
		$L_{\text{Ru,Zr,Va}}^{0,bcc-a2} = -160,350 + 48.4494T$

L = liquid. The temperature range is $298.15 \leq T \leq 6000$. Parameters which are not listed are equal to zero.

Table 6
Optimized set of parameters of the Hf–Ru system

System	Phase	Parameter values (J/mol of atoms)
Hf–Ru	L	$L_{\text{Hf,Ru}}^{0,\text{L}} = -283,785 + 85.2644T$
		$L_{\text{Hf,Ru}}^{1,\text{L}} = 2371$
	(HCP-A3)	$G_{\text{Hf,Va}}^{0,\text{hcp-a3}} = +\text{GHSERHF}$
		$G_{\text{Ru,Va}}^{0,\text{hcp-a3}} = +\text{GHSERRU}$
		$L_{\text{Hf,Ru,Va}}^{0,\text{hcp}} = -112,338 + 34.1139T$
	HfRu	$G_{\text{Hf,Ru,Va}}^{0,\text{bcc-b2}} = G_{\text{Ru,Hf,Va}}^{0,\text{bcc-b2}} = -50,182 + 9.1804T$
		$L_{\text{Hf,Ru,Hf,Va}}^{0,\text{bcc-b2}} = L_{\text{Hf,Hf,Ru,Va}}^{0,\text{bcc-b2}} = +60,182 - 9.1804T$
	(BCC-B2)	$L_{\text{Hf,Ru,Ru,Va}}^{0,\text{bcc-b2}} = L_{\text{Ru,Hf,Ru,Va}}^{0,\text{bcc-b2}} = +50,182 - 9.1804T$
		$L_{\text{Hf,Ru,Hf,Va}}^{1,\text{bcc-b2}} = L_{\text{Hf,Hf,Ru,Va}}^{1,\text{bcc-b2}} = +10,000$
		$L_{\text{Hf,Ru,Ru,Va}}^{0,\text{bcc-b2}} = -40,000$
	(BCC-A2)	$G_{\text{Hf,Va}}^{0,\text{bcc-a2}} = +\text{GHFBCC}$
		$G_{\text{Ru,Va}}^{0,\text{bcc-a2}} = +\text{GRUBCC}$
		$L_{\text{Hf,Ru,Va}}^{0,\text{bcc-a2}} = -202,710 + 59.5937T$

L = liquid. The temperature range is $298.15 \leq T \leq 6000$. Parameters which are not listed are equal to zero.

$$G_{\text{m}}^{\text{id}} = RT [p(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + q(y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B)] \quad (8)$$

- the Gibbs excess energy of mixing:

$$G_{\text{m}}^{\text{ex}} = y'_A y'_B [y''_A L_{\text{A,B:A}} + y''_B L_{\text{A,B:B}}] + y''_A y''_B [y'_A L_{\text{A:A,B}} + y'_B L_{\text{B:A,B}}] + y'_A y'_B y''_A y''_B L_{\text{A,B:A,B}} \quad (9)$$

where $L_{i,j,i} = y'_i y'_j [(a_0 + b_0 T) + (a_1 + b_1 T) (y'_i - y'_j)]$

The Ru_2Zr -C14 Laves phase is described with two sublattices $(\text{Ru,Zr})_2(\text{Ru,Zr})_1$ to simplify the thermodynamic description when considering additional alloying elements. Due to the lack of experimental data, some parameters had to be estimated. The Gibbs energy of formation of the metastable stoichiometric compounds $\Delta G_{\text{Ru,Ru}}^{\text{C14}}$ and $\Delta G_{\text{Zr,Zr}}^{\text{C14}}$ was fixed to be equal to 15,000 J/mol of phase. Moreover, a constraint between the Gibbs energy of formation of the stoichiometric compounds defined by the model $(\text{Ru,Zr})_2(\text{Ru,Zr})_1$ was used to account the Wagner–Schottky type defects. This assumption is expressed in Table 5.

The RuZr -B2 and HfRu -B2 phases are expressed with the sublattice model with vacancies (Va) as the main defect. The three-sublattice model $(\text{Ru,Me})_{0.5}(\text{Ru,Me})_{0.5}(\text{Va})_3$, where $\text{Me} = \text{Zr}$ or Hf allows a phase extension to the Me-rich side which is different from the Ru-rich side. Compared with the model used for the description of the C14 phase, the description of the RuZr -B2 and HfRu -B2 phases needs an extra term in order to consider the ordering energy contribution.

$$G_{\text{m}} = G_{\text{m}}^{\text{dis}}(x_i) + \Delta G^{\text{ord}}(y'_i, y''_i) - \Delta G^{\text{ord}}(x'_i, x''_i)$$

$G_{\text{m}}^{\text{dis}}(x_i)$ is the molar Gibbs energy contribution from the disordered state BCC-A2 and $\Delta G^{\text{ord}}(y'_i, y''_i) - \Delta G^{\text{ord}}(x'_i, x''_i)$ is the ordering contribution equal to zero in the disordered state. In the present work, a single function is used in order to describe the Gibbs energy of the A2 and B2 phases. The corresponding transition between A2 and B2 does not appear in any phase diagram. A similar treatment has been adopted for the A2 and B2 phases in Ref. [20]. The symmetry of the model for the B2 phase is taken into account by imposing the relations:

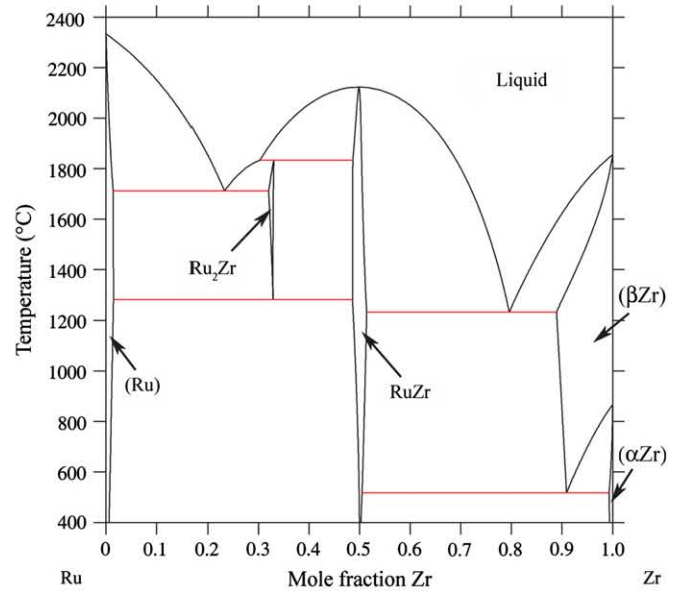


Fig. 2. Calculated Ru–Zr phase diagram.

$$G_{\text{A:B:Va}}^{0,\text{bcc-b2}} = G_{\text{B:A:Va}}^{0,\text{bcc-b2}}$$

$$L_{\text{A,B:A:Va}}^{v,\text{bcc-b2}} = L_{\text{A:A,B:Va}}^{v,\text{bcc-b2}}$$

$$L_{\text{A,B:B:Va}}^{v,\text{bcc-b2}} = L_{\text{B:A,B:Va}}^{v,\text{bcc-b2}}$$

4. Results and discussion

The modeling of the two binary systems is carried out by taking into consideration all the relevant experimental data which are detailed in Section 2. The optimization of the system was performed according to the CALPHAD method [21] using the Parrot module [22] in the Thermo-Calc software [2].

4.1. Ru–Zr

Taking into account the few experimental data, the calculated phase diagram as shown in Fig. 2 is in good agreement with the experimental phase diagram assessed by Okamoto

Table 7

Experimental, estimated and calculated values of enthalpy of formation (kJ/mol of atoms) of the HfRu -B2, RuZr -B2 and Ru_2Zr compounds

Reference	Enthalpy of formation (kJ/mol of atoms)		
	Ru_2Zr	RuZr	HfRu
[7]		-68.7 ± 3.4	-91.7 ± 5.2
[8] ^a	-32.0 ± 0.9	-55.8 ± 2.3	
[8] ^b	-32.1	-55.8	
[14]			-88.6 ± 1.2
[23]	-49	-53	-57
[24]	-78	-88	-77
[25]		-65	-70
This work	-31.4	-56	-87.6

^a Experimental.

^b Calculated.

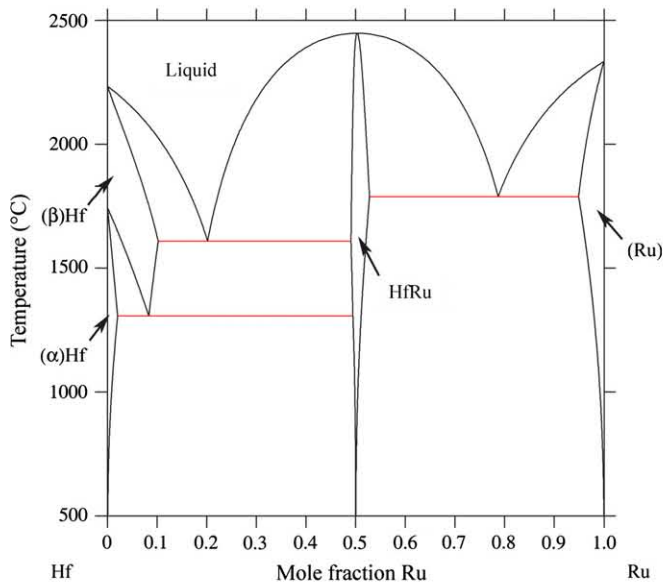


Fig. 3. Calculated Hf–Ru phase diagram.

[6]. The experimental and calculated invariant temperatures and compositions are given in Table 2 and the final set of parameters is listed in Table 5. The experimental data for enthalpies of formation of intermediate compounds RuZr and Ru₂Zr are compared in Table 7 to those which are calculated by the present optimization and by different estimation models [23–25]. It also shows a good agreement.

4.2. Hf–Ru

As a starting point of the optimization, the authors introduced the calculated liquid parameters obtained in the case of the Ru–Zr system. The second step consisted in the addition of the HfRu-B2 phase (with no interaction parameters) in the calculation to ensure an acceptable congruence temperature. Then the eutectic invariants between the primary solid solutions and HfRu-B2 were introduced. At last their solubility ranges were adjusted while parameters of the liquid phase were fixed.

As written in Section 2, the experimental data on this binary system are very limited. The optimized phase diagram is compared to the experimental data in Fig. 3, and shows a good agreement with the experimental phase diagram. All experimental and calculated invariant temperatures and compositions are reported in Table 3 and the final set of parameters is listed in Table 6. Table 7 compares the enthalpies of formation of the HfRu compound from Topor and Kleppa [7] and

Aba [14] and the calculated values by the present optimization and by different estimation models [23–25].

5. Conclusion

A consistent set of thermodynamic parameters is determined for the two Ru–Zr and Hf–Ru systems. The present modeling takes into account the ordered B2 phase existing in each system (RuZr-B2 and HfRu-B2 phases). The resulting phase diagrams are in good agreement with the available compiled data as well for diagrammatic information as for thermodynamic measures.

References

- [1] Hack K, editor. The SGTE Casebook: Thermodynamics at work. London: The Institute of Materials; 1996.
- [2] Sundman B, Jansson B, Andersson JO. Calphad 1985;9:153–90.
- [3] Raub E, Röscher E. Zeitschrift für Metallkunde 1963;54:455–62.
- [4] Eremenko VN, Semenova EL, Shtepa TD. Russian Metallurgy 1980;2: 177–80.
- [5] Eremenko VN, Khoruzhaya VG, Shtepa TD. Russian Metallurgy 1988;1: 194–8.
- [6] Okamoto H. Journal of Phase Equilibria 1993;14:225–7.
- [7] Topor L, Kleppa OJ. Metallurgical Transactions A 1988;19:1061–6.
- [8] Mahdoui K, El-Aissaoui K, Charles J, Bouirden L, Gachon JC. Intermetallics 1997;5:111–6.
- [9] Charles J, Gachon JC, Hertz J. Calphad 1985;9:35–42.
- [10] Charles J, Notin M, Rahmane M, Hertz J. Journal of Phase Equilibria 1992;13:497–506.
- [11] Eremenko VN, Kriklya LS, Khoruzhaya VG, Shtepa TD. Powder Metallurgy and Metal Ceramics 1991;30:765–70.
- [12] Okamoto H. Journal of Phase Equilibria 1994;15:366–7.
- [13] Gulamova DD, Raevskaya MV, Sokolovskaya EM. Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 2: Khimiya 1972;13:546–50.
- [14] Aba B. Thesis, Université de Nancy 1; 1992.
- [15] Dinsdale AT. Calphad 1991;15:317–425.
- [16] Redlich O, Kister AT. Industrial and Engineering Chemistry 1948;40: 345–8.
- [17] Sundman B, Agren J. The Journal of Physics and Chemistry of Solids 1981;42:297–301.
- [18] Temkin M. Acta Physica et Chemica 1945;20:411–20.
- [19] Hillert M, Staffansson LI. Acta Chemica Scandinavica 1970;24:3618–26.
- [20] Prins SN, Cornish LA, Stumpf WE, Sundman B. Calphad 2003;27:79–90.
- [21] Kaufman L, Bernstein H. Computer calculation of phase diagrams. New York: Academic Press; 1970.
- [22] Jansson B. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm; 1984.
- [23] Colinet C, Pasturel A, Hicter P. Calphad 1985;9:71–99.
- [24] de Boer FR, Boom R, Mattens WCM, Miedema AR, Niessen AK. Cohesion in metals: transition metal alloys. In: de Boer FR, Pettifor DG, editors. Amsterdam: North Holland Physics; 1988.
- [25] Watson RE, Bennett LH. Calphad 1984;8:307–21.
- [26] Dwight AE. Transactions of the Metallurgical Society of AIME 1959;215:283–6.

Kinetics of high temperature oxidation of $(\text{Nb},\text{Co},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ and $(\text{Nb},\text{Co},\text{Cr})_8\text{Si}_7$ silicide compounds

F. Zamoum^{*}, T. Benlaharche, N. David, R. Podor, M. Vilasi

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral UMR7555, Université Henri Poincaré Nancy I, 54506 Vandœuvre-Lès-Nancy, France

Received 12 September 2007; received in revised form 27 November 2007; accepted 6 December 2007

Available online 20 February 2008

Abstract

$\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ (isostructural to $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$) and $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ (isostructural to $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$) intermetallic compounds have been studied from the oxidation point of view. Isothermal oxidation results at 1300 °C are discussed. The volatilisation of the external chromia layer formed by oxidation on $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ was quantified by analysing the thermogravimetric curves on the basis of the differential equation that describes the oxidation kinetics. $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ is a typical SiO_2 -forming compound with a parabolic oxidation constant $k_p' = 6 \times 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$. $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ oxidises by formation of a duplex SiO_2 – Cr_2O_3 layer but is mainly a Cr_2O_3 -forming compound with $k_p' = 1.8 \times 10^{-11} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$ and the linear volatilisation constant $k_l' = 1.85 \times 10^{-9} \text{ g}/\text{cm}^2 \text{ s}$. Transformation of $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{CrSi}_6$ into $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ slows down the diffusion of Cr towards the surface leading to an overall decreasing of the Cr_2O_3 formation rate.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Silicides, various; G. Aerospace constructional uses; C. Coatings, intermetallic and otherwise; B. Oxidation

1. Introduction

Future aerospace applications will require materials with increasing performances, *i.e.* greater resistance to creep and environmental degradation resistances, under higher temperatures. This is the reason why metallic systems based on refractory metals are considered as candidates for replacing nickel-based superalloys which have reached their limit in temperature capability [1]. Among the elements belonging to the family of refractory metals, niobium alloys have received great attention because niobium has the lowest density of all the refractory metals (8.58 as compared to 8.91 for nickel). Unfortunately, their use under extreme environmental conditions is limited owing to their poor oxidation resistance, even though some improvements have been achieved through the developments of Nbss/ Nb_5Si_3 -based in situ composites [2–5]; protective coatings are thus required. A pack

cementation process for the deposition of binary and ternary silicide coatings has been developed these past years [6]. For example, both niobium and niobium alloys have been coated in isothermal conditions from mono-, two- or three-phase Fe–Cr–Si alloys whose compositions correspond to Si levels higher than 37.5 at%. In all cases, the coating grows under diffusion conditions and its composition is closely correlated with that of the masteralloy. Therefore, it has been concluded that better knowledge of the ternary and quaternary phase diagrams should allow choosing the “diffusion path”, and therefore the masteralloy composition, leading to the formation of the required coating, *i.e.* constituted of phases selected according to their mechanical and chemical behaviours. Thus, several works have led to assessing the quaternary Nb–Fe–Cr–Si phase diagram [7], in which a new quaternary silicide $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ ($(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ -type compound where $\text{T} = \text{Nb}$ and $\text{T}' = \text{Fe} + \text{Cr}$) was especially studied [8]. It was shown (i) that this compound is stable over a narrow composition range and (ii) that its crystallographic structure could be characterised as a combination of elemental blocks of the $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$ - and $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ -type structures. Since $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ and $(\text{T} + \text{T}')_6\text{Si}_5$ -type

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 46 52; fax: +33 3 83 68 46 11.
E-mail address: ferhath.zamoum@lcsm.uhp-nancy.fr (F. Zamoum).

compounds have been reported in many other systems, new quaternary silicides $(TT')_7Si_6$, where Nb was substituted by Ti and Fe by Co or Ni, have been characterised from a crystallographic point of view as well as their oxidation behaviour at high temperature. Different coatings based on $(TT')_7Si_6$ ($T = Nb + Ti$; $T' = Fe + Cr$, $Co + Cr$, $Ni + Cr$) masteralloys have also been synthesised and tested as concerns their oxidation [9].

In this paper, we report the results of an isothermal oxidation study at $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ¹ of the $(Nb,Co,Cr)_7Si_6$ and $(Nb,Co,Cr)_8Si_7$ compounds belonging, respectively, to the $(TT')_7Si_6$ and $T_4T_4'Si_7$ silicide families in order to quantify their protective capability so as to assess the possibility of synthesising new coatings comprising them as superficial layer. Since the $(Nb,Co,Cr)_7Si_6$ silicide is covered by an external Cr_2O_3 layer which suffers from a volatilisation phenomenon when the exposure temperature exceeds $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a mathematical treatment of the thermogravimetric curves is proposed to evaluate both parabolic alloy oxidation, as well as linear chromia volatilisation rates.

2. Experimental

2.1. Alloy preparations

Alloys were prepared from the elemental components in the form of powders with nominal purities of 99.8% except for Cr (99.6%). The niobium powder was 325 mesh. Prior to sintering, the elemental powders were weighed, then blended manually in an agate mortar respecting the atomic ratios $M/Si = 7/6$ and $8/7$ in order to obtain homogeneous mixtures. The mixtures were introduced into silica tubes which were evacuated, partially filled with Ar (2×10^4 Pa) and sealed. A pre-alloying step was performed by annealing the mixtures for 5 days at $1200\text{ }^\circ\text{C}$, in order to obtain the silicide compound at thermodynamic equilibrium. Then, the alloyed powders were examined by X-ray diffraction (XRD) using a Philips Xpert-Pro diffractometer (θ – θ Bragg–Brentano geometry – $\lambda_{Cu\ K\alpha} = 1.5418\text{ \AA}$) to determine that the single-phase silicide was obtained. The final step of synthesis consisted in hot pressing, carried out using a high temperature furnace equipped with a 10^4 DaN uniaxial press. The pre-alloyed powders were introduced into a graphite die, coated with BN applied by spraying. Boron nitride works as a diffusion barrier between graphite and metallic powders, thus limiting metallic carbide formation. The conditions of hot pressing, *i.e.* pressure and temperature *vs.* time, are reported in Fig. 1.

The cylindrical ingots obtained have a density near 6.5, which is very close to the theoretical density of the silicide compounds we are studying.

¹ Considering that the main goal of using niobium alloys is to enhance the temperature capability of the high temperature materials for aeronautical turbines, the very high temperature of $1300\text{ }^\circ\text{C}$, which is beyond the limit of current Ni-based alloys, was chosen.

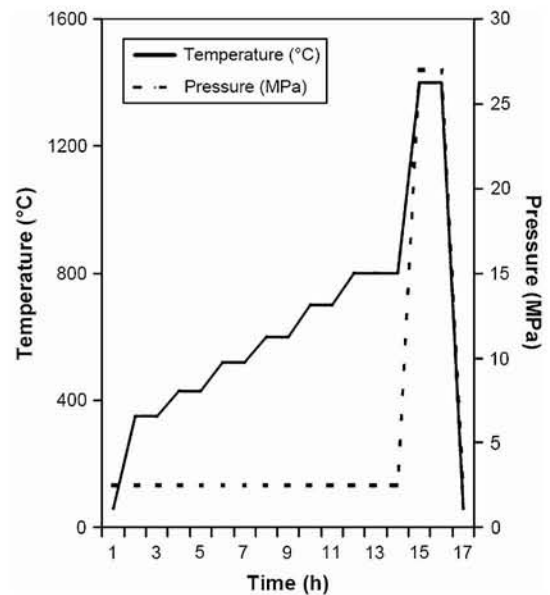


Fig. 1. Temperature and pressure sequences used to synthesise alloys during hot pressing.

2.2. Thermogravimetric analyses

Oxidation experiments were conducted at $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in a SETARAM MTB10-8 type automatic-recording balance ($1\text{ }\mu\text{g}$ sensitivity). The cylindrical samples, polished to the 1200 grid, were hung in the hot zone of the thermobalance furnace by a platinum wire. Dry air was then introduced into the reaction chamber at 1 atm, at a flow rate of 1.5 l/h. Each sample was heated at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ up to the test temperature, then the experiment was carried out for 100 h (except for catastrophic oxidation situations). The time at which the test temperature was achieved was considered as the origin of the thermogram.

The curves obtained must be corrected by the mass loss of the platinum wire. Indeed, platinum is subject to PtO formation and vaporisation at high temperatures under oxidising conditions [10]. Fig. 2 shows the vaporisation curve of PtO at $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Note that the same Pt wire is used for all thermogravimetric measurements.

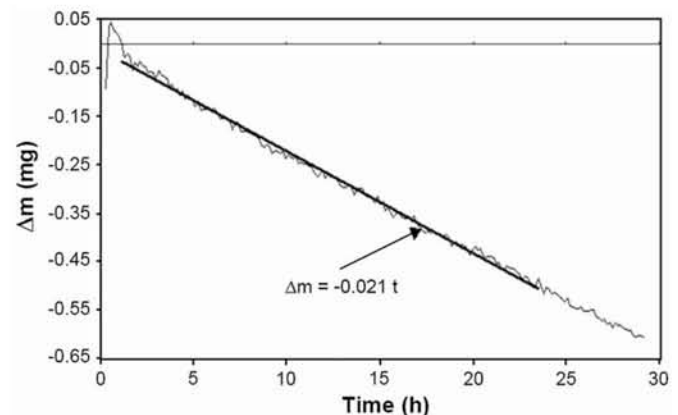


Fig. 2. Vaporisation of Pt wire at $1300\text{ }^\circ\text{C}$ under an air flux equal to 1.5 l/h.

2.3. Metallographic study

After testing and surface analyses by XRD, the samples were embedded in a cold resin (Araldite CY230 + Strengthener Escil HY956) and polished, first with SiC paper from 400 to 2400 grid under water, then finished with 1 μm diamond paste (DP-Suspension P of Struers).

The samples were observed using a Philips XL30 scanning electron microscope (SEM) in the back scattered electron mode under a 20 kV acceleration voltage. An energy dispersive spectrometry (EDS) device was used to analyse the external oxide scale. Moreover, the samples were analysed by Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) using a Cameca SX50 microprobe.

2.4. Coefficient of thermal expansion (CTE) measurements

The CTE measurements were carried out using a SETARAM TMA-92 dilatometer. These experiments rely on a thermal cycling which involves heating at a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ rate, a dwell time of about 5 min at 1300 $^{\circ}\text{C}$ and then cooling at 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Metallographic characterisation of as-sintered alloy

Alloys synthesised by the sintering method contain almost no porosity. The syntheses of neither the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ nor the $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ compound led to one-phase alloys, even if the target phase was by far the predominant one, as shown in Table 1.

This result is probably due to the very narrow stability domain of each phase. In addition, micron range silica grains (5–10 μm) are homogeneously dispersed from the surface to the bulk in both alloys (Fig. 3). Other syntheses with prealloying in vacuum instead of under an Ar atmosphere led to the same results.

3.2. Metallographic characterisation of oxidised sample

3.2.1. $(\text{Nb},\text{Co},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ silicide

Samples of the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ silicide were oxidised at 1300 $^{\circ}\text{C}$ and observed after different oxidation durations. Their metallographic study was made difficult by the strong spallation of the oxide scale during cooling of the samples. Nevertheless, non-spalled areas were constituted of a convoluted greenish oxide (Fig. 4a). Irrespective of the duration of the oxidation

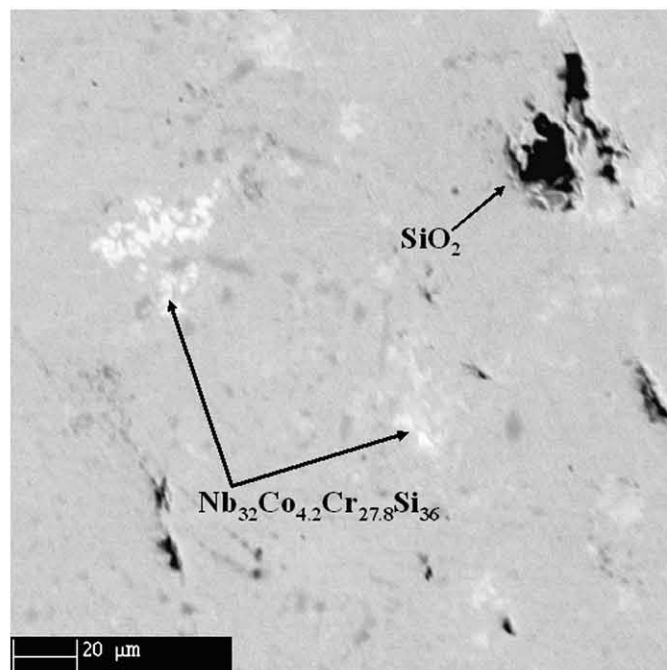


Fig. 3. Microstructure of $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ alloy after synthesis.

process, the cross-section observations revealed two morphologies.

When the oxide scale is thin, compact and regular, it is constituted by chromia convoluted at the surface and by a thin silica underscale. XRD analyses also evidenced the presence of chromia but did not give any information concerning silica which is probably masked by the superficial chromia layer. A $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ -type silicide with the formula $\text{Nb}_{27.6}\text{Co}_{27.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Si}_{44.5}$ forms between the silica scale and the bulk $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ alloy. Its growth results from the preferential oxidation of the chromium contained in the substrate. This morphology is observed on 97% of the samples' surface (Fig. 4b).

On 3% of the sample surface, the oxide scale is thicker and very porous. It is mainly constituted of chromia, but also contains some grains of CoCr_2O_4 . As before, a thin silica layer is formed under this oxide scale. With this specific morphology, a $(\text{TT}')_5\text{Si}_3$ -type silicide forms underneath this oxide scale identified by electron microprobe to be $\text{Nb}_{30.15}\text{Co}_{27.55}\text{Cr}_{4.6}\text{Si}_{37.7}$. The formation of this silicide is due to the selective oxidation of the chromium contained in $\text{Nb}_{32}\text{Co}_{4.2}\text{Cr}_{27.8}\text{Si}_{36}$, the minor phase initially present in the alloy (see Table 1), when it is exposed to air at the surface of the samples (Fig. 5).

Table 1

Synthesis results (the composition written in bold letters is the main phase)

Target composition	Type	XRD result
$\text{Nb}_{21.5}\text{Co}_{19.3}\text{Cr}_{13.8}\text{Si}_{45.4}$	$(\text{TT}')_7\text{Si}_6$	Pure “7/6”
$\text{Nb}_{25.66}\text{Co}_{25.85}\text{Cr}_{1.89}\text{Si}_{46.6}$	$\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$	Pure “4/4/7”

Phase formulae	Proportion of the main phase
Main: $\text{Nb}_{20.8}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{13.1}\text{Si}_{46.1}$	90%
Minor: $\text{Nb}_{23.6}\text{Co}_{25.7}\text{Cr}_{4.1}\text{Si}_{46.6}$	
minor: $\text{Nb}_{32}\text{Co}_{4.2}\text{Cr}_{27.8}\text{Si}_{36}$	
Main: $\text{Nb}_{26.2}\text{Co}_{26}\text{Cr}_{1.5}\text{Si}_{46.3}$	90%
Minor: NbSi_2	

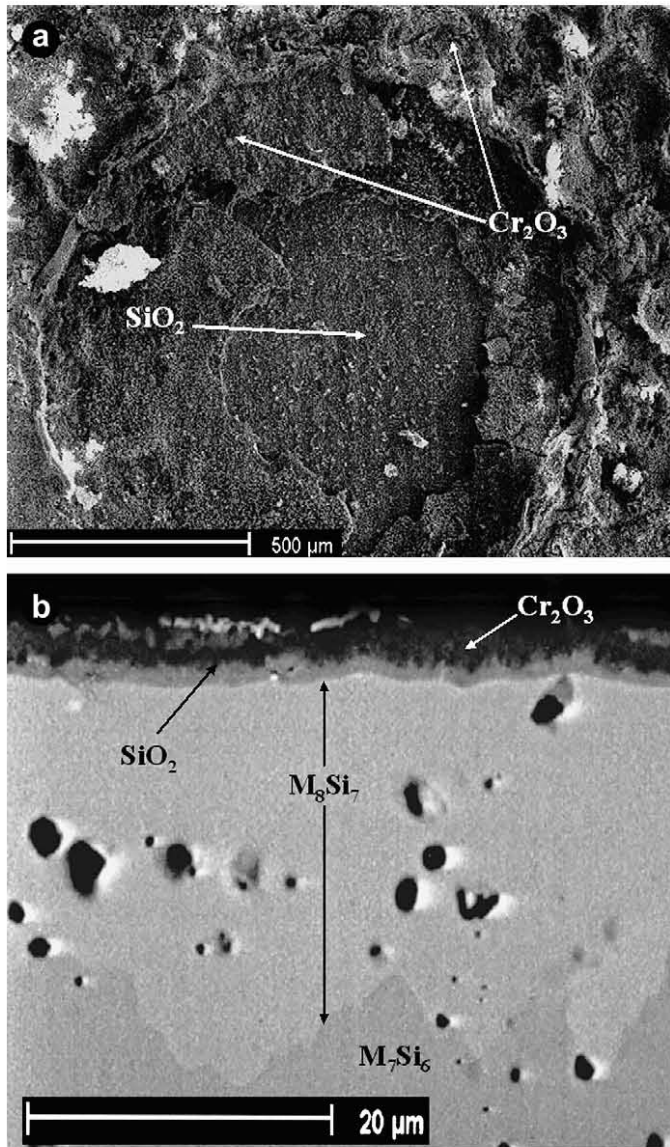


Fig. 4. (a) SEM photograph (SE mode) of the surface of the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ alloy oxidised at 1300 °C. (b) Cross-section of oxidised $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ alloy, protected by a thin $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ duplex layer after a 15 h oxidation test at $T = 1300$ °C: superficial microstructure representative of 97% of the sample surface.

A WDS profile (at%) was performed from the silica– $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ interface (Fig. 6) to the bulk of the substrate. The chromium content decreases logically through the $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ -phase and towards the oxide scale, going from 4 at% to 0 at%. In the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ substrate, the chromium content remains at its initial concentration.

Moreover, the growth of the $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ -type phase underneath the oxide scale appears to be parabolic with time (Fig. 7); the kinetic constant of the growth law is equal to $k_{\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7} = 4.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.2.2. $(\text{Nb},\text{Co},\text{Cr})_8\text{Si}_7$ silicide

Since the oxidation of the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ alloy involves the formation of a $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ -type silicide, it is interesting to study

the oxidation behaviour of the latter in order to appreciate its influence on that of the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ phase.

After heating during 100 h at 1300 °C, coupons of the $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ phase remain covered by a compact oxide layer. EDS and WDS analyses show that the oxide layer is mainly silica convoluted, with the presence of some grains of niobium and cobalt oxide, as well as some chromia (Fig. 8a and b). SEM observations suggest that a part of silica scale is amorphous (glassy aspect) and its low viscosity at 1300 °C allows it to perfectly embed the grains of $(\text{Nb},\text{Co})\text{O}_x$ oxide shown in Fig. 8b.

The broad peak centred at $2\theta = 8^\circ$ on the X-ray diffraction pattern recorded at the surface of this sample seems to confirm the previous conclusion (Fig. 9). Moreover, the cristobalite allotropic form of silica is evidenced too. The coexistence of different forms of silica has already been reported in the literature [11]. From this observation, it is believed that the silica scale formed during the oxidation of the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ alloy at the interface between the chromia scale and the $\text{T}_4\text{T}_4'\text{Si}_7$ phase is also partially amorphous. This structural property of silica allows notably the diffusion of Cr^{III} whose solubility is low but not equal to zero, as it is the case in crystalline forms like cristobalite or tridymite [12].

The WDS profile does not reveal any phase transformation under the oxide scale.

3.3. Thermogravimetric study of $(\text{Nb},\text{Co},\text{Cr})_7\text{Si}_6$ silicide

The thermogravimetric curves obtained for three different samples, named, respectively, 76Co1, 76Co3 and 76Co32, of the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ alloy at 1300 °C presented in Fig. 10, show a rapid mass gain which presents a maximum between 21 and 48 h (*i.e.* 75,000–1,700,000 s) of oxidation. Then, a continuous and near-linear mass loss is observed.

The maximum measured mass gains for each curve are reported in Table 2.

The values of mass gains reported in Table 2 are low, but show plenty of scatter, since they can fluctuate from 0.35 mg/cm² to 1 mg/cm². This is probably due to the chromium concentration at the surface of the alloy, knowing that the global composition of the surface is related to the proportion of minor phases $(\text{Nb}_{23.6}\text{Co}_{25.7}\text{Cr}_{4.1}\text{Si}_{46.6})$ and $(\text{Nb}_{32}\text{Co}_{4.2}\text{Cr}_{27.8}\text{Si}_{36})$, see Table 1). In addition, the different values obtained can be explained by the initial transient oxidation stage occurring during the temperature rise in the furnace; during this period, unstable oxides such as CoCr_2O_4 can form.

3.3.1. Mathematical processing (determination of oxidation and volatilisation rate constants)

In order to calculate the oxidation rate of the $(\text{TT}')_7\text{Si}_6$ -type alloy, we consider that the alloy is mainly a chromia-former. But unlike Al_2O_3 , which develops on the external surface of alumina-forming alloys when oxidised at high temperature, chromia is not stable when the exposure temperature is too high. Indeed, when the temperature exceeds 1000 °C, the chromia oxide suffers from a volatilisation phenomenon. The

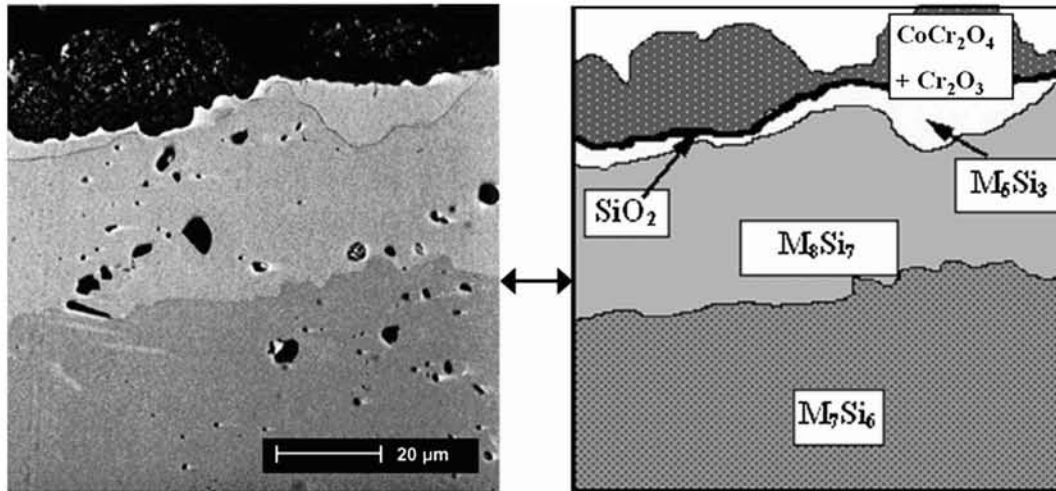


Fig. 5. Cross-section of oxidised $(TT')_7Si_6$ alloy, protected by a thick porous Cr_2O_3 scale containing some $CoCr_2O_4$ grains after a 15 h oxidation test at $T = 1300^\circ C$: superficial microstructure representative of 3% of the sample.

external part of the Cr_2O_3 scale is continuously oxidised into CrO_3 , a new oxide that is volatile and leaves the scale in a gaseous form. Therefore, the oxidation kinetics of chromia-forming alloys at very high temperatures must be described as mentioned by many authors with respect to both mass gain kinetics due to chromia formation, and chromia volatilisation due to its oxidation into CrO_3 [13,14].

- Cr_2O_3 formation kinetics: In the case of Cr_2O_3 formation, the mass gain corresponds to oxygen incorporation into the substrate. The oxidation rate is limited by the solid state diffusion of atoms and/or ions that are involved in the reaction. In the Cr_2O_3 oxide layer, the diffusion coefficient of O^{2-} is three orders of magnitude less than that of Cr^{3+} ($D_{Cr^{3+}}/D_{O^{2-}} = 10^3$) [15]; therefore, the chromia formation rate is mainly dependent on Cr^{3+} diffusion. Moreover, at $1300^\circ C$, short-circuits and intergranular diffusion are negligible.

Under these conditions, the oxidation rate can be described by Wagner's law [16]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{pe}}{x} \quad (1)$$

where x is the thickness (cm), k_{pe} the parabolic oxidation rate constant (cm^2/s) and t the time (s) related to the steady state of the oxidation phenomenon at $1300^\circ C$.

- Cr_2O_3 vaporisation kinetics: Chromia vaporisation occurs at the oxide–gas interface at a constant rate. The kinetics of this phenomenon which leads to a decrease of the oxide scale thickness is described by Eq. (2). The mass loss compared to initial mass of the sample corresponds only to the Cr depletion from the substrate.

$$\frac{dx}{dt} = -k_{le} \quad (2)$$

where, k_{le} is the linear volatilisation rate (cm/s).

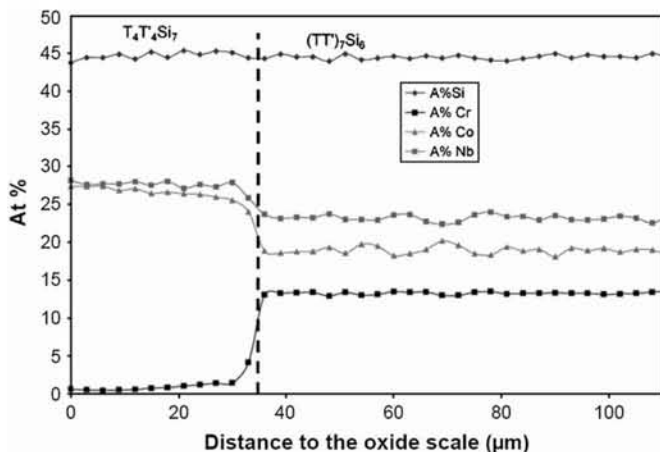


Fig. 6. Concentration profile of elements underneath the oxide scale after 50 h oxidation of $(TT')_7Si_6$ silicide at $T = 1300^\circ C$.

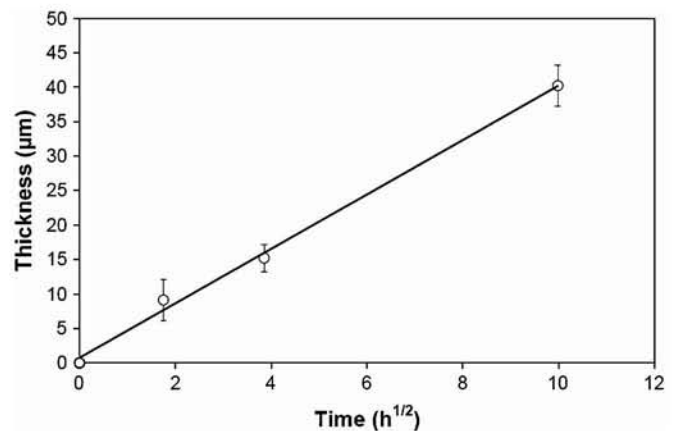


Fig. 7. Growth rate of $T_4T_4'Si_7$ phase during oxidation of $(TT')_7Si_6$ at $T = 1300^\circ C$.

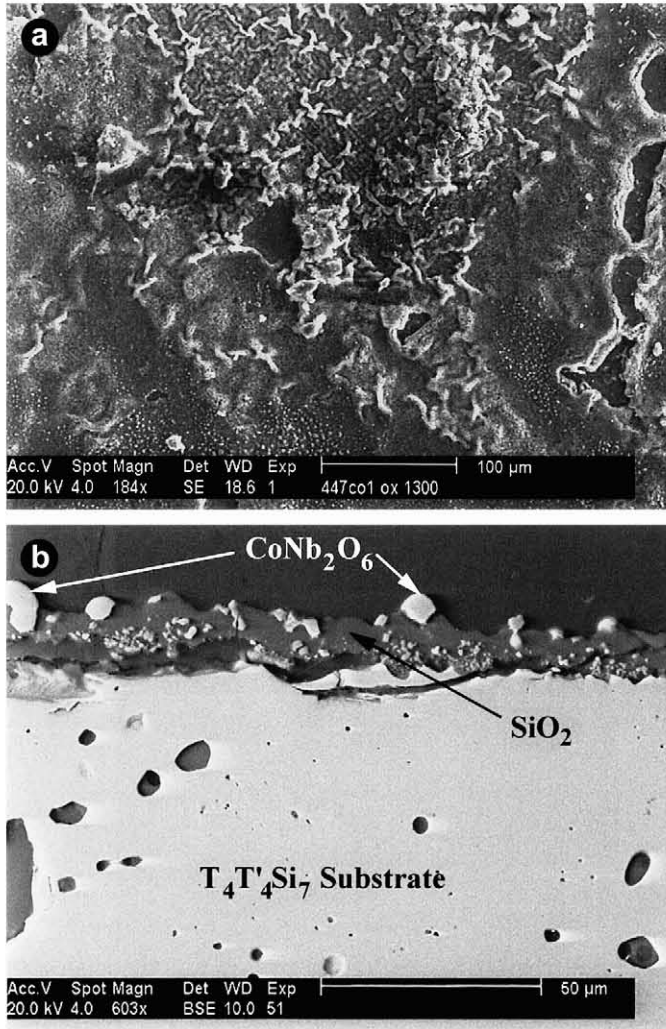


Fig. 8. (a) Surface view of T_4T_4/Si_7 silicide oxidised at 1300 °C. (b) Cross-section of T_4T_4/Si_7 silicide oxidised at 1300 °C. The grey superficial layer is SiO_2 . It contains grains of $CoNb_2O_6$.

After combination of Eqs. (1) and (2), the variation of the oxide thickness with time is given by Eq. (3), which is integrated to obtain Eq. (4):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{pe}}{x} - k_{le} \quad (3)$$

$$t = \frac{-x}{k_{le}} - \frac{k_{pe}}{k_{le}^2} \ln(k_{pe} - k_{le}x) + C \quad (4)$$

where C is the integration constant, which can be determined by using the following condition: $x = 0$ at $t = 0$. Then, Eq. (4) becomes:

$$t = \frac{k_{pe}}{k_{le}^2} \left[-\frac{k_{le}}{k_{pe}} x - \ln \left(1 - \frac{k_{le}}{k_{pe}} x \right) \right] \quad (5)$$

Since the oxide formation rate decreases with time, it can lead to a point at which the Cr^{3+} provided to the oxide–gas interface is balanced by the Cr^{3+} lost due to Cr_2O_3 loss

through CrO_3 vaporisation. So, if Eq. (3) = 0, this particular limiting thickness can be given by

$$x_{lim} = \frac{k_{pe}}{k_{le}} \quad (6)$$

If the oxide scale reaches this thickness, Eq. (5) can no longer be considered to describe the oxidation kinetics.

In addition, if we consider the mass variation due to O^{2-} fixation by the forming oxide scale, Eq. (3) becomes:

$$\frac{d\Delta m_{oxide}}{dt} = \frac{k'_p}{\Delta m_{oxide}} - k'_l \quad (7)$$

where

$$\frac{\Delta m_{oxide}}{S} = x \times \rho_{Cr_2O_3} \times \frac{3 \times M_{O^{2-}}}{M_{Cr_2O_3}} = x \times A \quad (8)$$

$$k'_p = \frac{k_{pe}}{A^2} \quad (9)$$

$$k'_l = k_{le} \times A \quad (10)$$

and S represents the oxidised surface area (cm^2), $\Delta m_{oxide}/S$ the mass variation due to O^{2-} fixation (g/cm^2), k'_p , the parabolic constant ($g^2/cm^4 s$) and k'_l the linear volatilisation constant ($g/cm^2 s$), $\rho_{Cr_2O_3}$ the density of Cr_2O_3 (g/cm^3), $M_{O^{2-}}$ the atomic mass of oxygen (g/mol) and $M_{Cr_2O_3}$ the molar mass of Cr_2O_3 (g/mol).

On the other hand, the total mass variation given by thermogravimetry $\Delta m/S$ represents the result of the mass gain due to O^{2-} fixation minus the mass loss due to metal loss, knowing that $\Delta m = m_t - m_o$ where m_t is the instantaneous mass of the sample and m_o the initial mass of the sample. Then

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\Delta m_{oxide}}{S} - \frac{\Delta m_{Cr}}{S} \quad (11)$$

where $\Delta m_{Cr}/S$ represents the mass variation due to chromium loss (g/cm^2), and is given by Eq. (12):

$$\frac{\Delta m_{Cr}}{S} = k'_l t = k'_l t \times \frac{2 \times M_{Cr}}{3 \times M_{O^{2-}}} = k'_l t \times B \quad (12)$$

with M_{Cr} the atomic mass of chromium (g/mol).

Combination of Eqs. (7), (11) and (12) leads to Eq. (13).

$$\frac{d(\frac{\Delta m}{S} + k'_l t \times B)}{dt} = \frac{k'_p}{(\frac{\Delta m}{S} + k'_l t \times B)} - k'_l \quad (13)$$

Finally, the partial differential of Eq. (13) gives:

$$\frac{d(\frac{\Delta m}{S})}{dt} = \frac{k'_p}{(\frac{\Delta m}{S} + k'_l t \times B)} - k'_l(1 + B) \quad (14)$$

The graphic representation of $d(\Delta m/S)/dt$ as a function of $1/[(\Delta m/S) + k'_l t \times B]$ leads to obtaining a linear function with k'_p as the slope and $k'_l(1 + B)$ as the y-axis intercept, if k'_l is correctly chosen.

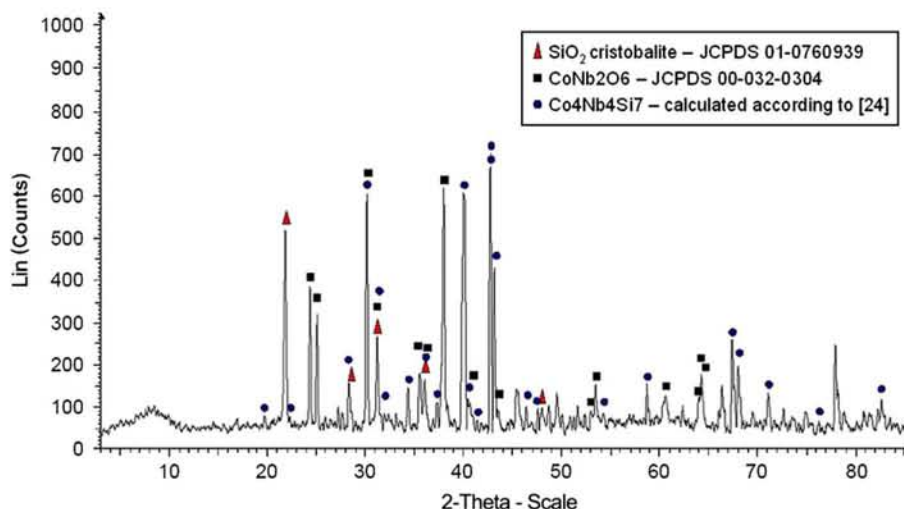


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the $T_4T_4'Si_7$ silicide oxidised at $T = 1300^\circ\text{C}$ [24].

3.3.2. Quantitative results

Before processing data with the above method, the thermogravimetric curves obtained for the different silicide samples and represented in Fig. 10 are fitted with a polynomial function $\Delta m/S = A\sqrt{t} - Bt$, so one avoids artefacts due to the noisy recorded signal related to the great sensitivity of the thermobalance (μg) (*this procedure was not necessary for sample 7/6Co32*). The experimental thermogravimetric data as well as the fitted curve are shown in Fig. 11. The $[d(\Delta m/S)]/dt = f[1/((\Delta m/S) + k'_t \times B)]$ graphs for the three 7/6Co samples, as well as the corresponding best-fit lines are reported in Fig. 12.

The oxidation and volatilisation rates for the three $(TT')_7Si_6$ samples oxidised at $T = 1300^\circ\text{C}$ are reported in Table 3.

3.4. Thermogravimetric study of $(Nb,Co,Cr)_8Si_7$ silicide

The thermogravimetric curve for a $T_4T_4'Si_7$ alloy is reported in Fig. 13. It shows a continuous mass gain with time. The mathematical treatment used for $(TT')_7Si_6$ is performed for this sample. The curve can be fitted with

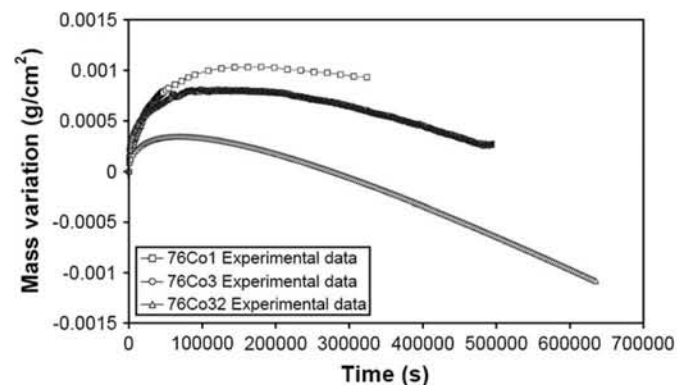


Fig. 10. Thermogravimetric curves for three $(TT')_7Si_6$ alloys at $T = 1300^\circ\text{C}$: experimental curves.

a simple parabolic law characterised by $k_p' = 9.2 \times 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$ and obviously $k_t' = 0$.

3.5. Discussion

The $(TT')_7Si_6$ silicide containing 12 at% chromium is mainly a Cr_2O_3 -former. The average parabolic constant value k_p' , obtained from thermogravimetric results for the samples tested is $k_p' = 1.5 \times 10^{-11} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$. Using this value in a $\ln(K_p) = f(1/T)$ diagram (Fig. 14) allows comparison with the value of typical Cr_2O_3 -, Al_2O_3 - and SiO_2 -forming alloys [17]. Even if the alloy is mainly a Cr_2O_3 -former, its parabolic rate constant at 1300°C is half-way between those of typical Cr_2O_3 - and SiO_2 -forming alloys. This result could be explained by the presence, between the chromium-providing source and the chromia scale, of a silica layer, as well as of the $T_4T_4'Si_7$ phase. These two layers can act as diffusion barriers and, according to the calculated kinetic constant of the growing mechanism, it appears that the $T_4T_4'Si_7$ phase is the more efficient one. Indeed, in the structural transformation of the $(TT')_7Si_6$ phase into the $T_4T_4'Si_7$ one proceeds via a modification of the composition which requires liberation of chromium and silicon as indicated by Eq. (15). Then these elements have to diffuse through the $T_4T_4'Si_7$ phase in order to be oxidised at the substrate surface.

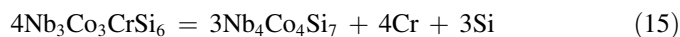


Table 2

Maximum mass gains for $(TT')_7Si_6$ alloys (where S is the sample surface area and Δm is the mass variation; $\Delta m = m_t - m_0$ where m_t is the instantaneous mass of the sample and m_0 the initial mass of the sample)

M_7Si_6 sample	Time to reach $(\Delta m/S)_{\text{maxi}}$ (s)	$(\Delta m/S)_{\text{maxi}}$ (mg/cm^2)
76Co1	180,000	1.00
76Co3	84,862	0.80
76Co32	70,000	0.35

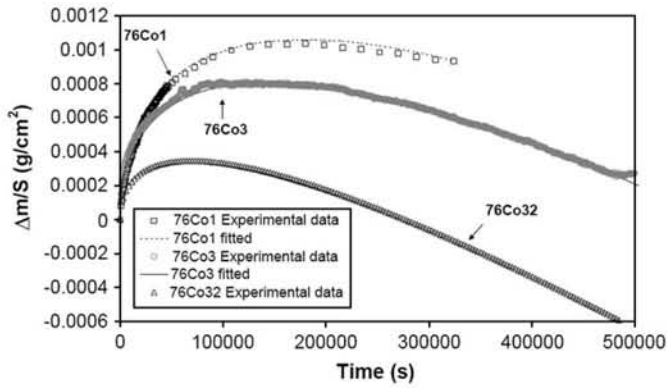


Fig. 11. Thermogravimetric curves for three $(TT')_7Si_6$ alloys at $T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$: experimental and fitted curves.

Therefore, because the growth kinetics law of the $T_4T_4'Si_7$ silicide is parabolic with $k_{T_4T_4'Si_7} = 4.1 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$, it is reasonable to assume that the kinetic limiting step of the phase transformation is the solid state diffusion of elements and notably of chromium. Consequently, because $k_{pe}' = 5.4 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ and $k_{T_4T_4'Si_7} = 4.1 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ are very similar, it can be deduced that the rate limiting step of the oxidation reaction is the diffusion of chromium through the upperside of the intermetallic substrate.

Concerning now the volatilisation linear constants obtained with the mathematical treatment of the thermogravimetric curves relative to $(TT')_7Si_6$ alloys, they are of the same order of magnitude as those reported in the literature for CrO_3 [18,19]. In addition, they have nearly the same value as that obtained by performing an isothermal oxidation test on a compacted pure chromia pellet ($k'_{l(Cr_2O_3)} = 2.2 \times 10^{-9}\text{ g/cm}^2\text{ s}$ or $k'_{l(Cr)} = 1.5 \times 10^{-9}\text{ g/cm}^2\text{ s}$ referring, respectively, to the loss of chromia and of equivalent chromium) under the same conditions as for the silicide compounds (Fig. 15). Note that only orders of magnitude should be a subject of comparison between different values of vaporisation constants for the same temperature, as shown by different authors [19,20]. Mass losses are so much related to the gas flux into the TGA furnace, that a rigorous comparison of the values obtained with different apparatuses is not necessarily significant.

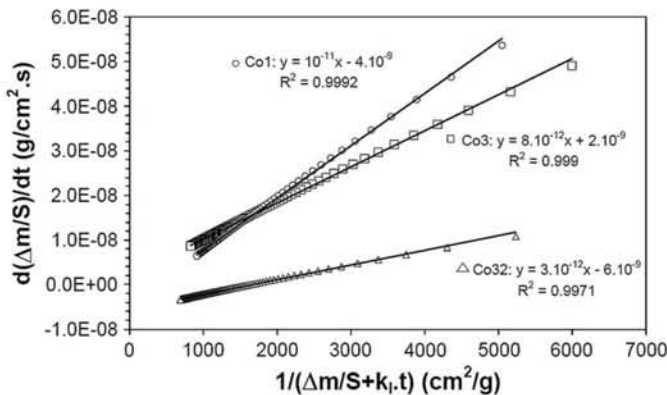


Fig. 12. $d(\Delta m/S)/dt$ vs. $1/[(\Delta m/S) + k'_l t \times B]$ for samples 7/6Co1, 7/6Co3, 7/6Co32.

Table 3

Parabolic and linear constants determined for $(TT')_7Si_6$ alloys for oxidation at $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Sample	Total oxidation time (h)	k_p' ($\text{g}^2/\text{cm}^4\text{ s}$)	k_l' ($\text{g/cm}^2\text{ s}$)
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}

Elsewhere, both $(TT')_7Si_6$ and $T_4T_4'Si_7$ silicides are known to be brittle phases. Nevertheless, as seen in Fig. 4b, the phase transformation which occurs during the oxidation treatment does not lead to crack formations, for the following reasons.

The coefficients of thermal expansion (CTE) for $(TT')_7Si_6$ and $T_4T_4'Si_7$ are very similar. In Fig. 16, the CTE of both silicides are presented with respect to temperature between $800\text{ }^\circ\text{C}$ and $1300\text{ }^\circ\text{C}$. At $1300\text{ }^\circ\text{C}$, which is the oxidation temperature, the $(TT')_7Si_6$ silicide CTE value is equal to $15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, while that of $T_4T_4'Si_7$ is just below $13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, showing therefore the small mismatch that allows avoiding severe cracking during temperature changes as mentioned by Huntz and Boumaza [21].

In comparison with the oxidation behaviour of the $Nb_3Fe_3CrSi_6$ silicide compound [22,23], from which Fe has been substituted by Co for this study, the oxidation of $Nb_3Co_3CrSi_6$ shows several differences.

- The $Nb_{4-x}Co_4Cr_xSi_7$ layer grows faster during the oxidation of $Nb_3Co_3CrSi_6$ than $Nb_{4-y}Fe_4Cr_ySi_7$ during the oxidation of $Nb_3Fe_3CrSi_6$ ($k_{Nb_{4-y}Fe_4Cr_ySi_7} = 2 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ deduced from Fig. 17 and Ref. [22]).
- The chromium content in the Co-containing M_7Si_6 silicide is higher than that in the corresponding Fe-containing compound. This chromium content decreases continuously through the M_8Si_7 layer to the oxide scale from 4 at% to 0 at%.

During oxidation of the Fe– M_7Si_6 phase [22], a Cr gradient appears in the Fe– M_7Si_6 compound from the bulk to the M_7Si_6 – M_8Si_7 interface (Fig. 17). In parallel, the Fe level increases through the Cr-depleted zone. This situation is not

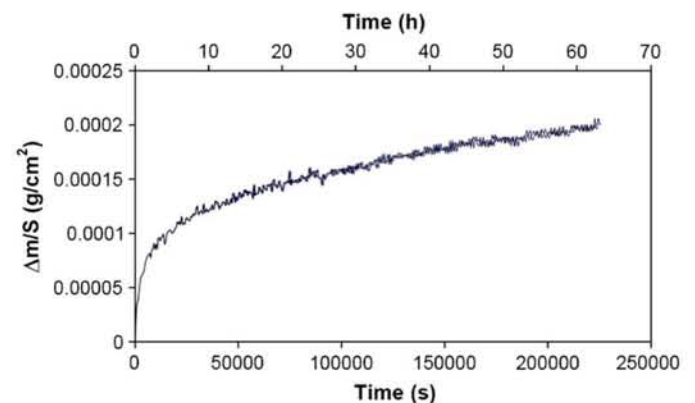


Fig. 13. Thermogravimetric curve for $T_4T_4'Si_7$ silicide oxidised at $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

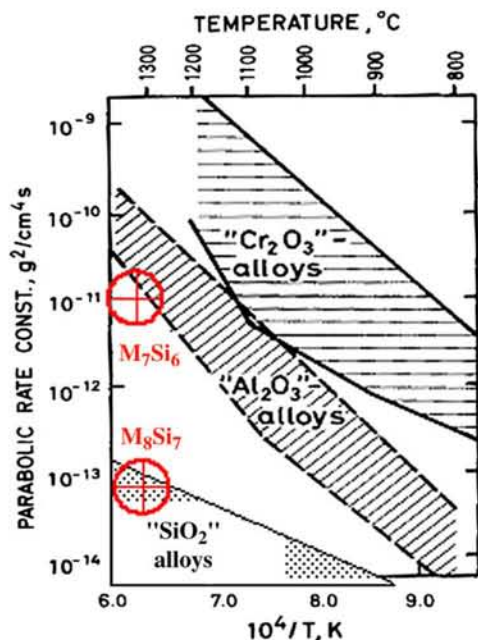


Fig. 14. K_p value fields of chromia-, silica- and alumina-forming alloys [17].

observed with the Co– M_7Si_6 phase for which the Cr content remains constant (Fig. 17).

Finally, these features suggest that $Nb_3Fe_3CrSi_6$ silicide has a stability domain of the solid solution allowing fluctuations of the Cr concentration unlike $Nb_3Co_3CrSi_6$ which appears to be a line compound. Secondly, the phase transformation of $(TT')_7Si_6$ into $T_4T_4'Si_7$ during oxidation is delayed when comparing the behaviours of $Nb_3Fe_3CrSi_6$ and $Nb_3Co_3CrSi_6$. Indeed when the oxide layer is growing, the Cr concentration in $Nb_3Fe_3CrSi_6$ has to reach 4 at% before the structural change can be effective while it remains constant and roughly equal to 13% in $Nb_3Co_3CrSi_6$ which transforms instantaneously into $Nb_4Co_4Si_7$ as soon as Cr is lost. Thus the volume contraction associated with the crystallographic modification is delayed too and this delay should be beneficial for the oxidation resistance of coatings built by the superposition of silicide layers

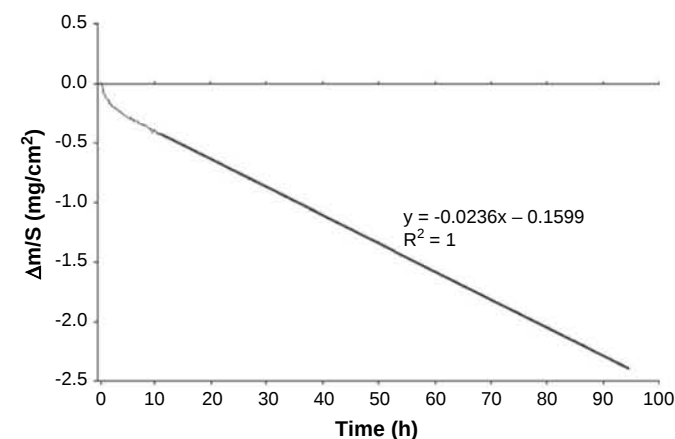


Fig. 15. Oxidation result for a Cr_2O_3 pellet at 1300 °C. (The calculated surface area takes into account only the dimensions of the pellet, and not the sample porosity.)

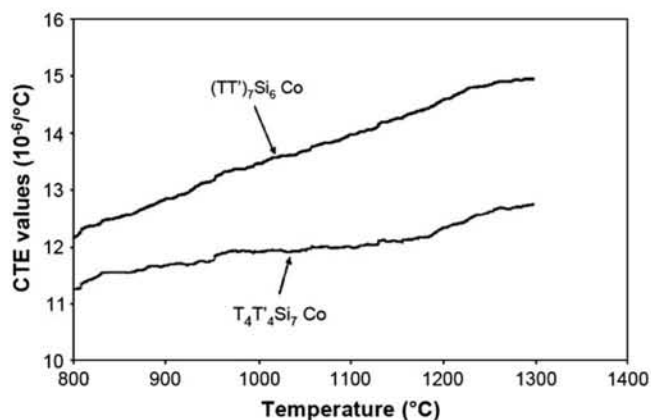


Fig. 16. CTE measurements for both $(TT')_7Si_6$ and $T_4T_4'Si_7$ alloys.

including $(TT')_7Si_6$ as the main phase. This is corroborated by the results of the cyclic oxidation of Co- and Fe-containing coatings: iron-coatings resist more than 100 1 h cycles in air at 1100 °C while the performances of the homologue containing Co are in the range of 40–80 cycles [7].

4. Summary

These investigations of the M_7Si_6 -type silicide have been performed in order to allow future optimisations of silicide coatings on Nb and Nb-based alloys. The oxidation study of the $Nb_3Co_3CrSi_6$ compound in air at 1300 °C has shown a Cr_2O_3 -forming behaviour, and the formation of an $M_4M_4'Si_7$ -type phase in the Cr-depleted zone. This latter phase is an SiO_2 -forming compound at 1300 °C, and therefore slows down the oxidation rate of the bulk M_7Si_6 , by forming a silica diffusion barrier at the interface of the outer Cr_2O_3 and the intermetallic compound. The formation of this second silicide is not detrimental from a thermomechanical viewpoint, considering the coefficients of thermal expansion for the two phases. Moreover, formation and vaporisation rates of the Cr_2O_3 scale protecting $Nb_3Co_3CrSi_6$ have been evaluated through a graphical treatment of the thermogravimetric curves. The difference between the oxidation behaviour of the two intermetallic compounds of the “ $(TT')_7Si_6$ ”-silicide family could be explained by a different

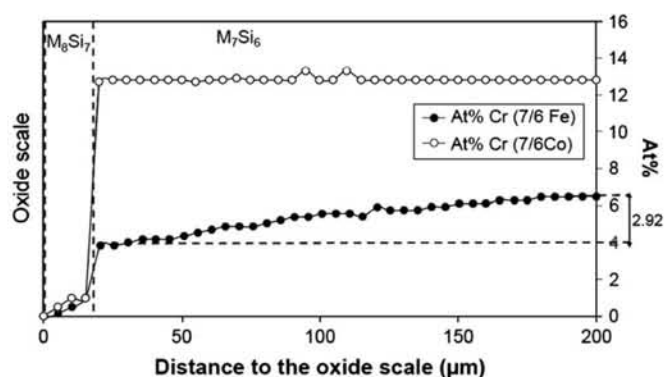


Fig. 17. Comparison of Cr evolution between the two $(TT')_7Si_6$ silicides, $Nb_3Fe_3CrSi_6$ [8] and $Nb_3Co_3CrSi_6$ after oxidation at 1300 °C for 50 h.

composition range of stability along the Cr axis. Complementary investigations on the chromium diffusion in both phases would allow a better explanation of these differences.

Acknowledgments

The authors would like to thank the referees who allowed this paper to be more valuable by their suggestions.

References

- [1] Wittenauer J. *Journal of Metals* August 1990:7.
- [2] Geng J, Tsakiroopoulos P, Shao G. *Intermetallics* 2007:270.
- [3] Geng J, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics* 2007:382.
- [4] Geng J, Shao G, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics* 2006:832.
- [5] David N, Cartigny Y, Belmonte T, Fiorani JM, Vilasi M. *Intermetallics* 2006:464.
- [6] Vilasi M, Cerba P, Steinmetz J, Knabl W, Rhöddhammer P. *Proceedings of the 13th international Plansee seminar*, vol. 3; 1993.
- [7] Vilasi M, François M, Brequel H, Podor R, Venturini G, Steinmetz J. *Journal of Alloys and Compounds* 1998;269.
- [8] Vilasi M, Venturini G, Steinmetz J, Malaman B. *Journal of Alloys and Compounds* 1993;194.
- [9] Vilasi M, François M, Podor R, Steinmetz J. *Journal of Alloys and Compounds* 1998;264.
- [10] Jehn H. *Journal of Less-Common Metals* 1981;78.
- [11] Kurokawa K, Goto D, Kuchino J, Yamauchi A, Shibayama T, takahashi H. *Materials Science Forum* 2006;522:595.
- [12] Abdelouahab S. Ph.D. thesis. University Henri Poincaré, Nancy I, France; 2006.
- [13] Tedmon CS. *Journal of the Electrochemical Society* 1966:766.
- [14] Grabke HJ, Brumm M. *Oxidation of high-temperature intermetallics*. The Minerals, Metals and Materials Society 1989.
- [15] Kofstad P. *High temperature corrosion*. Elsevier Applied Science Publishers; 1988.
- [16] Wagner C. *Zeitschrift für Physik und Chemie* 1933;VB21.
- [17] Hindam H, Whittle DP. *Oxidation of Metals* 1982;18.
- [18] Moulin P, Huntz AM, Lacombe P. *Acta Metallurgica* 1980;28.
- [19] Kofstad P, Lillerud P. *Journal of the Electrochemical Society* 1980;127.
- [20] Mazars P. *Métaux Corrosion-Industrie* 1982;686.
- [21] Huntz AM, Zhao JG, Boumaza A, Moulin G. *Materials Science and Technology* 1988;4(5):470–8.
- [22] Brequel H. Ph.D. thesis, University Henri Poincaré, Nancy I, France; 1996.
- [23] Vilasi M, Brequel H, Podor R, Steinmetz J. *Elevated temperature coatings: science and technology II*. The Minerals, Metals and Materials Society 1996.
- [24] Skolozdra RV, Kuz'ma YB, Gladyshevskii EI. *Inorganic Materials* 1967.

RESUME

L'étude menée sur le système Mo-Pt-Si vise à contribuer à la connaissance d'alliages métalliques complexes destinés à des applications à hautes températures rencontrées dans les industries aéronautiques ou verrières. Sa description d'un point de vue thermodynamique est rendu difficile par son caractère réfractaire lié à la présence du molybdène d'une part et à sa complexité due au nombre élevé de ses constituants (3 éléments) d'autre part. Seule une approche du problème par une modélisation thermodynamique de type CALPHAD permet d'aboutir à un résultat significatif.

Comme l'impose l'établissement d'une modélisation d'un système ternaire, à savoir l'étude préalable des trois bordures binaires, le premier volet de ce travail a été consacré à l'étude des systèmes Pt-Si, Mo-Pt et Mo-Si. Parallèlement au travail d'optimisation, des mesures expérimentales réalisées dans le cadre de cette étude (radiocristallographie, analyse thermique, microsonde,...) ont permis de déterminer les équilibres entre phases, les enthalpies de formation des différents composés intermétalliques ainsi que les mécanismes structuraux responsables des grands domaines de stabilité observés pour certaines phases.

La première approche du système ternaire Mo-Pt-Si, obtenue à partir de la banque de données intégrant les optimisations binaires, a permis de cibler et interpréter des expériences de contrôles des équilibres entre phases en condition isotherme et anisotherme. Un nouveau siliciure ternaire a ainsi été découvert et pris en compte dans le calcul. Enfin, à travers de nombreux exemples nous montrons la cohérence de la modélisation avec l'ensemble des données expérimentales.

Mots clés :

Diagramme de phases, modélisation thermodynamique, CALPHAD, systèmes Pt-Si et Mo-Pt, système Mo-Pt-Si.

ABSTRACT

The study on the Mo-Pt-Si system contributes to the knowledge of complex metal alloy, which are intended for applications at high temperatures in the aerospace or glass industries. Its thermodynamic description is difficult because its refractory character related to the presence of the molybdenum and to its complexity due to the high number of the constituents (3 elements). Only an approach of problem by a modelling thermodynamics of CALPHAD type gives to a significant result. As imposes the establishment of a modelling of a ternary system by the study of three binary borders, the first part of this work was devoted to the study of Pt-Si, Mo-Pt and Mo-Si systems. Along with the optimization, an experimental measurements used in this study (X-ray, thermal analysis, microprobe,...) allowed to determine the equilibria phases, the enthalpies of formation of the various intermetallic compounds as well as the structural mechanisms responsible for large domains of stability observed for some phases.

The first approach of the Mo-Pt-Si ternary system obtained from the database including the binary optimisations, allowed to interpret the experiments of controls of equilibria phases in isotherm and anisotherm conditions. A new ternary silicide was discovered and took into account in calculation. Finally, through many examples we show the agreement of the modelling with all experimental data.

Keys words:

Phases diagram, thermodynamic modeling, CALPHAD, Pt-Si and Mo-Pt systems, Mo-Pt-Si system.