

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 SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.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 : Sciences & Technologies

Ecole doctorale : E.M.M.A.

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

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri POINCARÉ, Nancy 1

En Chimie du Solide

Par

Stéphane KNITTEL

Elaboration et caractérisation du comportement en oxydation d'alliages composites à base de niobium et de siliciures de type M_7Si_6 et M_8Si_7 envisagés comme revêtements protecteurs

Soutenue le 23 septembre 2011 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Rapporteurs :

Gilles Bonnet	Professeur, Université de La Rochelle
Renaud Podor	Docteur/HDR, Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Examineurs :

Beatrice Hannoyer	Professeur, Université de Rouen
Stefan Drawin	Ingénieur, ONERA
Daniel Monceau	Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT Toulouse
Stéphane Mathieu	Maitre de conférences, Université Henri Poincaré, Nancy 1
Michel Vilasi	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1

Invités :

Jean-Yves Guédou	SNECMA, Moteur - Groupe SAFRAN
Sébastien Chevalier	Professeur, Université de Bourgogne

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'équipe 206, Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux de l'Institut Jean Lamour de Nancy. Je remercie ce laboratoire ainsi que le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour leurs soutiens financiers sans lesquels ma thèse n'aurait pu avoir lieu.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur Michel Vilasi pour son soutien et ses conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens également à vivement remercier Monsieur Stéphane Mathieu pour sa forte implication, sa grande disponibilité et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années de thèse. Je souhaite rendre hommage à la grande qualité de son encadrement et à l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Merci à Monsieur Daniel Monceau, directeur de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse, d'avoir présidé le jury.

J'adresse également à Monsieur le Professeur Gilles Bonnet, de l'Université de la Rochelle, et à Monsieur Renaud Podor du CEA de Marcoule, toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je voudrais aussi, témoigner toute ma gratitude à Madame le Professeur Béatrice Hanoyer de l'Université de Rouen, ainsi qu'à Messieurs Stefan Drawin, Ingénieur de Recherche à l'ONERA, Monsieur Sébastien Chevalier, Professeur de l'Université de Bourgogne et Monsieur Jean-Yves Guédou de chez SNECMA pour avoir constitué mon jury de thèse.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à ce travail. Je pense particulièrement à Monsieur le Professeur Michel François, de l'Université Nancy 1 pour son aide au traitement des données de diffraction des rayons X, ainsi qu'à Samuel Jouen et Benoît Lefez de l'Université de Rouen, sans qui, les résultats liés aux analyses Mössbauer et par spectrométrie infra-rouge n'auraient pu se faire.

Merci à tous les membres des Services Communs de diffraction des Rayons X (P. Villéger, G. Medjahdi) et de Microscopie Electronique et Microanalyse (S. Mathieu, L. Mouton, A. Kohler, Y. Ravaux, S. De Sousa et O. Rouer).

Je n'oublierai pas la bonne ambiance qui a régné durant ces trois années et le reste de mes pensées vont finalement à tous les membres du laboratoire, ainsi qu'à mes amis thésards avec qui j'ai partagé ces trois ans.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	9
I.1. Le niobium	10
I.1.1. Propriétés générales	10
I.1.2. Comportement en oxydation du niobium	10
I.2. Les alliages base niobium	12
I.2.1. Les premières générations d'alliages de niobium	12
I.2.2. Les alliages à base d'aluminure de niobium	14
I.2.3. Les alliages composites à base de siliciures de niobium	16
I.2.4. Des méthodes particulières pour l'élaboration des alliages de niobium.....	21
I.2.5. Propriétés mécaniques des alliages composites à haute température	24
I.2.6. Propriétés en oxydation des alliages composites Nb-Si	27
I.3. Revêtements protecteurs pour alliages composites de niobium	32
I.3.1. Propriétés des revêtements.....	32
I.3.2. Les revêtements à base de siliciures	32
I.3.3. De nouvelles phases siliciures comme revêtements protecteurs pour le niobium et ses alliages.....	34
I.3.4. Structure cristallographique et substitutions dans les phases M_7Si_6	36
I.3.5. Propriétés en oxydation des phases M_7Si_6	37
I.4. Conclusions.....	39
Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales	47
II.1. Méthodes d'élaboration des échantillons massifs	48
II.1.1. Matières premières	48
II.1.2. Fusion à arc.....	49
II.1.3. Fusion inductive	49
II.1.4. Synthèse des phases pures par métallurgie des poudres.....	51
II.2. Elaboration de revêtements par le procédé de pack cémentation	54
II.2.1. Principes	54
II.2.2. Aspect thermodynamique du procédé de pack cémentation	54
II.2.3. Aspect cinétique du procédé de pack cémentation.....	56
II.3. Essais d'oxydation.....	57
II.3.1. Analyse thermogravimétrique	57
II.3.2. Oxydation en condition cyclique.....	58
II.4. Observations microstructurales	59
II.4.1. Préparation des échantillons	59
II.4.2. Mesures de dureté	59

II.4.3. Observations optiques.....	59
II.4.4. Observations en microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
II.4.5. Microsonde électronique de Castaing.....	60
II.5. Analyse par diffraction des rayons X	60
II.5.1. Appareil de diffraction.....	60
II.5.2. Analyse quantitative par méthode Rietveld.....	61
Chapitre III : Effet des éléments d'addition sur la microstructure des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃.....	65
III.1. Présentation de l'alliage de référence.....	67
III.2. Effet des éléments d'addition Ti, Al et Si sur la microstructure des échantillons Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	70
III.2.1. Caractérisations radiocristallographiques	70
III.2.2. Répartition élémentaire au sein de chaque phase.....	73
III.2.3. Synthèse sur l'effet des additions d'Al, Si et Ti.....	77
III.3. Effet d'ajouts d'étain à la solution solide de niobium.....	78
III.4. Effet de l'étain sur la microstructure des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	81
III.4.1. Caractérisation des alliages bruts	81
III.4.2. Caractérisation des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃ recuits	86
III.4.3. Synthèse sur l'effet des additions d'étain.....	93
III.5. Discussion sur la microstructure des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃ sans étain.....	93
III.6. Discussion sur l'effet de l'étain sur la microstructure des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	96
III.7. Conclusions	98
Chapitre IV : Comportement en oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃	101
IV.1. Effet des éléments Al, Si et Ti sur le comportement en oxydation des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃ aux températures de service	102
IV.1.1. Données cinétiques	102
IV.1.2. Caractérisation des produits d'oxydation.....	106
IV.1.3. Discussion sur l'effet des éléments Al, Ti et Si	110
IV.2. Comportement en oxydation des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃ substitués à l'étain	117
IV.2.1. Effet de l'étain sur le comportement en oxydation de Nb-25Ti à 815°C	117
IV.2.2. Oxydation des alliages Nb-Nb ₅ Si ₃ substitués à l'étain	123
IV.2.3. Discussion sur l'effet de l'étain sur les propriétés en oxydation des alliages Nb _{ss} -Nb ₅ Si ₃	136
IV.3. Conclusions.....	142

Chapitre V : Etude de la stabilité et du comportement en oxydation de phases siliciures complexes envisagées comme revêtement anti-oxydant 147

V.1. Préparation des phases $Nb_3X_3CrSi_6$ et $Nb_4X_4Si_7$ (X = Fe, Co, Ni)	148
V.1.1. Synthèse des phases.....	148
V.1.2. Les phases $Nb_3X_3CrSi_6$	149
V.1.3. Les phases $Nb_4X_4Si_7$ (X = Fe, Co ou Ni).....	154
V.2. Comportement en oxydation des phases $Nb_3X_3CrSi_6$ et $Nb_4X_4Si_7$	156
V.2.1. Les phases $Nb_3X_3CrSi_6$	156
V.2.2. Caractérisation des produits d'oxydation	161
V.3. Discussion sur le comportement en oxydation des phases M_7Si_6	167
V.4. Comportement en oxydation des phases $Nb_4X_4Si_7$	171
V.4.1. Analyses thermogravimétriques	171
V.4.2. Produits d'oxydation de la phase $Nb_4Fe_4Si_7$	174
V.4.3. Produits d'oxydation de la phase $Nb_4Co_4Si_7$	177
V.4.4. Produits d'oxydation de la phase $Nb_4Ni_4Si_7$	180
V.5. Discussion sur le comportement en oxydation des phases $Nb_4X_4Si_7$	182
V.6. Conclusions	190

Chapitre VI : Développement de revêtements protecteurs pour les alliages Nb_{ss} - Nb_5Si_3 195

VI.1. Dépôt de la phase $Nb_4X_4Si_7$ sur le niobium et sur l'alliage MASC-5%Sn.....	196
VI.1.1. Aperçu des diagrammes ternaires Nb-X-Si avec X = Fe, Co, Ni	197
VI.1.2. Détermination des conditions de co-dépôt des éléments X et Si à la surface du niobium pur	199
VI.1.3. Dépôt de la phase $Nb_4Fe_4Si_7$ à la surface du niobium	200
VI.1.4. Aspect des revêtements $Nb_4Fe_4Si_7$	202
VI.1.5. Vitesse de formation du revêtement.....	203
VI.1.6. Dépôt de la phase $Nb_4Fe_4Si_7$ à la surface de l'alliage MASC-5Sn.....	203
VI.1.7. Dépôt des phases $Nb_4Co_4Si_7$ et $Nb_4Ni_4Si_7$ à la surface du niobium	205
VI.2. Evaluation du comportement en oxydation du niobium et de l'alliage MASC-5Sn revêtu de la phase $Nb_4Fe_4Si_7$	206
VI.2.1. Oxydation isotherme	206
VI.2.2. Oxydation cyclique	207
VI.2.3. Produits d'oxydation	208
VI.3. Dépôt des phases $Nb_3X_3CrSi_6$ et comportement en oxydation des alliages MASC-5Sn revêtus des phases $Nb_3X_3CrSi_6$	210
VI.3.1. Caractérisation des revêtements.....	211

VI.3.2. Comportement en oxydation des alliages MASC-5Sn revêtus des phases $Nb_3X_3CrSi_6$	214
VI.4. Introduction du titane dans les revêtements $Nb_3X_3CrSi_6$	218
VI.4.1. Morphologie des revêtements	218
VI.4.2. Cinétique de croissance des revêtements $M_7Si_6-TiX+B20X$: exemple avec $X = Ni$	221
VI.5. Etude du comportement en oxydation des revêtements $M_7Si_6TiX+B20X$ sur les alliages MASC-5Sn et MASC.....	222
VI.5.1. Comportement en oxydation isotherme	222
VI.5.2. Oxydation en conditions cycliques à 1100°C	224
VI.5.3. Caractérisation des produits d'oxydation.....	225
VI.5.4. Comportement en oxydation des revêtements à 815°C	231
VI.6. Discussion	232
VI.6.1. Les revêtements à base de M_8Si_7	232
VI.6.2. Les revêtements à base de M_7Si_6	234
VI.7. Conclusions.....	236
Conclusion générale	241
Annexe 1 : Publications.....	249
1. Oxidation behaviour of arc-melted and uniaxial hot pressed $MoSi_2$ at 500°C	250
2. The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed $MoSi_2$ in air from 400 to 1400°C..	259

Introduction générale

Au cœur des turbines aéronautiques, la combustion du carburant, généralement du kérosène, avec l'oxygène de l'air assure la production d'un grand volume de gaz chaud (Figure 0-1). Ce gaz met en rotation la turbine dans la partie chaude du moteur conduisant à une compression importante des gaz. Ces gaz s'échappent alors du turboréacteur par la tuyère qui, en raison de son profil convergent, accélère encore leur vitesse. Ce processus apporte la poussée nécessaire au déplacement de l'appareil.

L'efficacité d'un tel turboréacteur dépend alors directement de l'énergie thermique produite dans la chambre de combustion et qui sera convertie en énergie mécanique. L'efficacité maximale accessible, $w_{\max}$ s'exprime à l'aide de la relation suivante [1] :

$$w_{\max} = \frac{T - T_{\text{amb}}}{T} q \quad \text{Equation 0-1}$$

où q est la chaleur échangée au cours de la combustion, T_{amb} la température ambiante et T la température au sein de la chambre de combustion. Il apparaît clairement que la turbomachine sera d'autant plus efficace que la température de service sera élevée.

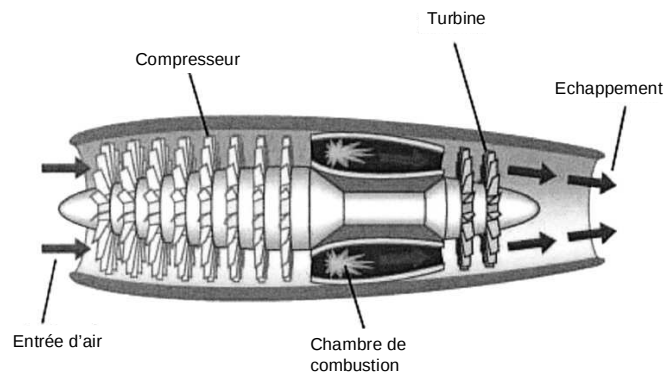


Figure 0-1 : Schéma de principe d'un turboréacteur [1]

L'augmentation des températures de service doit i) améliorer le rendement de la réaction de combustion du fuel, celle-ci étant totale aux alentours de 2200°C, ii) diminuer la quantité de fuel nécessaire et iii) réduire la quantité de gaz à effet de serre produite. A titre d'exemple, une augmentation de seulement 10 degrés de la température de service des turbomachines permettrait de réduire de 1% la consommation en carburant et par conséquent de réduire l'émission de plusieurs milliers de tonnes de CO₂ par an [2], allant ainsi dans le sens des objectifs fixés par les programmes de recherche en aéronautique financés par la communauté européenne [3]. Les enjeux pour l'industrie aéronautique sont donc multiples, aussi bien économiques, énergétiques qu'environnementaux.

Pour des températures inférieures à 1100-1150°C, les systèmes superalliages base nickel/revêtement alumino-formeur/barrière thermique font aujourd'hui office de référence. Les optimisations menées ces 40 dernières années et basées sur des modifications de

composition et des méthodes d'élaboration ont eu principalement pour but d'augmenter les propriétés mécaniques à haute température [4,5,6].

L'optimisation de la résistance vis-à-vis de l'oxydation par l'air passe par le développement de revêtements coûteux (NiAl-modifié Pd ou Pt) qui font appel à plusieurs techniques de dépôt induisant des coûts élevés. D'autres voies ont également été envisagées dans le but d'augmenter les températures de combustion, telles que l'utilisation de systèmes de refroidissement plus performants ou encore des modifications dans la composition des barrières thermiques [7,8,9,10].

Au regard des avancées obtenues ces 40 dernières années (Figure 0-2), il semble aujourd'hui difficile d'envisager des progrès significatifs qui permettraient à ce type d'alliage d'opérer à des températures supérieures à 1150°C.

Le besoin de matériaux mécaniquement résistants à très haute température nécessite donc de s'orienter vers d'autres systèmes à base de métaux plus réfractaires (Mo ou Nb) dont le potentiel en terme de température accessible en service dépasse d'au moins 200°C celle des superalliages base nickel utilisés aujourd'hui. Avec de tels matériaux dont la température de fusion avoisine 2000°C, les propriétés mécaniques devraient être maintenues en service, la limite généralement admise correspondant à 75% de la température de fusion (~1500°C).

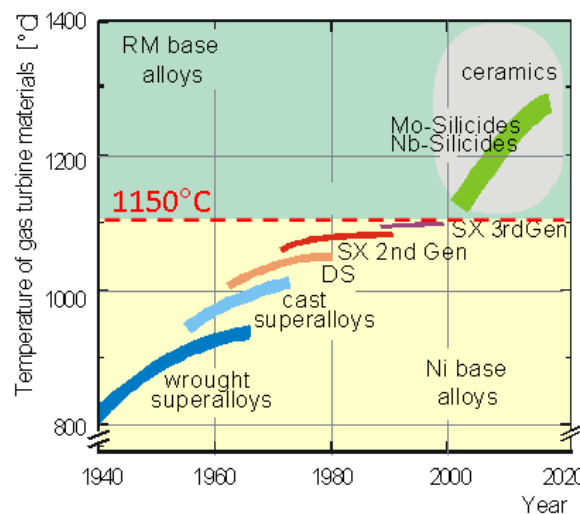


Figure 0-2 : Graphique comparatif et prévisionnel des matériaux et leurs températures maximales d'utilisation en service.

Les développements récents se sont focalisés sur les familles d'alliages à base de niobium [11,12,13] et de molybdène [14,15,16]. Les métaux réfractaires sont couramment utilisés pour les applications à très hautes températures dans les atmosphères inertes du fait de leur haut point de fusion et de leur résistance mécanique élevée, notamment au fluage. La recherche visant au développement d'alliages de structure pour des utilisations à des températures supérieures ou égales à 1300°C dans les conditions oxydantes a abouti à l'identification de

deux familles d'alliages intermétalliques réfractaires : les alliages à base de siliciures de niobium et de molybdène.

Le niobium et le molybdène possèdent des propriétés chimiques et physiques particulières. Ces métaux ont l'avantage de présenter des points de fusion élevés : 2468°C et 2617°C respectivement. Ils présentent des densités moyennes $\rho_{\text{Nb}}=8,58 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{Mo}}=10,28 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $8,91 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le nickel. Ces propriétés en font des acteurs de choix pour le remplacement ou en association avec les superalliages base nickel actuels. Cependant, les métaux réfractaires souffrent de leur très mauvaise tenue à l'oxydation ce qui les exclut pour l'heure des applications à hautes températures dans les environnements où l'oxygène est présent.

En revanche, certains siliciures de métaux réfractaires peuvent être utilisés à des températures extrêmes allant jusqu'à 1650°C. Par exemple le composé MoSi_2 est utilisé sous air [17,18,19] comme élément chauffant de fours dédiés aux très hautes températures (jusqu'à 1700°C). On notera cependant que de nombreux siliciures de métaux réfractaires sont hélas victimes d'un phénomène d'oxydation accélérée voire catastrophique aux températures intermédiaires (entre 500 et 800°C selon les composés) [20,21,22,23].

L'association de métaux réfractaires et de leurs siliciures au sein d'alliages composites doit donc permettre de tirer parti [3] à la fois des propriétés mécaniques d'une matrice métallique réfractaire et ductile et de l'excellente résistance à l'oxydation des siliciures. Deux principales limites apparaissent à leur utilisation à haute température : les propriétés mécaniques trop faibles, en fluage notamment, et une résistance à l'oxydation médiocre. En parallèle à cette recherche, les matériaux intermétalliques alliant un haut point de fusion, une faible densité et une stabilité à l'air importante ont retenu l'attention. Toutefois leur manque de ductilité rend impossible leur utilisation au sein des turboréacteurs.

Ainsi est née l'idée de combiner une matrice métallique ductile à base de métaux réfractaires à ces phases intermétalliques ce qui a conduit au développement d'alliages composites offrant une ténacité suffisante. Parmi les combinaisons possibles, celle issue du système Nb-Si semble une des plus prometteuses. Ces alliages composites à base de niobium consistent en une solution solide de niobium en équilibre avec un ou plusieurs siliciures (Nb_3Si et/ou Nb_5Si_3). La densité de ces alliages est inférieure à celle des superalliages base nickel, 7 g.cm^{-3} et $9,1 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivement, et permettrait un allègement des structures de près de 25% [11]. L'ajout de différents éléments d'addition à ce système a permis d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques, permettant ainsi de concilier une ténacité acceptable à température ambiante à une résistance au fluage élevée à hautes températures (Projet européen ULTMAT 2004-2008).

Toutefois, la résistance à l'oxydation des alliages composites de niobium reste un problème limitant leur utilisation. A ce jour, le développement d'alliages base de siliciures de niobium offrant une résistance élevée sur une large gamme de températures (500-1300°C), et ce sans dégradation des propriétés mécaniques, reste encore un défi. La grande affinité des métaux de

transition du groupe V avec l'oxygène, le fait qu'ils ne forment pas d'oxydes protecteurs ainsi que leur tendance à solubiliser l'oxygène en grande quantité en solution solide, constituent autant de points durs qu'il faut savoir dépasser pour industrialiser ces matériaux. De plus, une complication supplémentaire, liée à la présence des siliciures de métaux réfractaires, apparaît aux températures modérées (500-900°C). Ces alliages sont en effet sujets au phénomène de peste menant à la pulvérisation rapide de la pièce. L'ajout de nombreux éléments d'addition a conduit à des améliorations notables de ces propriétés mais celles-ci restent insuffisantes à ce jour pour envisager l'application de ces alliages composites. De plus, la compréhension de l'effet de ces additions se heurte au manque de données thermodynamiques sur ces alliages multiconstitués.

Au regard de telles propriétés en oxydation, il est rapidement apparu nécessaire d'envisager un revêtement protecteur de l'oxydation à hautes températures. Durant le projet ULTMAT, dont le laboratoire était partenaire (2004-2008), des revêtements innovants à base de siliciures complexes ont pu être développés [24]. Les travaux menés ont montré que ces revêtements peuvent être élaborés à la surface des alliages base niobium. Aux premiers stades de leur optimisation, des alliages revêtus donnaient des résultats très encourageants quant à leur tenue en oxydation dans des conditions proches de celles rencontrées par les superalliages base nickel en service (test au banc brûleur) [25].

Les travaux réalisés au cours de ce travail ont visé d'une part à approfondir notre connaissance de ces systèmes multiconstitués et d'autre part à proposer des solutions innovantes pour protéger ces alliages contre l'oxydation à très hautes températures.

Ce travail s'appuie sur les résultats de nombreux travaux de recherche qui seront synthétisés au chapitre I. Il a pour objectif de restituer le parcours de ces alliages base niobium et les développements obtenus pendant ces 50 dernières années et qui ont permis d'aboutir à l'architecture des alliages composites $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Les solutions envisagées en terme de revêtement pour protéger ces alliages de l'oxydation seront également décrites. Le second chapitre est consacré à la description des principaux outils et méthodes utilisés au cours de ce travail.

L'étude de la relation microstructure-propriétés en oxydation des alliages nus fait l'objet respectivement des chapitres III et IV. La compréhension de l'effet des différents éléments d'addition sur la microstructure (équilibres de phases, distribution des éléments, etc..) et sur le comportement en oxydation est particulièrement recherchée.

Les chapitres V et VI sont dédiés à l'optimisation des revêtements protecteurs. Le chapitre V a pour objet de caractériser la stabilité structurale et le comportement en oxydation des phases siliciures complexes pouvant être envisagées comme revêtement. Le dépôt à la surface des alliages $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ des phases décrites dans le chapitre V sera présenté au chapitre VI ainsi que les résultats en oxydation obtenus sur ces alliages $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ revêtus.

Références bibliographiques

- [1] David J. Young, *High Temperature Corrosion and Oxidation of Metals*, Elsevier Corrosion Series 1, Series Editor: Tim Burstein. Department of Materials and Metallurgy, University of Cambridge, UK, (2008).
- [2] A. Littner, *Influence des métaux précieux sur les phénomènes d'oxydation/corrosion haute température : i) Résistance à la corrosion par le verre fondu de MoSi_2 dopé par Pt ou Ru et ii) Comportement à l'oxydation cyclique de revêtements d'aluminures de nickel modifiés par Pt*, Thèse université Henri Poincaré, (2003).
- [3] *Strategic Research Agenda*, Advisory Council For Aeronautics Research in Europe, (Oct. 2002).
- [4] N.Pilling, R.Bedworth, *The oxidation of metals at high temperatures*, J. Inst. Met., Vol.29, p.529, (1923).
- [5] B.J. Piearcy, B.E. Terkelsen, *The effect of unidirectional solidification on the properties of cast nickel-based superalloys*, Trans. of the Met. Soc. Of AIME, Vol.239, p.1143, (1967).
- [6] M.Gell, D.N. Duhl, A.F. Giamei, *The development of the single crystal superalloy turbine blades*, Superalloys, p.205, (1980).
- [7] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*, Prog. In Mat. Sci., Vol.46, p.505, (2001).
- [8] K. Fritscher, C. Leyens, *Adhesion and interface problems of EB-PVD thermal barrier coatings*, Mat. Und .Wer., Vol.28, p.384, (1997).
- [9] P.T. Moseley, K.R. Hyde, B.A. Bellamy, G. Tappin, *The microstructure of the scale formed during the high temperature oxidation of a Fecralloy steel*, Corr. Sci., Vol.24, p.547, (1984).
- [10] J.R. Nicholls, *Advances in coating design for high performance gas turbines*, MRS Bulletin, p.659, (sept. 2003).
- [11] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J.C. Zhao, P.R. Subramanian, *A review of very high temperature Nb-Silicide-Based composites*, Met. Mat. Trans., Vol.34A, p.2043, (2003).
- [12] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J. C. Zhao, P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, J.J. Lewandowski, *Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites*, MRS Bulletin, p.646. (2003).
- [13] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, M.F.X. Gigliotti, in *Intermetallics Compounds- Principles and Practice*, Vol.3, eds. R.L. Fleischer and J.H. Westbrook, J.Wiley, (2001).
- [14] H. Nowotny, E. Dimakopoulou, H. Kudielka, *Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: $\text{VSi}_2\text{-TaSi}_2$* , Mh. Chem., Vol.88, p.180, (1957).
- [15] C.A. Nunes, R. Sakidja, J.H. Perepezko, *Phase Stability in High Temperature Mo-Rich Mo-B-Si Alloys* Nathal, M.V. et al. editors, Int. symp. Stru. Intermet., Warrendlae, USA TMS, p.831, (1996).
- [16] M.G. Mendiratta, T.A. Parthasarathy, D.M. Dimiduck, *Oxidation behavior of $\alpha\text{-Mo-Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{SiB}_2$ (T_2) three phase system*, Intermet., Vol.10, p.225, (2002).
- [17] J. Disam, D. Gohlke, K. Lübbers, H.P. Martinz, P. Rödhammer, *Oxidationgeschützte refraktärmetalle für die glasindustrie*, Proc. 14th Internaitonal Plansee Seminar, Plansee AG, Reutte (Austria), Vol.1, p.269, (1997).
- [18] S. Melsheimer, M.Fietzek, V.Kolarik, A.Rahmel, M.Schütze, *Oxidation of the intermetallics MoSi_2 and TiSi_2 - A comparison*, Oxi. of Met., Vol.47, p.139, (1997).
- [19] A.A. Sharif, *High-temperature oxidation of MoSi_2* , J.Mater.Sci. Vol.45, p.865, (2010).
- [20] E. Fitzer, *Molybdändisilizid als hochtemperaturverbundwerkstoffe*, Proc.2nd Plansee Seminar, éditeur F.Bernesovsky, Springer, Pergamon press, p.56, (1955).
- [21] T.C. Chou, T.G. Nieh, *New observation of MoSi_2 pest at 500°C*, Scri. Met. Mat. Vol.26, p.1637, (1992).
- [22] T.C. Chou, T.G. Nieh, *Kinetics of MoSi_2 pest during low-temperature oxidation*, J.Mater. Res., Vol.8, N°7, p.1605, (1993).
- [23] F. Zhang, L.T. Zhang, A.D. Shan, J.S. Wu, *In situ observations of the pest oxidation process of the NbSi_2 at 1023K*, Scri. Mat., Vol.53, p.653, (2005).

[24] F. Zamoum, Nouveaux matériaux à base de niobium et de molybdène pour turbines aéronautiques : *Relations de phases et oxydation ; Elaboration de nouveaux revêtements*, Thèse université Henri Poincaré, (2008).

[25] S. Drawin, M. Heilmaier, P. Jéhanno, D. Hu, P. Belaygue, P. Tsakiroopoulos, M. Vilasi, *Creep and Oxidation Resistance of Refractory Metal Silicide Based Materials*, Proceeding, 17th Plansee seminar, 2009.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre donne un aperçu bibliographique des propriétés tant mécaniques qu'en oxydation des alliages base niobium qui font l'objet des travaux expérimentaux décrits aux chapitres III et IV. La résistance à l'oxydation de ces alliages à haute température étant médiocre, il est nécessaire, comme pour les alliages base nickel, d'envisager des revêtements antioxydants. Ceux à base de siliciures complexes sont particulièrement intéressants pour protéger les alliages de niobium. Les aspects bibliographiques liés au revêtement seront décrits dans la dernière partie de ce chapitre.

I.1. Le niobium

I.1.1. Propriétés générales

Le niobium pur cristallise dans une structure cubique centrée ($Im\bar{3}m$). Il possède la plus faible masse volumique parmi les métaux réfractaires (8,58 g/cm³ contre 10,3, 16,7 et 19,3 pour le molybdène, le tantale et le tungstène).

A température ambiante, il présente une résistance à la rupture relativement peu élevée et une ductilité importante. Comparativement aux autres éléments réfractaires, la transition fragile ductile pour le niobium pur s'opère pour des températures inférieures à -125°C [1,2,3].

Les travaux de Fries *et al.* [4] montrent que les propriétés mécaniques du niobium sont fortement influencées par la présence d'impuretés. L'oxygène, l'azote ou le carbone influent, de manière variable selon la température d'exposition, sur la résistance maximale et le taux de déformation du niobium. Malgré son haut point de fusion, cet élément est trop ductile à haute température pour satisfaire aux exigences sévères imposées en service et de nombreuses études ont été menées entre 1955 et 1975. La faible masse volumique et la relative facilité de mise en forme du niobium constituent toutefois des atouts majeurs au développement d'alliages de structure pour la haute température [5,6,7]. Dès lors, les propriétés mécaniques du niobium ont été modifiées par ajout d'éléments d'alliage. Ce métal réfractaire est désormais à la base des alliages les plus prometteurs pour les applications à hautes températures [8].

I.1.2. Comportement en oxydation du niobium

Le comportement en oxydation des métaux du groupe V.B (V, Nb, Ta) a fait l'objet de nombreuses études du fait de leur caractère réfractaire élevé. L'oxydation du niobium résulte d'une suite de processus physico-chimiques variés tels que i) l'adsorption de l'oxygène à la surface du métal, ii) la dissolution de l'oxygène dans le métal, iii) la nucléation des oxydes et iv) la croissance de ces oxydes. Ces différentes étapes sont fortement dépendantes de la température, de la pression d'oxygène et du temps d'exposition de la pièce à haute température.

I.1.2.1. Aux températures inférieures à 650°C

Le niobium commence à s'oxyder dès 300°C [9] et ce même sous faible pression d'oxygène [10]. L'oxydation du niobium débute par une période d'incubation où l'oxygène se dissout et diffuse rapidement dans le métal [11,12,13]. En conséquence, la prise de masse d'un échantillon exposé à 600°C sous air (Figure I-1) s'amortit lorsque le temps augmente révélant un comportement qui pourrait être considéré comme protecteur. Toutefois, cette évolution parabolique ne fait dans ce cas que traduire la diffusion de l'oxygène dans le niobium qui s'opère par l'intermédiaire des sites octaédriques du réseau cubique centré du niobium [14]. Lors de cette période, le niobium s'oxyde de manière irrégulière et forme des sous-oxydes préférentiellement localisés au niveau de certains plans atomiques [10]. La présence d'oxygène fragilise alors de manière importante la zone affectée [4,10].

A l'issue de cette première étape, la prise de masse (Figure I-1) aborde une transition vers un régime d'oxydation linéaire communément appelé « Breakaway ». La vitesse d'oxydation du niobium est alors fortement dépendante de la pression d'oxygène et s'effectue d'autant plus rapidement que la pression est élevée [10]. La saturation de la solution solide en oxygène conduit à la formation progressive de différents sous-oxydes lacunaires en niobium ou en oxygène [15,16] puis à la formation d'oxydes de niobium (NbO, NbO₂ et Nb₂O₅). Le développement de Nb₂O₅, un oxyde formant une couche poreuse, n'offre aucune protection contre l'oxydation.

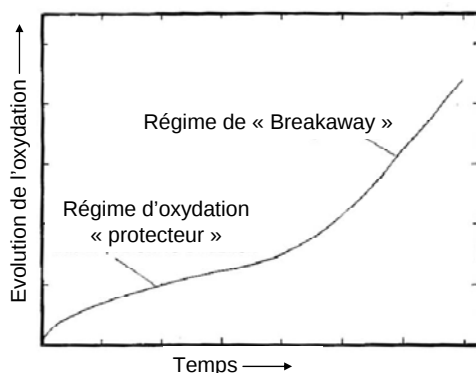


Figure I-1 : Courbe caractéristique de l'oxydation du niobium pur avant 600°C [17].

I.1.2.2. Au-delà de 650°C

Sous air, quand la température d'exposition du niobium dépasse 650°C, la formation des sous-oxydes est supprimée et par conséquent l'étape d'incubation n'est plus observée. La dissolution de l'oxygène dans le niobium se poursuit et conduit en surface à la formation directe de NbO, puis NbO₂ et finalement Nb₂O₅. L'oxyde Nb₂O₅ formé à la surface de l'échantillon cristallise sous différentes formes selon les conditions de pression et de température. La transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ s'opère au-delà de 800°C et la présence d'éléments d'addition comme W ou Zr permet de retarder cette transformation [18]. Selon cet auteur, la stabilisation de la forme γ (basse température) est à l'origine de la meilleure résistance à l'oxydation de certains alliages (*i.e.* P353M) en comparaison au niobium pur.

Les études concernant la détermination des cinétiques d'oxydation du niobium aux températures supérieures à 1000°C demeurent très rares du fait de l'oxydation extrêmement rapide de ce métal dans ces conditions. Les quelques résultats disponibles traduisent la croissance de différentes couches d'oxydes ainsi qu'une nitruration abondante du niobium sur des épaisseurs supérieures à la centaine de micromètres après seulement quelques centaines de secondes d'exposition à l'air [19].

I.2. Les alliages base niobium

I.2.1. Les premières générations d'alliages de niobium

Une grande variété d'alliages à base de métaux réfractaires a été développée dans le but d'obtenir des performances mécaniques élevées.

Le premier alliage étudié pour une utilisation à haute température, de composition Nb-1Zr, a été produit par Wah Chang. Au début des années 60, la compagnie Boeing s'est associée à Wah Chang pour le développement de feuilles à base de métaux réfractaires ; ce travail donnera naissance à 23 nuances d'alliages présentés sous la dénomination 'C' [20,21]. Ces alliages sont caractérisés par l'ajout de grandes quantités d'éléments durcissant (W, Hf ou Ta) dissous en solution solide [22,23,24]. Cependant, les problèmes liés à leur élaboration à très haute température, leur très faible ductilité à température ambiante, ainsi que leur piètre comportement en oxydation ont conduit à leur abandon.

Ces alliages ont été progressivement remplacés au profit d'alliages moins résistants mécaniquement mais offrant davantage de possibilités de mise en forme et une meilleure soudabilité afin de produire des pièces plus complexes (Tableau I-1). Au milieu des années 70, le développement des alliages de niobium a connu un nouvel essor avec le lancement de nombreux projets visant déjà à leur utilisation comme matériau pour turbines aéronautiques.

Tableau I-1 : Compositions d'alliages de niobium (en %at.) développés au milieu des années 70 [25].

Nom	Base				Fabricant
C103	Nb	10Hf	1Ti		Wah Chang/Boeing
FS85	Nb	10W	28Ta	1Zr	Fansteel
Cb129Y	Nb	10W	10Hf	0,2Y	Wah Chang/Boeing
Cb752	Nb	10W	2,5Zr		Union Carbide
Nb1Zr	Nb	1Zr			Wah Chang
30-19/15	Nb	30Hf	9W/15W		
F48	Nb	13,7W	4.5Mo	1,7Zr	

L'influence des éléments d'addition (W, Mo, Hf, Zr, Ti, V, Be et Al) sur les propriétés mécaniques des alliages de niobium a été étudiée par Alhériitière *et al.* [26]. Comme le montre la Figure I-2, certains alliages de niobium possèdent des propriétés mécaniques comparables aux alliages base nickel ou cobalt de l'époque. Malheureusement, le comportement à l'oxydation de ces alliages et le développement rapide des superalliages base nickel a constitué un frein important à leur optimisation et les a confinés à une utilisation pour les applications en atmosphère inerte.

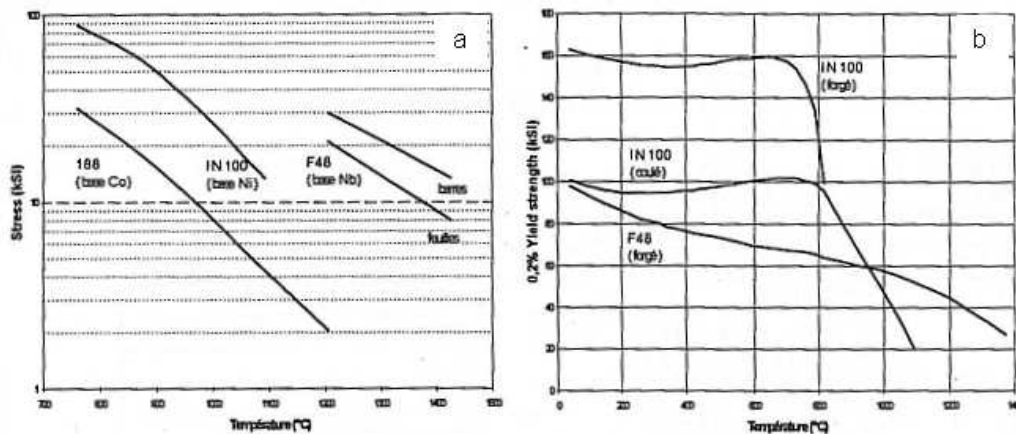


Figure I-2 : Comparaison des propriétés mécaniques d'alliages base Ni (IN 100), Co (188) et Nb (F48). a) Résistance à la rupture ; b) Limite élastique [8].

Le comportement en oxydation des alliages de niobium est à rapprocher de celui du niobium. Jusqu'en 1975, aucune solution n'était proposée pour réduire son affinité pour l'oxygène. Dès lors, deux points apparaissent cruciaux pour envisager d'améliorer la résistance à l'oxydation du niobium : il faut i) réduire l'affinité du niobium vis-à-vis de l'oxygène et principalement diminuer la solubilité de l'oxygène dans le niobium et ii) favoriser la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface des pièces.

L'addition d'éléments ayant une affinité plus grande avec l'oxygène que le niobium permet d'en limiter l'oxydation interne. Différentes additions ont été envisagées comme des ajouts d'Hf [27], Cr, Al, Ti, Co, Ni et Fe [28]. L'une des plus intéressantes est l'addition de titane, le diagramme de phases Nb-Ti [29] consistant en une solution solide étendue entre le niobium et le titane. La substitution de 25%at. du niobium par le titane permet alors de réduire significativement les cinétiques d'oxydation entre 650 et 1000°C [30,31]. Les travaux de Bakhrushin *et al.* [13] ont montré qu'un tel ajout de Ti conduisait à réduire d'un facteur 100 la diffusion de l'oxygène dans la matrice Nb-25%at. Ti. Perkins [14] s'est intéressé à l'action de ces éléments sur la diffusion de l'oxygène et a montré qu'ils agissent comme des pièges en modifiant d'une part les chemins de diffusion et d'autre part en 'retenant' l'oxygène lors de son passage à leur voisinage.

Concernant le développement de couches protectrices, les éléments additionnés visaient à augmenter la compacité de la couche de Nb_2O_5 , son adhérence au substrat, sa résistance à la fissuration et à limiter sa perméabilité à l'oxygène. Les résultats concernant le développement de couches d'oxyde protectrices autres que Nb_2O_5 ont donné des résultats peu encourageants [32]. Les résultats les plus prometteurs concernent les alliages à base de niobium capables de former des couches d'oxydes ayant une structure de type rutile (TiO_2). Ils présentent alors les cinétiques d'oxydation les moins importantes à haute température, même si elles restent très élevées en comparaison à celle des superalliages base nickel [32].

Au regard de ces points durs et en faisant quelques concessions sur la réfractarité de ces alliages, des additions plus massives ont été envisagées. Elles visent à développer à la surface des alliages des oxydes connus pour être protecteur de l'oxydation à très hautes températures, à savoir l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) ou encore l'oxyde de béryllium (BeO), ce dernier étant toutefois à proscrire vu la toxicité de BeO .

I.2.2. Les alliages à base d'aluminure de niobium

I.2.2.1. Le système Nb-Al

Les alliages à base d'aluminures de niobium ont été considérés dès les années 50 pour les applications hautes températures [33]. Au milieu des années 70, Svedberg *et al.* [32] rapportent des résultats abondants traduisant une recherche intense sur des alliages base niobium, alliages capables de résister à l'oxydation à 1200°C . Toutefois, la principale conclusion de ces travaux est que NbAl_3 est le seul aluminure de niobium pouvant potentiellement développer une couche d'alumine protectrice (Al_2O_3). Ce composé intermétallique possède d'ailleurs des propriétés intéressantes : un point de fusion supérieur à 1600°C , une densité faible ($\sim 4,5 \text{ g/cm}^3$) et un coefficient de dilatation proche de celui de l'alumine [34].

Une décennie plus tard, Perkins *et al.* [35] publient des travaux concernant le mécanisme d'oxydation de NbAl_3 à haute température. Ils montrent que la formation d'une couche d'alumine sur le composé NbAl_3 n'offre à ce dernier qu'une protection temporaire. Comme le montre le diagramme binaire Nb-Al de la Figure I-3, le composé NbAl_3 est un composé défini qui n'admet pas d'écart à la stœchiométrie. Lors de son oxydation l'aluminium est consommé pour développer la couche d'alumine. A la surface du substrat, l'appauvrissement en aluminium conduit à une transition de phase de NbAl_3 vers Nb_2Al .

La teneur insuffisante en aluminium de Nb_2Al conduit alors à son oxydation linéaire sous forme de NbAlO_4 . Dès lors que la sous-couche Nb_2Al est totalement consommée, la phase NbAl_3 est remise à nu et reforme une couche d'alumine. Le faciès d'oxydation obtenu

consiste en une succession de couches d'oxydes Al_2O_3 / NbAlO_4 / Al_2O_3 à la surface du substrat (Figure I-4).

Son comportement à plus basse température [650-1000°C] n'est guère plus engageant. Ce composé fait également partie de la liste des phases intermétalliques victimes du phénomène d'oxydation catastrophique dénommé 'peste' qui sera décrit plus loin.

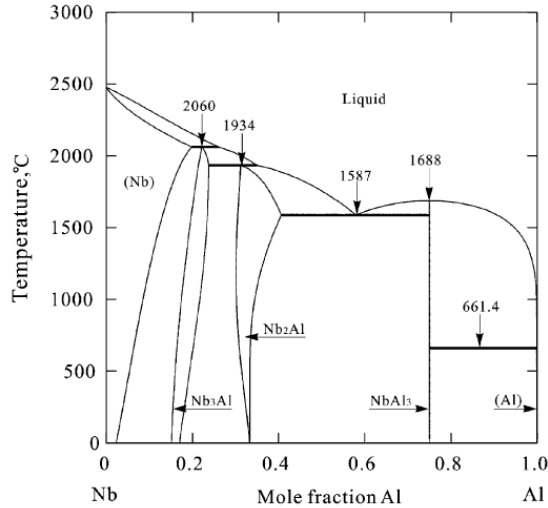


Figure I-3 : Diagramme de phase Nb-Al optimisé issu de [36].

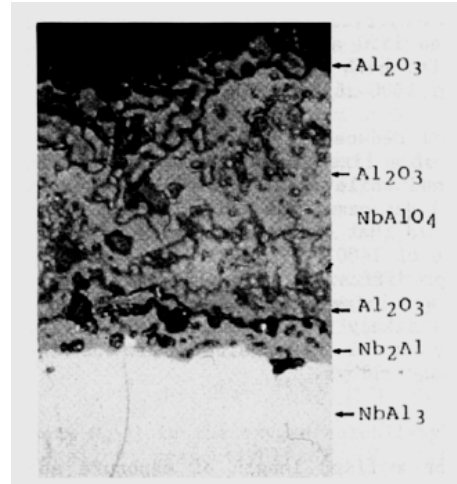


Figure I-4 : Observation MEB de la coupe transverse d'un échantillon NbAl_3 oxydé 1h30 à 1350°C [35].

Ces résultats seront confirmés par de nombreuses études et différentes additions ont été envisagées dans le but de favoriser l'oxydation sélective de l'aluminium [37,38].

L'ajout de chrome et d'yttrium améliore le développement de couches d'alumine protectrices à la surface de NbAl_3 mais sa faible ductilité à température ambiante [37,39], sa faible ténacité ($2,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$) [40] et les difficultés de mise en forme limitent fortement son utilisation. De plus, ce composé reste, malgré ces ajouts, sensible à la peste.

I.2.2.2. Le système Nb-Ti-Al

Pour pallier cette difficulté, Perkins *et al.* [35,41,42] ont travaillé sur l'optimisation de la solution solide de niobium. La solubilité de l'aluminium dans le niobium est limitée à 12,5%at. à 1400°C [36] mais peut être augmentée par l'addition d'éléments d'alliage.

Se basant sur le modèle de Wagner [43], leurs travaux avaient pour but à la fois d'augmenter la teneur en aluminium dans la solution solide de niobium et d'abaisser la teneur critique en aluminium nécessaire à la formation d'une couche d'alumine protectrice.

La teneur critique $N_{\text{Al}}^{\text{Crit}}$ d'aluminium nécessaire pour qu'une couche d'alumine se forme à la surface de la pièce à une température donnée peut être estimée à l'aide de la relation suivante.

$$N_{\text{Al}}^{\text{Crit}} = \left[\frac{\pi \cdot g^*}{3} N_o^{(s)} \frac{D_o \cdot V_m}{D_{\text{Al}} \cdot V_{\text{ox}}} \right]^{1/2} \quad \text{Equation I-1}$$

où $N_0^{(s)}$ correspond à la solubilité de l'oxygène dans le métal (%at.), D_o et D_{Al} sont les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans l'alliage, V_m et V_o les volumes molaires de l'alliage et de l'oxygène respectivement et g^* la fraction volumique critique d'oxydes.

Pour des concentrations inférieures à N_{Al}^{Crit} , il y a oxydation interne de l'aluminium. Les trois paramètres à prendre en compte sont donc $N_0^{(s)}$, D_o et D_{Al} . La solubilité de l'oxygène $N_0^{(s)}$ dans le métal peut être réduite par addition de titane ou d'éléments en faible quantité ayant un rayon atomique plus faible que celui du niobium (Cr et V) [35,37,41,42,]. L'ajout de titane permet également d'augmenter considérablement la limite de solubilité de l'aluminium dans la solution solide.

Ces différents éléments permettent d'augmenter D_{Al} dans la solution solide de niobium [35,42] alors que des éléments comme Zr ou Hf, plus oxydables que Nb, réduiront la diffusivité D_o de l'oxygène.

La teneur critique en aluminium nécessaire à l'établissement de la couche d'alumine dans ces conditions est de l'ordre de 42%at. Toutefois, l'établissement d'une couche protectrice d'alumine reste difficile [44]. En effet, bien qu'il semble possible d'établir des couches d'alumine protectrices, leur formation s'accompagne toujours de celle d'oxydes mixtes de compositions variables contenant principalement Nb_2O_5 , TiO_2 et Al_2O_3 . Selon les diagrammes pseudo-binaires établis par Levin *et al.* [45], ces mélanges peuvent fondre à des températures comprises entre 1550 et 1600°C.

Si quelques performances intéressantes du point de vue de la résistance à l'oxydation ont pu être obtenues, notamment en additionnant des métaux précieux [46], l'étude de cette famille d'alliages ne se poursuit pas actuellement en raison de leur point de fusion assez "faible", entre 1600 et 1650°C [35].

I.2.3. Les alliages composites à base de siliciures de niobium

I.2.3.1. Les siliciures de niobium

Les phases intermétalliques telles que les siliciures de métaux réfractaires ont été considérées pour les applications hautes températures dès le milieu des années 60 [47]. En effet, les deux principaux siliciures de niobium ($NbSi_2$ et Nb_5Si_3) possèdent une faible densité (5,62 et 7,16) associée à des points de fusion élevés (1920°C et 2484°C respectivement) et une bonne résistance au fluage à hautes températures.

Toutefois, la préparation de tels composés reste difficile. Pitman *et al.* [48] ont démontré la grande fragilité de $NbSi_2$ et Nb_5Si_3 qui présentent des ténacités à température ambiante comprises entre 1 et 3 MPa.m^{1/2} [49].

Les premières études [47] portant sur le comportement en oxydation des phases WSi_2 , $NbSi_2$ et Nb_5Si_3 ont montré que l'exposition de ces phases à 1000°C se traduit par des prises de

masse supérieures à 100 mg.cm^{-2} en quelques heures seulement. L'exposition de NbSi_2 à 1350°C à l'air ne conduit pas à l'établissement d'oxydes protecteurs mais à la formation d'une couche d'oxydes constituée d'oxyde de niobium ($\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$) englobé dans une couche de silice [48].

Une autre difficulté apparaît aux moyennes températures ($\sim 800^\circ\text{C}$) puisque ces siliciures de niobium sont sujets à la peste. A ces températures, la croissance lente de la silice associée à la formation d'oxyde de niobium volumineux limite la formation d'une couche protectrice. Zhang *et al.* [50,51] rapportent qu'à 750°C les fissures préexistantes sont des sites préférentiels pour le développement de ces oxydes. L'expansion volumique induite par la formation de l'oxyde est de l'ordre de 183%, ce qui induit de fortes contraintes au sein d'un matériau intrinsèquement fragile. On assiste alors à une initiation facile de fissures et à leur propagation. Le paragraphe suivant décrit ce phénomène d'oxydation particulier qui n'est pas limité aux seuls siliciures de niobium.

1.2.3.2. Le phénomène de peste

De nombreux composés intermétalliques sont victimes d'un processus de dégradation catastrophique appelé « peste ». Toutes sortes d'intermétalliques de stœchiométries variables sont concernés : des siliciures, des aluminures, des borures et bien d'autres [52]. Ce phénomène, menant à la pulvérisation totale des échantillons, a été décrit pour la première fois pour MoSi_2 par Fitzner [53]. Ce dernier a fait ensuite l'objet de nombreuses études du fait de son excellente résistance sous air à haute température. En effet, MoSi_2 est capable de se protéger efficacement contre l'oxydation par le développement d'une couche d'oxyde SiO_2 protectrice jusqu'à 1700°C . La formation de cette couche d'oxyde résulte de l'oxydation sélective du silicium contenu dans MoSi_2 .

Cependant, l'exposition prolongée de MoSi_2 à température modérée ($\sim 500^\circ\text{C}$) sous air conduit inévitablement à la pulvérisation du matériau. Les traitements thermiques menés sur MoSi_2 à 500°C sous atmosphère inerte montrent que MoSi_2 ne souffre plus du phénomène de peste [54] et démontre donc que le phénomène de peste est intimement lié à l'oxydation du composé. De nombreuses investigations ont permis de déterminer les facteurs influant sur le phénomène de peste de MoSi_2 dans le but de pouvoir s'en affranchir.

McKamey *et al.* [55] ont proposé que l'oxydation simultanée de Mo et de Si conduit à la formation d'oxydes très volumineux au sein des fissures qui induisent la fragmentation de MoSi_2 . Par la suite Chou *et al.* [56,57] ou encore Berztiss *et al.* [58] ont montré que l'oxydation se fait de manière préférentielle au niveau des joints de grains, des défauts de surface (pores, fissures, etc....) et que la formation d'oxydes volumineux en ces endroits entraîne la désolidarisation des grains du matériau.

Les récentes études démontrent définitivement que le phénomène de peste n'est pas une propriété intrinsèque du composé MoSi_2 . Il a en effet été montré que la susceptibilité de MoSi_2 vis-à-vis du phénomène de peste est fortement réduite pour des échantillons

parfaitement denses [59,60, annexe 1] ou monocristallins et ne présentant ni défauts [61], ni contraintes résiduelles.

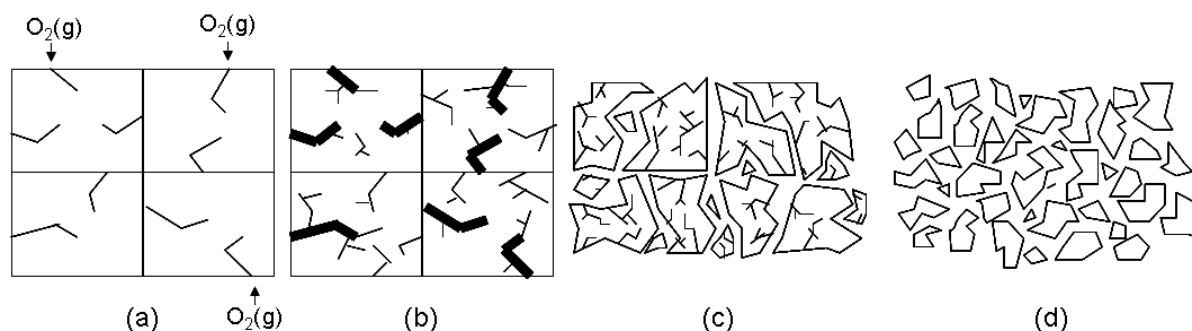


Figure I-5 : Etapes conduisant à la peste de MoSi₂, (a) Oxydation préférentielle dans les fissures, (b) Germination d'oxydes dans les fissures et création de nouvelles fissures, (c) Croissance des oxydes et décohésion des grains, (d) Pulvérisation de MoSi₂.

Les échantillons de MoSi₂ obtenus par frittage uniaxial à chaud ne subissent plus le phénomène de peste [60] même dans des conditions sévères d'oxydation cyclique.

De tels échantillons exposés à l'air à 500°C subissent 'seulement' une oxydation accélérée liée à la nature non protectrice de leur oxyde. Les prévisions thermodynamiques indiquent que l'oxydation de MoSi₂ devrait conduire à la formation d'une couche de SiO₂ [62] mais comme à ces températures le développement de la couche de silice est extrêmement lent et la diffusion du silicium dans MoSi₂ négligeable, l'oxydation de MoSi₂ mène à la formation simultanée des oxydes MoO₃ et SiO₂. Les couches formées n'ont pas de caractère protecteur et la cinétique d'oxydation est alors régie par la vitesse de la réaction interfaciale entre MoSi₂ et l'oxygène. Quand la température augmente, la volatilisation des oxydes de molybdène entraîne un enrichissement de la surface en silicium et la couche d'oxyde devient protectrice. A mesure que la température augmente la cinétique de formation de SiO₂ est plus rapide et à haute température ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) les considérations thermodynamiques sont parfaitement respectées [63, annexe 1].

Dans le cas de NbAl₃ cité précédemment, l'oxydation sélective de l'aluminium conduit à une transformation de phase de NbAl₃ vers Nb₂Al [64]. Ce changement de phase implique des variations de volume notamment au niveau des joints de grains où l'oxygène réagit préférentiellement avec l'aluminium pour former Al₂O₃. Une nouvelle fois la peste atteint un composé très stœchiométrique et fragile, les transformations de phase induites par l'oxydation créent des contraintes importantes menant *in fine* à la pulvérisation de l'échantillon.

En résumé, que ce soit une propriété intrinsèque ou extrinsèque du matériau considéré, la peste des composés intermétalliques résulte toujours de la présence de fortes contraintes mécaniques au sein du matériau. Dans la très grande majorité des cas, ces contraintes ne peuvent être relaxées sans mener à la fissuration puis à la pulvérisation du matériau.

I.2.3.3. Genèse des alliages composites

Le concept d'alliages composites a vu le jour suite aux difficultés rencontrées pour développer les solutions solides de niobium (ductiles et tenaces) et les siliciures de métaux réfractaires (durs mais fragiles). Des investigations intensives menées au milieu des années 90, notamment par le groupe General Electric, ont abouti au développement d'une nouvelle famille d'alliages basée sur le système binaire Nb-Si (Figure I-6) [65]. Contrairement à l'aluminium, le silicium possède une faible solubilité dans le niobium qui n'excède pas 4,4%at. [65,66].

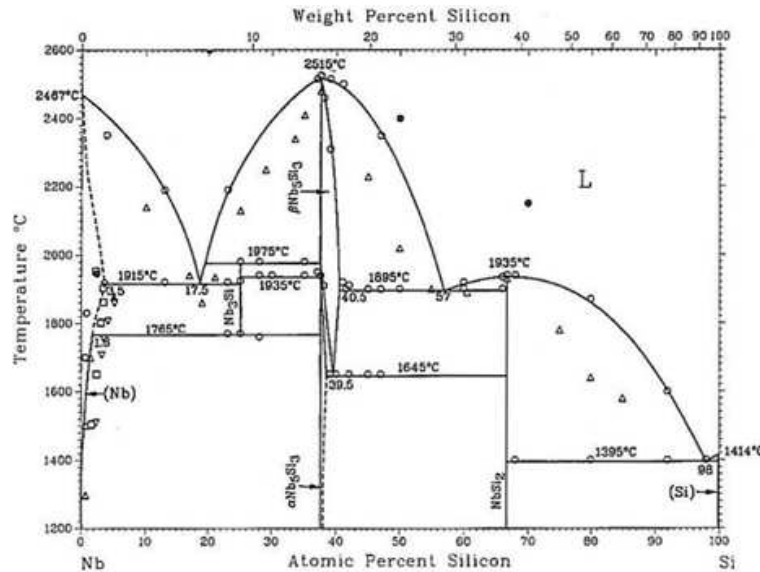


Figure I-6 : Diagramme de phase binaire Nb-Si [65]

Les compositions typiques étudiées jusqu'à aujourd'hui contiennent des teneurs en silicium comprises entre 12 et 25%at. Avec de telles teneurs, les alliages composites à base de siliciures de niobium offrent des points de fusion supérieurs à 1800°C et leur densité est comprise entre 6,6 et 7,2 g.cm⁻³.

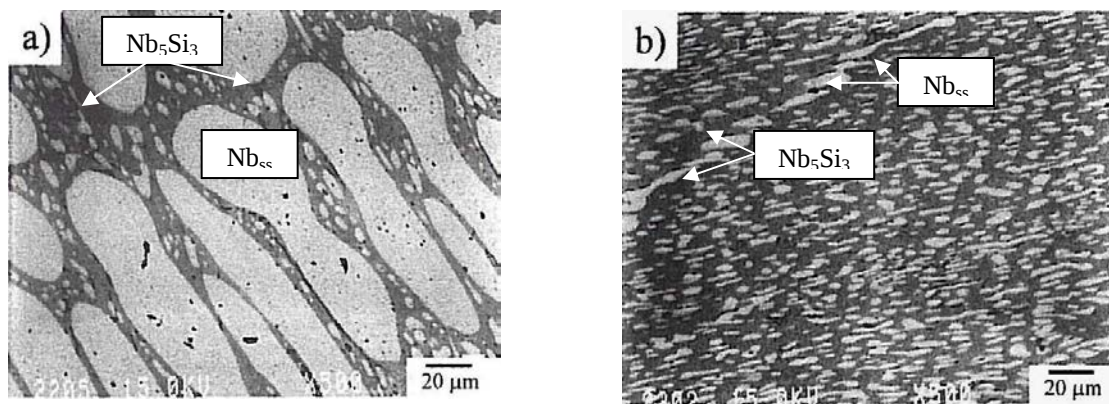


Figure I-7 : Images électroniques en mode électrons rétrodiffusés (a) Microstructure d'un alliage Nb-10Si et (b) Nb-18Si après traitement thermique de 48h à 1700°C [67].

L'ajout de silicium conduit à la formation d'une solution solide de niobium en équilibre avec Nb_5Si_3 et/ou Nb_3Si (Figure I-7) selon la composition de l'alliage. Les alliages contenant une teneur en silicium inférieure à 17,5%at. sont hypoeutectiques. Leur microstructure consiste en de larges grains de la solution terminale de niobium (Nb_{ss}) entourés par un mélange eutectique composé de la solution solide et de la phase Nb_3Si . A l'opposé, pour des teneurs supérieures à 17,5%at. de silicium, les alliages sont hypereutectiques. Cette fois leur solidification conduit à la formation de la phase Nb_5Si_3 englobée dans le mélange eutectique $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Si}$. Un recuit suffisamment long à haute température permet en général de s'affranchir de la présence de Nb_3Si et conduit alors à un alliage biphasé $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ [67].

Dans le cas des alliages composites les plus prometteurs, la fraction volumique de phases intermétalliques est comprise entre 35 et 60% [68]. Ces différentes phases ont l'avantage de posséder une grande stabilité thermodynamique qui, par ailleurs, est un élément essentiel pour les applications à hautes températures.

I.2.3.4. Considérations thermodynamiques et microstructure

Les développements obtenus sur les solutions solides de niobium ont rapidement été étendus à ces alliages composites $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$. Des alliages toujours plus complexes et performants ont alors été élaborés. Si des résultats très intéressants du point de vue mécanique ont pu être obtenus, il est rapidement apparu crucial de comprendre l'influence des éléments d'addition afin de maîtriser les propriétés de ces alliages, tant du point de vue mécanique que de la stabilité chimique.

Des études intensives ont été menées afin de modéliser les systèmes ternaires, principalement Nb-Ti-Si [69,70,71,72,73] et Nb-Hf-Si [74,75], ces deux éléments ayant montré des effets bénéfiques sur les propriétés mécaniques de ces alliages. La connaissance de ces systèmes est nécessaire pour un bon contrôle de la microstructure et la maîtrise des fractions volumiques des différentes phases dans l'alliage.

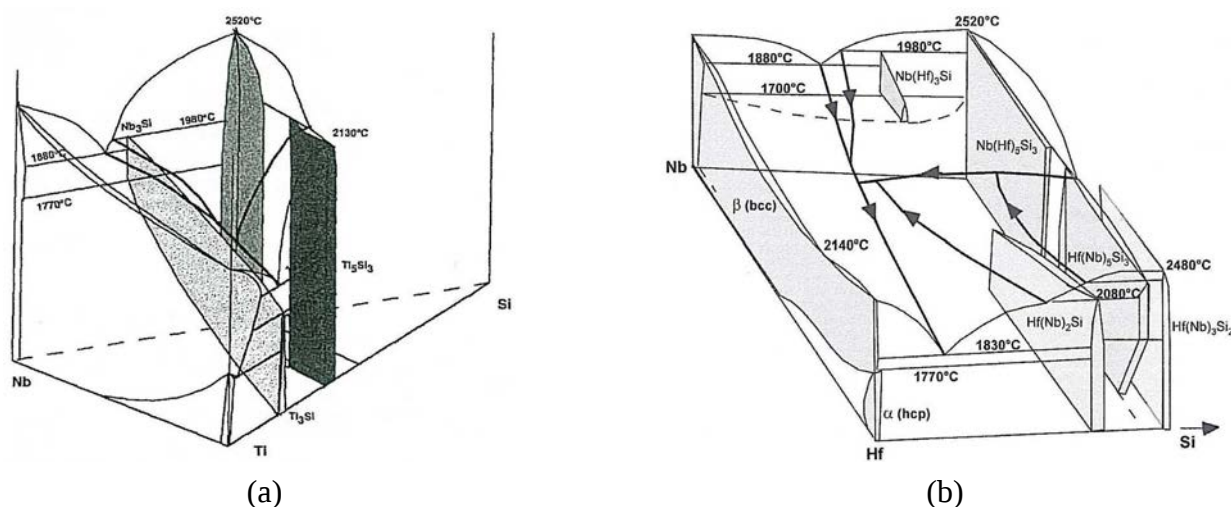


Figure I-8 : (a) Représentation schématique du diagramme de phases ternaire Nb-Ti-Si [69,72] pour les compositions en Si comprises entre 0 et 37,5%at. (b) Représentation schématique du coin riche en métal réfractaire du système ternaire Nb-Hf-Si [74]

Malgré ces efforts, les effets synergiques qui existent entre les différents éléments d'addition dans ces systèmes multiconstitués (Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si) rendent difficiles l'interprétation des microstructures. Ces dernières années, les études se sont tournées vers des systèmes plus simples afin de comprendre l'effet de chacun de ces éléments d'addition à la fois sur la microstructure et la réactivité chimique de ces alliages. Le rôle de tous les éléments n'est pour l'heure pas entièrement compris faute de données thermodynamiques suffisantes, mais quelques effets, sur la microstructure notamment, semblent désormais avérés :

- la présence simultanée de titane et de fer assure la stabilisation de la phase Nb₃Si en retardant sa transformation vers Nb₅Si₃ [76],
- l'hafnium permet de stabiliser la forme métastable de γ -Nb₅Si₃ [65,77],
- le chrome, dont la solubilité est très faible dans les siliciures, se concentre dans la solution solide jusqu'à ~5%at. puis donne naissance à la phase de Laves (NbCr₂) [78].

Au regard du faible nombre de données disponibles sur ces systèmes, les possibilités pour optimiser les performances de ces alliages sont nombreuses.

I.2.4. Des méthodes particulières pour l'élaboration des alliages de niobium

L'élaboration d'alliages réfractaires à matrice composite représente un défi en elle-même du fait des hauts points de fusion des éléments constitutifs et de l'importante réactivité chimique du liquide. Il est en effet assez difficile d'imaginer mettre en œuvre les techniques couramment utilisées pour l'élaboration des pièces en superalliage base nickel.

Les procédés de fabrication requis sont plus complexes que ceux employés pour la préparation de pièces conventionnelles.

Les techniques envisagées se divisent en deux catégories:

- i) Les procédés par fusion-solidification,
- ii) Les procédés en phase solide par métallurgie des poudres.

Chacun de ces procédés de fabrication devrait conférer aux alliages des microstructures avec des propriétés physico-chimiques particulières.

Les essais menés au cours du projet ULTMAT ont montré qu'il était possible d'adapter les techniques de coulée et de produire des lingots qui seront ensuite usinés pour obtenir des pièces de géométries complexes. Des pièces telles que des aubes fixes et mobiles ont pu être réalisées par coulée avec peu de défauts. L'interaction du liquide avec les moules reste cependant une difficulté [79]. C'est pourquoi la fusion en creuset froid sous atmosphère inerte reste la méthode la plus utilisée pour la préparation de ces alliages.

I.2.4.1. La fusion à arc

La fusion à arc est principalement utilisée à l'échelle du laboratoire et permet d'obtenir des lingots allant jusqu'à 500 g. Cette méthode est particulièrement indiquée pour la préparation

de prototypes. De nombreux lingots préparés par cette technique subissent une étape de consolidation à chaud par pressage isostatique ou extrusion. Cependant, cette technique souffre d'un mauvais contrôle de la vitesse de solidification et conduit à des microstructures où les phases composites sont orientées aléatoirement. Il faut noter que la solidification rapide des lingots génère de larges défauts. Les forts gradients thermiques existant entre le lingot et la sole froide lors de la solidification conduisent à une fissuration qui peut se révéler néfaste et à des hétérogénéités de composition [76,77]. Un meilleur contrôle des conditions de solidification est donc nécessaire pour obtenir les microstructures désirées de manière reproductible.

1.2.4.2. Les techniques de solidification directionnelle

Float-zone processing (technique par fusion de zone)

La mise au point de techniques de solidification directionnelle [80,81] a permis de préparer des alliages composites à base de métaux réfractaires par fusion de zone à l'aide d'un four à image. Cette technique est dérivée de la technique par fusion de zone proposée par Pfann [82], où une faible partie d'un barreau de l'alliage est fondue localement puis la zone de fusion se déplace progressivement le long du barreau.

L'apport de chaleur est assuré par la réflexion sur des miroirs et la focalisation des rayons émis par de puissantes ampoules à halogène. Pour la préparation d'alliages contenant des métaux réfractaires, l'utilisation de sources de chaleur supplémentaires est nécessaire. La zone fondue peut être chauffée par fusion inductive ou par bombardement électronique.

L'utilisation d'un bombardement électronique peut être un problème lorsque la préparation contient des métaux susceptibles de se volatiliser facilement. C'est pourquoi on lui préférera une source de chaleur inductive qui nécessite une charge conductrice mais qui permet la préparation d'échantillons de diamètres plus importants.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir être utilisée avec une grande gamme de matériaux et de manière propre mais pour des échantillons de taille limitée. La charge initiale doit être homogène en composition et la volatilisation d'espèces pouvant se condenser sur les parois du four peut influencer les conditions de solidification directionnelle en cours d'élaboration.

La méthode Czochralski

Des lingots peuvent être obtenus par solidification directionnelle en utilisant le principe de la méthode Czochralski. La charge est fondue par induction dans un creuset froid segmenté en cuivre. Une amorce est placée au niveau du liquide et est tirée progressivement de manière contrôlée.

Les vitesses de croissance sont comprises entre 0,5 et 15 mm/min, ces vitesses conduisent à la production de lingots avec peu de défauts. Cette technique a été employée pour la préparation d'alliages de métaux réfractaires à matrice composite avec des températures de fusion supérieures à 2300°C. Elle permet d'obtenir des barreaux d'un diamètre allant jusqu'à 15 mm

et de longueur 100 mm [83]. Pour les études de comportement mécanique et en oxydation cette technique permet un très bon contrôle de la microstructure avec l'obtention de lingots avec une bonne qualité métallurgique.

La méthode Bridgman :

La méthode Bridgman utilise des creusets froids segmentés au lieu de céramiques pour la préparation d'alliages de métaux réfractaires. Elle permet la production de lingots de diamètres importants (~35mm) avec une microstructure parfaitement alignée suivant l'axe de solidification [84]. Plusieurs variantes de cette technique existent, soit le creuset est fixe et la source de chaleur se déplace ou l'inverse, la source de chaleur est fixe et le creuset bouge.

La caractéristique principale de cette technique est qu'une partie du lingot doit toujours être en contact avec le creuset ce qui permet d'obtenir des géométries fonction de la forme du creuset.

Cependant le contact avec le creuset peut générer des contraintes au sein du matériau et donner lieu à des réactions chimiques.

Deux types de sources de chaleur existent pour cette méthode, par effet joule ou par induction, ce dernier permettant de travailler sous atmosphère contrôlée.

1.2.4.3. La métallurgie des poudres

Pour s'affranchir des contraintes mécaniques subies par les échantillons lors de la solidification, les échantillons peuvent être préparés par métallurgie des poudres. La possibilité de préparer des pièces avec des formes complexes et aux cotes proches des dimensions finales est un défi important pour la production d'alliages de niobium à matrice composite. Les travaux menés durant le projet ULTMAT ont montré la possibilité de produire des pièces de géométries complexes par HIPing (Hot Isostatic Pressing).

La synthèse de tels alliages par métallurgie des poudres dépend aussi de la possibilité de produire les poudres nécessaires à la réalisation des pièces. Ces techniques obligent en effet à la production de poudres homogènes en composition et en taille. Le broyage à partir de lingots est particulièrement difficile.

Deux techniques peuvent être mises en œuvre pour la production de poudres : i) l'électrode tournante où le liquide est créé par un arc électrique et où, sous l'effet de la force centrifuge, les gouttes de liquide sont projetées sur les parois froides de l'enceinte ce qui permet la production de poudres. ii) L'atomisation, où un barreau de composition correspondant à celle de l'alliage voulu : le liquide s'écoule à travers un flux de gaz qui projette les gouttelettes obtenues sur une paroi froide.

D'autres techniques de métallurgie des poudres peuvent être envisagées comme la mécanosynthèse pour la fabrication de poudres et le moulage par injection (PIM : Powder Injection Molding).

I.2.5. Propriétés mécaniques des alliages composites à haute température

En 1998, l'U.S. Air Force a signé un contrat avec deux équipes de recherche (General Electric et Allison Advanced Development Company) pour développer les alliages Nb-Si et les procédés d'élaboration associés, le but étant de démontrer la faisabilité de ces alliages et leur pertinence comme alliages de structure des turbomachines [85].

Pour envisager l'utilisation de ces alliages composites de niobium, ceux-ci doivent satisfaire un certain nombre de critères mécaniques :

- Un minimum de ténacité pour prévenir les dommages lors de l'assemblage final mais aussi lors d'impacts avec des objets étrangers. La modélisation de ce paramètre montre que les alliages doivent présenter une ténacité supérieure à 15-20 MPa.m^{1/2} à température ambiante, qui correspond à la limite basse d'un comportement de type métallique. Les différentes optimisations ont conduit à l'étude de nombreux systèmes dans un premier temps ternaires, puis de plus en plus complexes. La Figure I-9 présente l'évolution de la ténacité de quelques alliages de niobium en fonction de la composition pour une teneur en silicium constante (16%at.) [86]. L'effet le plus bénéfique est obtenu avec le titane : il conduit à une augmentation d'environ 50% de la ténacité par rapport à un alliage binaire Nb-16Si. L'alliage MASC reporté dans cette figure et dont on reparlera dans la suite de ce document, contient 25%at.Ti, 8%at.Hf, 2%at.Al, 2%at.Cr et 16%at.Si. Les additions en Hf et en Mo ne doivent pas dépasser 8 et 3%at. respectivement pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques de l'alliage, en affectant notamment la ténacité à température ambiante.

Pour des alliages composites de type MASC, la variation de la concentration en titane de 20 à 30 %at. n'affecte que peu la ténacité (20 MPa.m^{1/2}). Par ailleurs, pour cette gamme de compositions Nb-(20-30)Ti-16Si, la teneur maximale en silicium peut être accrue jusqu'à 18%at. sans dégrader la ténacité à température ambiante [87]. Ce dernier point est important à retenir d'autant que dans ce système la teneur en silicium détermine la fraction volumique de phases siliciures.

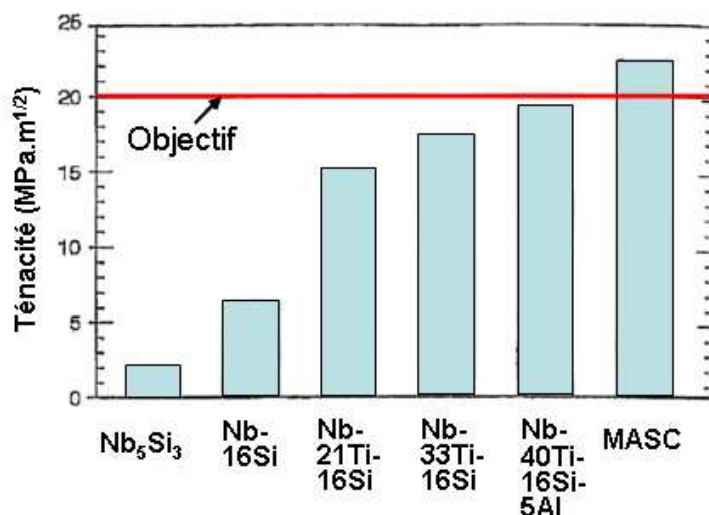


Figure I-9 : Evolution de la ténacité d'alliages composites issus du système Nb-Si, du ternaire Nb-Ti-Si et du quaternaire Nb-Ti-Si-Al [87].

- Une faible sensibilité à la fatigue thermique : dans les applications envisagées pour ces matériaux, les alliages seront fréquemment soumis à des cycles thermiques de grande amplitude. La différence entre les coefficients de dilatation de la solution solide et des phases siliciures est relativement faible [88,89]. Par conséquent, l'effet des cycles thermiques et des contraintes thermomécaniques associées ne devrait pas être préjudiciable à la tenue des siliciures.
- Une résistance mécanique élevée à haute température : il est établi que les alliages composites à base de siliciures de niobium doivent être capables de résister sous une contrainte de 175 MPa à la température de 1315°C pour être réellement intéressants. L'objectif est fixé à une déformation inférieure à 1% à 1200°C pour 125 heures d'exposition sous une charge minimale de 170 MPa [90].
- Peu de données existent concernant la résistance mécanique des alliages composites à haute température. Celles disponibles concernent l'alliage MASC. Cet alliage présente une contrainte à la rupture de 800 MPa à température ambiante. A 1200°C la limite d'élasticité de cet alliage atteint encore 370 MPa. Le renforcement par ajout d'éléments solubles dans la solution solide de niobium est toutefois encore possible (W [91], Ta ou Mo [92]). L'effet de la précipitation des siliciures au sein de la solution solide n'est pas encore suffisamment documenté pour pouvoir conclure sur le mode de durcissement apporté.
- Une vitesse de fluage faible : sous contrainte, les matériaux de structure exposés à haute température se déforment. A 1100°C sous une contrainte de traction de 105 MPa, certains alliages composites possèdent un temps à la rupture excédant les 500 heures. La Figure I-10 présente un comparatif entre l'alliage MASC et les superalliages base nickel. Les résultats montrent que pour un temps à la rupture et une température visée les alliages MASC sont capables de supporter des

contraintes plus élevées ou encore, qu'à contrainte équivalente, les temps à la rupture pour une température donnée seront nettement plus élevés. La réduction de densité liée à l'utilisation d'alliages composites de niobium induit une nette augmentation de la contrainte maximale à la rupture (courbe contrainte à la rupture spécifique).

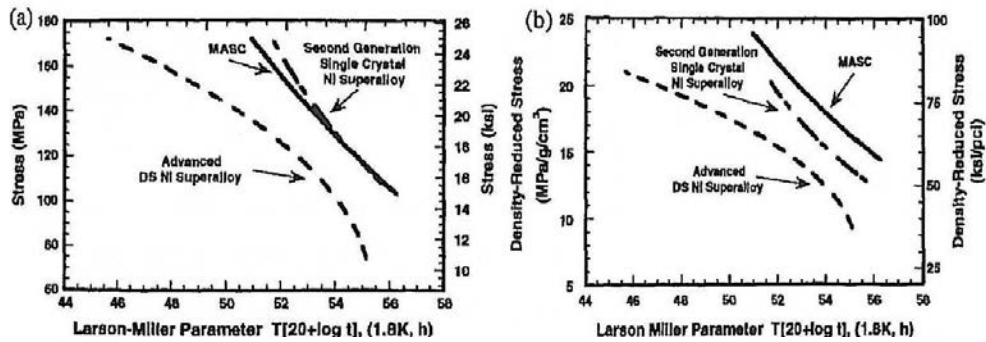


Figure I-10 : Evolution du comportement à la rupture sous contrainte pour un alliage composite de type MASC, les données sont comparées à deux superalliages base nickel, dans la représentation de Larson-Miller ($C=20$) et la contrainte à rupture (a) ainsi que la contrainte à la rupture spécifique (b) [85].

- Cependant, quand la contrainte appliquée augmente, une chute importante des durées de vie est enregistrée et les vitesses de fluages secondaires deviennent assez importantes [87]. Le comportement en fluage à haute température est surtout contrôlé par celui de la phase métallique ductile à haute température. La déformation plastique de la phase Nb_{ss} est limitée par la présence du réseau continu de phase Nb_5Si_3 . La phase Nb_5Si_3 ne se déforme que très peu sous contrainte, elle peut se fracturer et être à l'origine de fissures dont la propagation sera limitée par la phase métallique d'autant plus ductile que la température augmente. L'étude du comportement en fluage de la phase Nb_5Si_3 montre que sa déformation en fluage est contrôlée par la diffusion des atomes de niobium dans la structure Nb_5Si_3 [93].
- La composition initiale de l'alliage influence également les propriétés en fluage des alliages Nb_{ss}/Nb_5Si_3 . Bewlay *et al.* [94] ont montré que la concentration en titane peut être augmentée jusqu'à 21%at. dans un alliage Nb-16Si sans accroître la vitesse de fluage à 1200°C sous 210 MPa. La présence d'Hf entraîne la stabilisation de la forme hexagonale de Nb_5Si_3 , qui peut être néfaste pour les propriétés en fluage à haute température.

L'ensemble de ces résultats montre que les propriétés mécaniques des alliages composites à base niobium sont fortement dépendantes de la composition chimique initiale. Elle influe sur la microstructure des alliages, notamment sur les fractions volumiques de chacune des phases (solution solide de niobium et phases intermétalliques) et sur la répartition des éléments au

sein des différentes phases constitutives. Cette dernière est dépendante de la nature des éléments d'addition et des nombreux effets synergiques existants.

En outre, et bien que ce thème n'ait pas été abordé ici, la méthode de préparation des alliages joue aussi un rôle prépondérant sur les propriétés mécaniques de ces matériaux.

I.2.6. Propriétés en oxydation des alliages composites Nb-Si

Alors que les propriétés mécaniques nécessaires à l'utilisation de ces alliages sont pratiquement atteintes, leurs propriétés en oxydation constituent encore un obstacle majeur, que ce soit à haute température ou à température modérée. La réponse en oxydation est fonction de la température, c'est pourquoi lors du développement de nouvelles nuances ou de revêtements, les optimisations doivent tenir compte des différents régimes de température auxquels l'alliage sera soumis en service.

I.2.6.1. Comportement en oxydation et objectifs aux températures élevées

Les alliages composites à base niobium sont envisagés pour des températures de service allant jusqu'à 1315°C. Pour cela, ils doivent offrir des performances en oxydation comparables à celles proposées par les superalliages base nickel monocristallins de 2^{ème} génération à 1150°C [85].

Ces dernières années, les travaux de grands groupes tels que General Electric ou encore de consortiums européens (ULTMAT) ont contribué à améliorer le comportement en oxydation des alliages composites. Le challenge s'avère de taille puisque l'amélioration de la résistance à l'oxydation ne doit pas dénaturer les propriétés mécaniques obtenues.

L'oxydation des alliages Nb_{ss}/Nb₅Si₃ se caractérise à la fois par une récession importante, une desquamation abondante des produits d'oxydation et parfois par la désintégration du matériau. La diffusion rapide de l'oxygène au travers des couches d'oxydes suivie de la dissolution de l'oxygène dans la solution solide de niobium entraîne la fragilisation de l'alliage sous la surface.

Les cinétiques d'oxydation enregistrées présentent globalement toutes les mêmes morphologies quelle que soit la composition étudiée. Le processus d'oxydation peut être décrit en deux étapes. Les échantillons subissent initialement des prises de masse correspondant à la formation des oxydes de surface, puis des pertes continues sont observées. Dès lors, les cinétiques d'oxydation deviennent rapides et les oxydes desquament. Le délai d'apparition de cette seconde étape est fortement dépendant de la composition chimique initiale de l'alliage et est d'autant plus court que la température de test est élevée.

Les essais discriminants visent : i) sur le court terme, soit sur 10 cycles d'une heure de traitement, une récession inférieure à 200 µm pour des alliages non revêtus exposés à 1375°C. ii) sur le long terme, une perte d'épaisseur inférieure à 25 µm en 100 heures d'exposition à 1315°C soit une récession inférieure à 0,25 µm.h⁻¹.

Depuis 1998, les ajustements de composition ont permis de multiplier par 10 la résistance à l'oxydation à haute température des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ (Figure I-11).

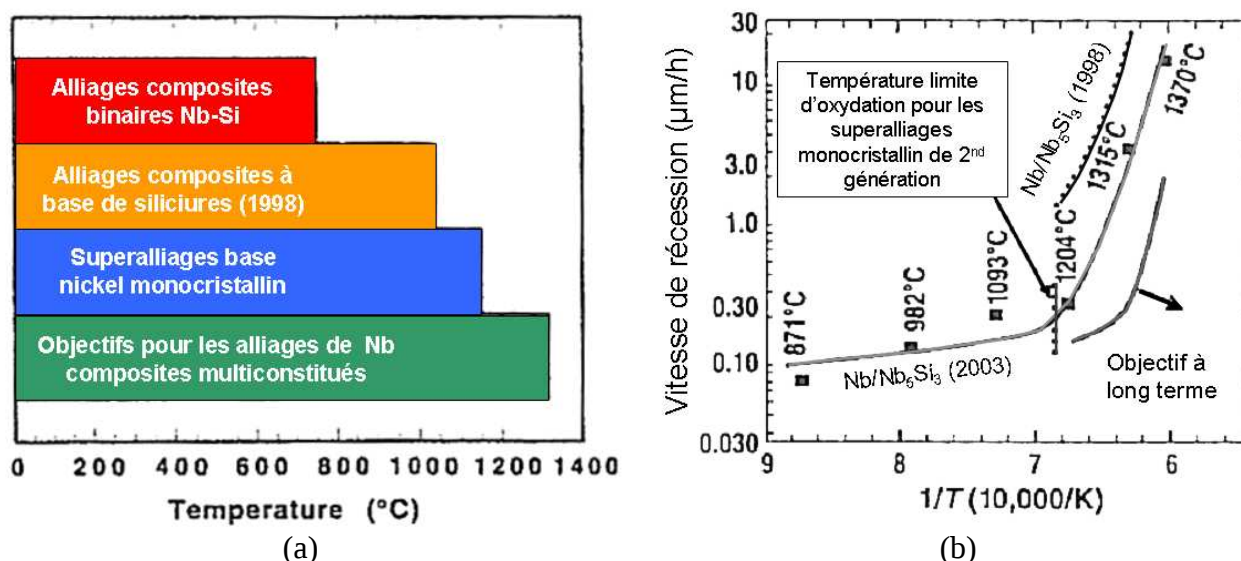


Figure I-11 : (a) Comparaison des températures limites pour différentes familles d'alliages correspondant à des pertes de matière inférieures à 25 μm en 100 heures (1998) [95],
(b) Pertes de matières enregistrées en fonction de la température d'exposition pour différentes nuances d'alliages composites de niobium (2001) [78,85].

Si l'objectif à court terme est globalement atteint, avec des pertes d'épaisseur comprises entre 100-125 μm pour 10 h d'exposition en condition cyclique d'une heure à 1375°C, c'est sur le long terme que se situe leur limitation : une récession de 25 μm pour 100h d'exposition est atteinte dès 1200°C (Figure I-11.b).

I.2.6.2. Influence des éléments d'addition sur l'oxydation à haute température

La résistance à l'oxydation est fortement liée à la composition chimique de l'alliage.

- L'ajout éléments tels que le Mo, W, V, Zr ou Ta qui sont utilisés pour améliorer les propriétés en fluage des alliages composites, principalement pour renforcer mécaniquement la solution solide de niobium, ont généralement un effet négatif sur les propriétés en oxydation. A ce titre, V, Zr ou Mo semblent être les plus préjudiciables. Les travaux de Geng *et al.* [96] ont montré que la concentration en Mo ne devait pas dépasser 2%at. pour ne pas dégrader la résistance à l'oxydation, pour des températures proches de 800°C notamment. A haute température, la perte de résistance serait partiellement compensée par ajout d'hafnium dans un rapport Hf/Mo proche de 1.

- L'influence des teneurs en éléments d'addition tels que Ti, Hf, Si, Cr et Al a été considérée sur une large gamme de température [90]. L'addition de ces éléments permet la formation d'oxydes thermodynamiquement plus stables que Nb₂O₅. La formation simultanée

de ces oxydes, qui n'ont *a priori* aucune solubilité entre eux, devrait conduire à la formation de couches complexes qui, d'après les diagrammes de phases pseudo-binaires $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-M}_x\text{O}_y$ [45,97], pourraient s'avérer fusibles à relativement basse température. Ceci pourrait constituer une sérieuse limitation pour les températures de service visées. Néanmoins, l'ajout de Ti, Hf, Cr et Al permet de réduire de manière importante la récession des échantillons. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des alliages ayant un rapport $\text{Nb}/(\text{Ti}+\text{Hf})$ compris entre 1,8 et 2,1 et des teneurs en silicium proches de 18%at. [85]. La présence simultanée de chrome et d'aluminium à hauteur de 8 et 6%at. permet d'améliorer ces performances. Il faut toutefois noter qu'une teneur en chrome supérieure à 5%at. conduit à la formation de phases de Laves (NbCr_2) [98,99]. D'après Zelenitsas [99], la présence de ces phases de Laves augmenterait significativement la résistance à l'oxydation (Figure I-12). Les microstructures des alliages testés comptent alors 55%vol. de Nb_{ss} , 35%vol. de siliciures et environ 10vol.% de NbCr_2 . L'auteur attribue l'amélioration de la résistance à l'oxydation à la formation de l'oxyde NbCrO_4 . En revanche, la présence d'hafnium ne semble pas modifier dans ce cas précis le comportement en oxydation de l'alliage [100].

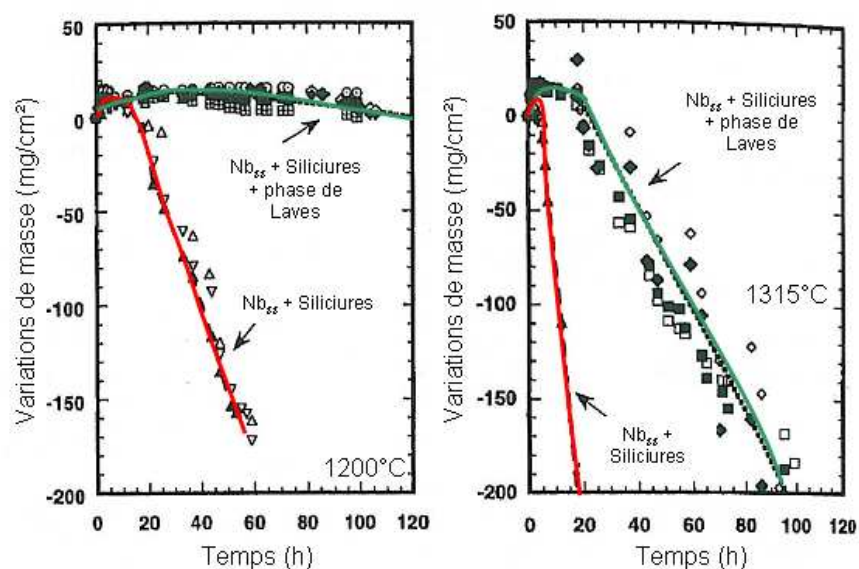


Figure I-12 : Essais d'oxydation cyclique d'un alliage MASC (Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si) et d'un alliage Nb-18Ti-7Hf-20Cr-2Al-18Si contenant environ 10vol.% de phase de Laves NbCr_2 [99].

Les caractérisations des produits d'oxydation d'alliages binaires (Nb-Ti ; Nb-Hf ; Nb-Al ; Nb-Cr ; Nb-Si) de niobium ou ternaires combinant les systèmes binaires exposés juste avant ont été répertoriées par Samarin [97]. Les principales conclusions sont les suivantes :

- i) L'addition de titane au niobium permet de réduire les cinétiques d'oxydation et permet la formation d'oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (TiNb_2O_7). Le ratio $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ est influencé par la teneur initiale en titane et différentes nuances d'oxydes peuvent se former,

- ii) De faibles ajouts de chrome conduisent à la formation de NbCrO_4 de structure rutile,
- iii) L'ajout d'aluminium à hauteur de 2%mass. réduit la cinétique d'oxydation du niobium et la couche d'oxyde Nb_2O_5 se trouve enrichie en aluminium.

- D'autres éléments d'addition tels que Ge ou B, qui peuvent se substituer au silicium, ou encore le remplacement de chrome par le fer ont été également envisagés. Les travaux de Menon *et al.* [101] ont clairement mis en évidence l'effet bénéfique de la substitution du silicium par le germanium à hauteur de 5%at.. L'ajout de germanium permet de retarder la desquamation de la couche d'oxyde lors de l'exposition à 1000°C. La substitution du silicium par le bore semble être efficace jusqu'à 6%at. ; au delà de cette valeur, l'addition de bore nuit à la résistance à l'oxydation. Les ajouts de fer, en remplacement du chrome, conduisent à des cinétiques d'oxydation plus rapides [101].

- L'addition de terres rares (Ce), conduisant à la formation d'oxydes très stables, favorise l'ancrage des couches d'oxydes à la surface des alliages de niobium [102]. L'ajout de très faibles quantités de cérium (~0,1%at.) modifierait la distribution des oxydes à la surface des échantillons [101]. Toutefois, le cérium, même en faible quantité, semble altérer la microstructure. L'augmentation de sa concentration conduit à modifier à la fois la fraction volumique de siliciures et leur forme. La teneur en cérium doit être ajustée au mieux pour ne pas perdre son effet bénéfique sur l'oxydation [103].

1.2.6.3. Comportement en oxydation à moyenne température

Les alliages composites base niobium ne sont pas épargnés par le phénomène d'endommagement catastrophique qui atteint les siliciures de métaux réfractaires lorsqu'ils sont exposés à l'air aux températures modérées (600 - 800°C) [104].

Dans le cas des alliages composites, la fragilisation des siliciures est une conséquence de la dissolution de l'oxygène dans la solution solide de niobium lors de leur exposition à l'air. Cette dissolution induit de fortes contraintes sur les siliciures fragiles et peut conduire à la pulvérisation du matériau après des temps d'exposition courts (<200 h). La Figure I-13 présente le faciès d'oxydation d'un alliage MASC (Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si) exposé 100 h à 815°C. Lors de l'oxydation de nombreuses fissures apparaissent dans les siliciures parallèlement à la surface dans une zone affectée par la dissolution de l'oxygène. La présence d'oxygène dans la solution solide la rend plus foncée en mode électrons rétrodiffusés définissant la zone d'oxydation interne.

Menon *et al.* [101,104] ont proposé un mécanisme d'oxydation pour ces alliages multiconstitués, basé sur des mesures de diffraction des rayons X à 800°C. Le tracé de la contrainte résiduelle en fonction du temps d'oxydation montre que dès les premières minutes d'exposition de fortes contraintes compressives sont générées au sein de la phase Nb_{ss} . Dès

lors qu'une valeur critique est atteinte, la rupture des phases siliciures intervient assurant une relaxation des contraintes. La diffusion rapide de l'oxygène au sein de Nb_{ss} conduit à l'oxydation sélective des éléments d'addition (Ti, Hf, Al, etc.) ce qui contribue à l'augmentation globale des contraintes internes. A hautes températures, l'augmentation de la plasticité des siliciures permet d'éviter leur fissuration.

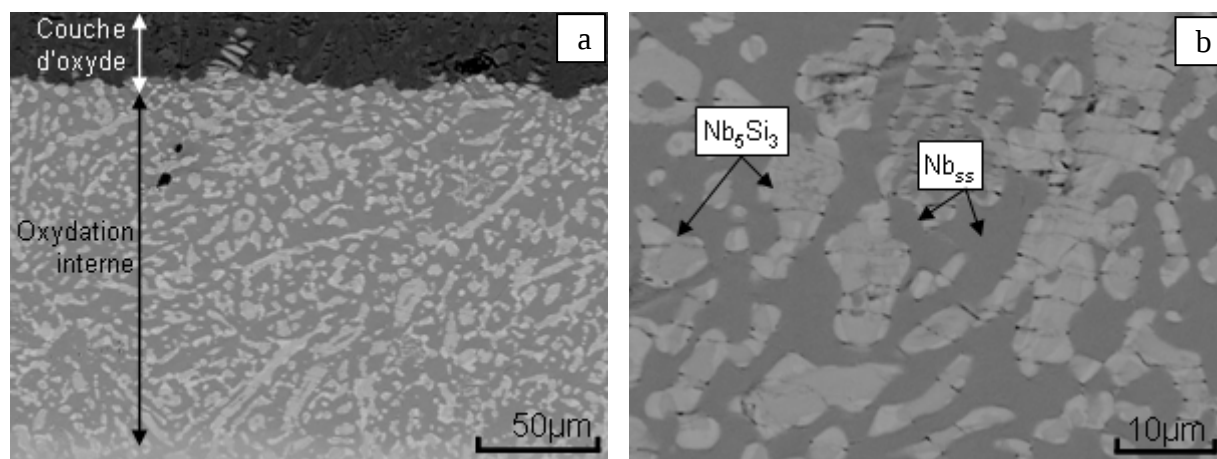


Figure I-13 : Faciès d'oxydation d'un alliage MASC (Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si) exposé 100h à 815°C observation en mode électrons rétrodiffusés. (a) Faciès global, (b) zoom sur la zone d'oxydation interne.

L'addition d'aluminium et d'hafnium à l'alliage composite permet de différer l'apparition de la peste et donc, dans une certaine mesure, de réduire sa sensibilité à la peste.

L'addition d'étain dans les alliages semble la plus efficace pour lutter contre le phénomène de peste entre 750 et 900°C. Les essais de Geng *et al.* [68,77] ont montré que l'ajout de seulement 1,5%at. était suffisant pour immuniser les échantillons contre la peste. L'ajout d'étain jusqu'à 5%at. supprime ce phénomène à 800°C et améliore l'adhérence des couches d'oxydes. La suppression de la « peste » est attribuée à une modification de la solution solide de niobium, la pénétration de l'oxygène au travers de cette phase s'en trouvant fortement ralentie.

En effet, l'ajout d'étain influence la microstructure des alliages composites de niobium. L'étain se substitue au niobium dans la solution solide. Selon ces auteurs, il entraînerait la formation de deux types de solutions solides, l'une contenant peu d'étain (~5%at.), l'autre plus riche en étain (~11%at.). Par ailleurs, l'ajout d'étain pourrait se traduire par une réduction de la solubilité du chrome dans la solution solide, favorisant la formation des phases de Laves NbCr₂. Les résultats obtenus sur la base du système simplifié Nb-18Si additionné d'étain montrent qu'une phase de type Nb₃Sn [105,106] se forme. Cette phase semble pouvoir être attribuée à la solution solide riche en étain proposée par Geng *et al.* [77].

Toutefois l'effet de l'étain sur la répartition des éléments au sein de la microstructure et son influence sur les mécanismes d'oxydation ne sont pas totalement établis.

Ainsi, l'emploi de ces matériaux, que ce soit à moyenne ou haute température, passe par la réduction de la sensibilité de la solution solide vis-à-vis de l'oxygène. Cet élément réagit et diffuse rapidement dans la solution solide sans affecter considérablement les siliciures. De plus, la diffusion de l'oxygène apparaît favorisée par la présence de joints de grains et d'interfaces qui agissent comme des courts-circuits [101,107].

Bien que des progrès considérables aient été réalisés, la difficulté d'établir des couches d'oxydes adhérentes et protectrices associée à une grande sensibilité de la solution solide vis-à-vis à l'oxygène restent des obstacles majeurs à l'utilisation de ces matériaux.

A ce stade, le développement de revêtements protecteurs est indispensable pour permettre leur industrialisation.

I.3. Revêtements protecteurs pour alliages composites de niobium

I.3.1. Propriétés des revêtements

Les revêtements pour alliages composites à base de niobium doivent présenter un certain nombre de caractéristiques chimiques et mécaniques rendues nécessaires par l'application aéronautique visée :

- i) Une résistance élevée à l'oxydation à haute température, y compris en présence de vapeur d'eau.
- ii) Une bonne résistance aux impacts et un caractère autocicatrisant en cas de fissures.
- iii) Une forte adhérence au substrat.
- iv) Une résistance à la fatigue thermique (CTE du revêtement proche de celui du substrat).
- v) Une faible érosion/abrasion par les gaz chauds et les particules.

Six types de revêtements peuvent être envisagés : a) Métaux et alliages résistants à hautes températures ; b) Oxydes et céramiques ; c) Intermétalliques (autres que aluminures et siliciures); d) Métaux précieux ; e) Aluminures ; f) Siliciures.

Les siliciures se sont rapidement imposés comme les revêtements les plus prometteurs pour la protection des alliages de niobium. Ils ont l'avantage de former avec les alliages de niobium des phases qui présentent une grande stabilité thermodynamique et sont capables d'offrir une protection efficace contre l'oxydation jusqu'à de très hautes températures d'emploi.

I.3.2. Les revêtements à base de siliciures

Le dépôt de silicium sur le niobium conduit à la formation de la phase NbSi₂. Même si cette phase peut potentiellement offrir une protection à température élevée, elle souffre du phénomène de peste aux moyennes températures. C'est pourquoi il est nécessaire d'envisager la protection du niobium à l'aide de siliciures plus complexes et non sujets à la peste.

Aves W.L. sera l'un des premiers à envisager le dépôt de siliciures complexes pour la protection du niobium et de ses alliages. Les premiers revêtements ont été déposés par pack cémentation en deux étapes et sont basés sur les systèmes Si-Cr-Al et Si-Cr-B [108,109]. Ces revêtements offrent une protection pour des temps compris entre 9 et 11 heures à 1300°C. Cependant le système Si-Cr-Al s'est avéré lui aussi très sensible au phénomène de « peste » aux moyennes températures, le second système ne présentant pas cette caractéristique.

Par la suite, des revêtements basés sur le système Cr-Ti-Si ont connu quelques développements [110,111]. Ces derniers permettent aussi de contourner le problème lié à la peste des siliciures simples et également d'éviter l'oxydation rapide du substrat à la base des fissures. Ces revêtements sont élaborés par pack cémentation ; une première étape permet la co-déposition du Cr et du Ti à partir d'un alliage donneur (60Cr-40Ti) et une seconde étape apporte le silicium. Les revêtements obtenus se présentent sous forme de multicouches avec une phase (Nb,Ti,Cr)Si₂ à l'extérieur et deux sous-couches de siliciures intermédiaires du côté du substrat. L'oxydation de tels revêtements conduit à la formation d'oxydes tels que TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂ ou encore NbCrO₄. L'amélioration de la résistance à l'oxydation s'expliquerait surtout par la diminution de la quantité d'oxydes de niobium formée [112].

Les revêtements mis au point par Priceman et Sama au milieu des années 60 ont longtemps constitué le standard industriel en matière de protection pour les alliages de niobium [113]. L'élaboration de deux types de revêtements, nommés respectivement R512E à base de siliciures de fer et chrome et R512A à base de siliciures de chrome et de titane, utilisent un procédé par *slurry*. Les poudres métalliques sont mélangées à un liant dans les proportions Si-20Fe-20Cr appliqués sur les substrats portées à une température proche du point eutectique à 1370°C. Des traitements thermiques à des températures intermédiaires permettent d'éliminer le liant et la formation du revêtement est réalisée lors de l'étape finale de diffusion. Comme précédemment, le revêtement est constitué de plusieurs couches de siliciures superposées. La teneur en silicium évolue de 37,5%at. côté substrat (M₅Si₃) à 66,7%at. à l'extérieur (MSi₂). Les concentrations intermédiaires trahissent la présence de nombreux siliciures avec des organisations structurales propres à M₁₁Si₈, M₆Si₅ et M₇Si₆. Les performances en oxydation des revêtements R512E s'avèrent très intéressantes dans de nombreuses conditions d'exposition comme le montre la Figure I-14.

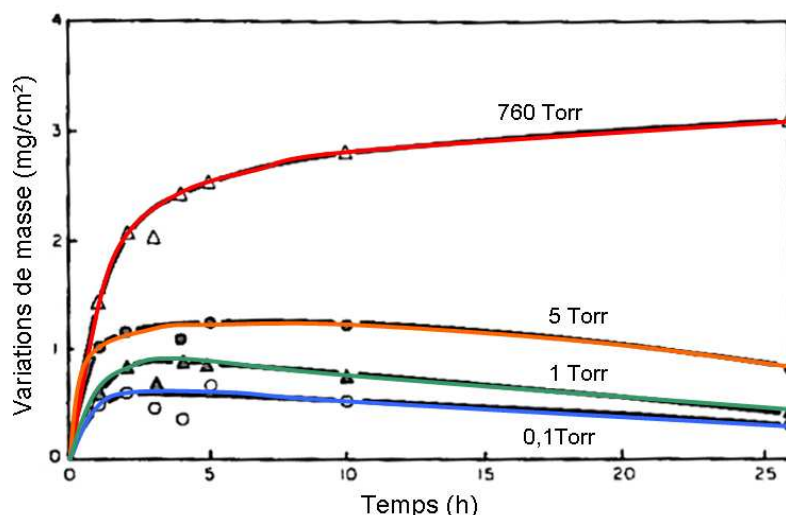


Figure I-14 : Courbes thermogravimétriques enregistrées à 1371°C pour un alliage Cb752 protégé par un revêtement R512E exposé pour différentes pressions totales [113].

Comme précisé par les auteurs de ces travaux [113], ces résultats doivent être considérés avec prudence dans le sens où les oxydes de chrome peuvent aisément s'évaporer à ces températures, tendant à minimiser les cinétiques d'oxydation réellement enregistrées. On peut ajouter que les pertes de masse mises en évidence sur ces courbes peuvent également être liées à la formation du sous-oxyde volatil de silicium SiO sous ces faibles pressions d'oxygène.

Les principaux oxydes formés sont NbCrO_4 et SiO_2 sous forme de cristobalite α . L'absence de formation d'oxyde de niobium (Nb_2O_5) tend à expliquer la formation de couches d'oxydes protectrices.

Le dépôt de ces mêmes revêtements sur des alliages conduit à un accroissement de leur durée de vie en condition d'oxydation cyclique en comparaison au dépôt sur niobium pur (89 cycles sur Nb vs 155 cycles sur Nb-46,5Ti à 1300°C). Cette amélioration est probablement due aux éléments d'addition de l'alliage, le titane notamment, qui après diffusion est retrouvé dans la composition des couches du revêtement [114]. Cette dernière étude fait également mention du manque de données diagrammatiques pour expliquer les équilibres entre phases et les chemins de diffusion qui conduisent à de telles architectures.

I.3.3. De nouvelles phases siliciures comme revêtements protecteurs pour le niobium et ses alliages

Au milieu des années 90, le regain d'intérêt pour les alliages de niobium a fortement relancé la recherche visant au développement de nouveaux revêtements. Le procédé de pack cémentation est probablement l'un des moyens les plus compétitifs pour déposer ces revêtements. Dans cette technique, la pièce à revêtir est placée au sein du ciment. Le pack est constitué d'un alliage donneur contenant les éléments à déposer, d'un agent activant

(halogénure) qui va assurer la diffusion des éléments en phase gazeuse et d'un diluant inerte (Al_2O_3 ou SiO_2) pour éviter le frittage du ciment sur la pièce.

Il est possible de déposer simplement un seul élément, mais il a été montré qu'avec le choix judicieux de l'agent activant et de la composition de l'alliage donneur il est possible de co-déposer en une seule étape plusieurs éléments [115,116].

Dans ce type de traitement, les revêtements croissent par diffusion et les compositions obtenues correspondent à des phases d'équilibre à la température de dépôt. Cette condition assure une bonne compatibilité entre substrat et revêtement.

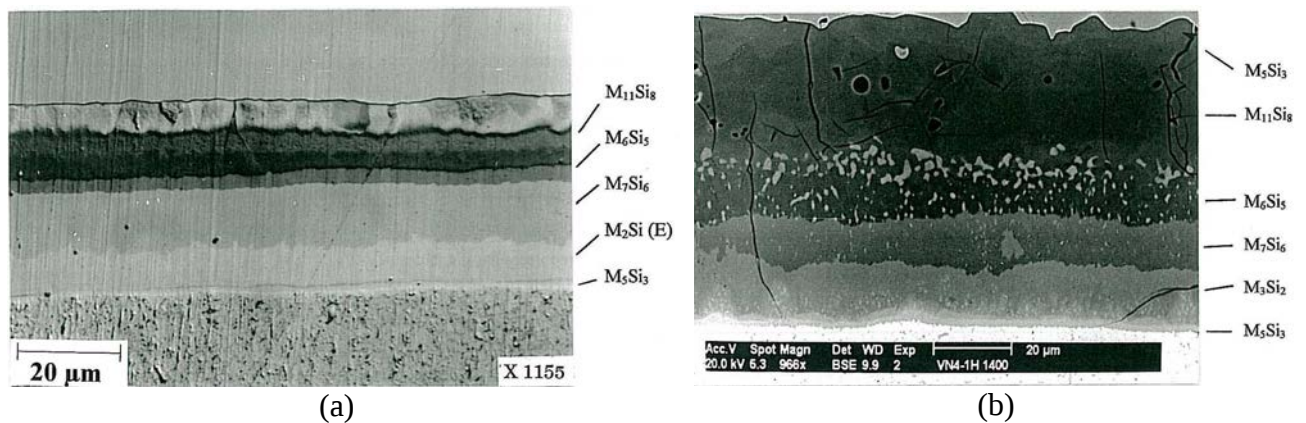


Figure I-15 : Comparaison entre (a) un couple de diffusion $\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{Si}/\text{Nb}$ et (b) un revêtement déposé par pack cémentation sur le niobium à partir d'un alliage donneur $\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{Si}$ [115].

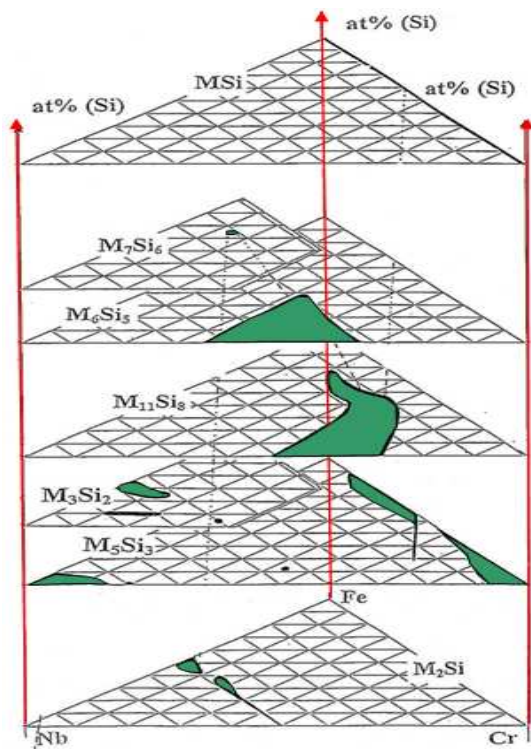


Figure I-16 : Diagramme de phase quaternaire Nb-Fe-Cr-Si établi à 1200°C [115], le choix de la composition de l'alliage donneur permet d'estimer les chemins de diffusion.

Comme le montre la Figure I-15, les siliciures développés lors de la mise en œuvre d'un couple de diffusion Nb/B20 de composition ($\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{Si}$) et ceux formés entre un revêtement déposé à partir du même alliage donneur conduisent à des séquences identiques. Ainsi une bonne connaissance des diagrammes de phases correspondants est absolument nécessaire. C'est dans cette optique qu'ont été déterminés les diagrammes de phases ternaires Nb-Fe-Si, Nb-Cr-Si, Nb-Fe-Cr, ainsi que le diagramme quaternaire Nb-Fe-Cr-Si (Figure I-16). Ils ont permis de choisir les compositions en alliage donneur assurant la formation de revêtements spécifiques constitués de phases sélectionnées pour leurs bonnes propriétés en oxydation à haute température.

Parmi les siliciures aptes à résister à l'oxydation à haute température, deux phases ont principalement retenu l'attention : M_{11}Si_8 et M_7Si_6 . La phase M_7Si_6 correspond à un siliciure de composition proche de $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$. La phase M_{11}Si_8 est caractérisée par une teneur en Si de 42,1%at. Leurs structures ont été résolues [117,118,119] et leurs domaines d'existence respectifs ont été identifiés. La phase M_7Si_6 ou $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ contenant autour de 7,7% de chrome, possède un très faible domaine de stabilité. Par contre, les limites du domaine de stabilité de M_{11}Si_8 sont plus étendues $(\text{Nb}_{0,55}\text{Cr}_{0,45})_{11}\text{Si}_8$ - $(\text{Nb}_{0,28}\text{Cr}_{0,72})_{11}\text{Si}_8$ - $(\text{Nb}_{0,12}\text{Fe}_{0,68}\text{Cr}_{0,20})_{11}\text{Si}_8$ [115,120].

I.3.4. Structure cristallographique et substitutions dans les phases M_7Si_6

Une bonne connaissance de la cristallographie de ces phases a permis d'envisager diverses substitutions pour accroître les performances en oxydation de ces siliciures. La structure de la phase $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ a été résolue par Vilasi *et al.* [119]. Cette structure de groupe d'espace $P4_2/mbc$ est présentée à la Figure I-17. Elle peut être vue comme l'assemblage de deux sous-structures issues de $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ (prototype $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$) et $\text{Nb}_2(\text{Fe}_2\text{Cr}_2)\text{Si}_5$ (prototype V_6Si_5). Cette structure peut être décrite comme des doubles roues ouvertes constituées par des octaèdres de silicium centrés par un atome métallique (Fe1 ou T2). Le site T2 peut contenir à la fois du fer et du chrome dans un rapport Fe/Cr~1, alors que le site Fe1 contient uniquement du fer. Ces roues sont centrées par des anti-prismes à base carrée dont les sommets sont occupés par des atomes de niobium (Nb1 et Nb2). Sur le site M1, la substitution du Nb par le Cr se fait dans un rapport proche de 1/10 alors que le site T1 est occupé en moyenne par un demi-atome de niobium et un demi-atome de chrome. Ces prismes à base carrée sont à leur tour centrés par des atomes de silicium.

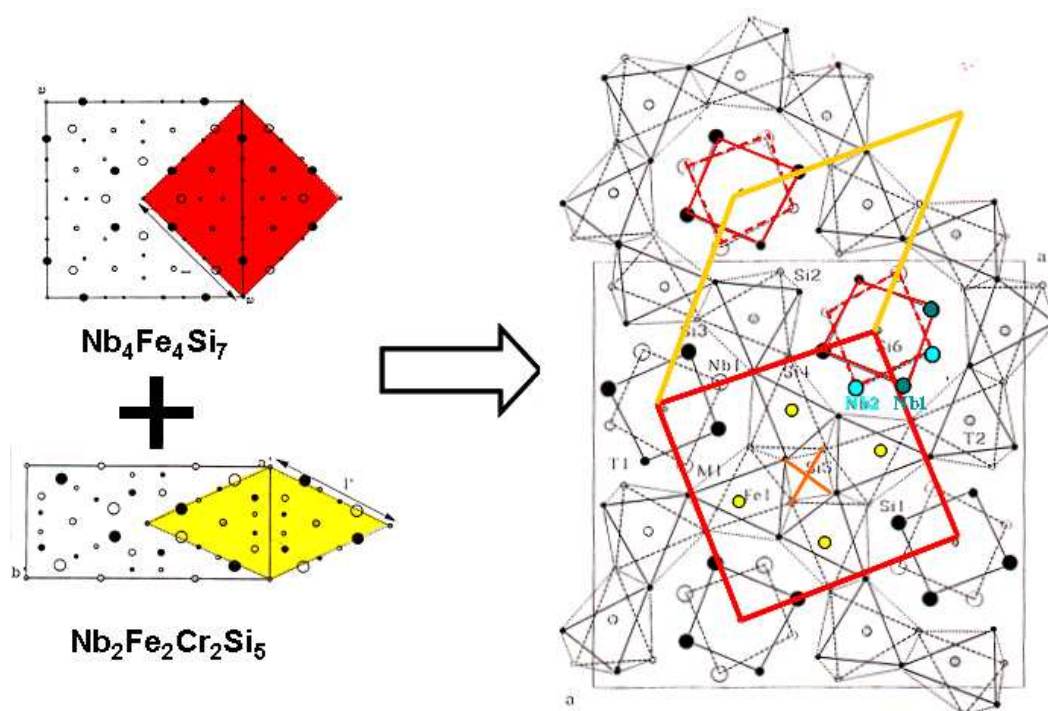


Figure I-17 : Représentation structurale de la phase $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ suivant la projection [001] (Cercles blancs $z=0$; Cercles noir $z=1/2$; Cercles hachurés $z=1/4$).

Cette structure a l'avantage de pouvoir admettre de nombreuses substitutions sans être déstabilisée. Elle autorise ainsi de nombreuses permutations en vue d'améliorer la résistance à l'oxydation des revêtements. Les travaux de Brequel [115] ont montré que la substitution du niobium par le titane dans $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ se fait de manière continue de 0 à 100%Ti et que les paramètres de maille diminuent suivant une loi de Vegard. La substitution du métal de transition (Fe) est également possible. Les travaux de Vilasi *et al.* [121] ont montré que la substitution du fer par le cobalt ou le nickel est possible sans entraîner de changements structuraux. Ces métaux étant plus nobles que le fer, des améliorations du comportement en oxydation semblent possibles par ce biais. Enfin le silicium peut être également remplacé, du moins en partie, par Ge et B.

I.3.5. Propriétés en oxydation des phases M_7Si_6

Les tests d'oxydation cyclique et isotherme ont permis de mettre en avant l'excellente résistance à l'oxydation de ce type de phase lors de leur exposition à hautes températures. En conditions isothermes, les phases M_7Si_6 ($\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$) mais également M_{11}Si_8 (contenant du fer) sont capables d'offrir une protection efficace aux alliages de niobium comme le montrent les courbes thermogravimétriques présentées à la Figure I-18.

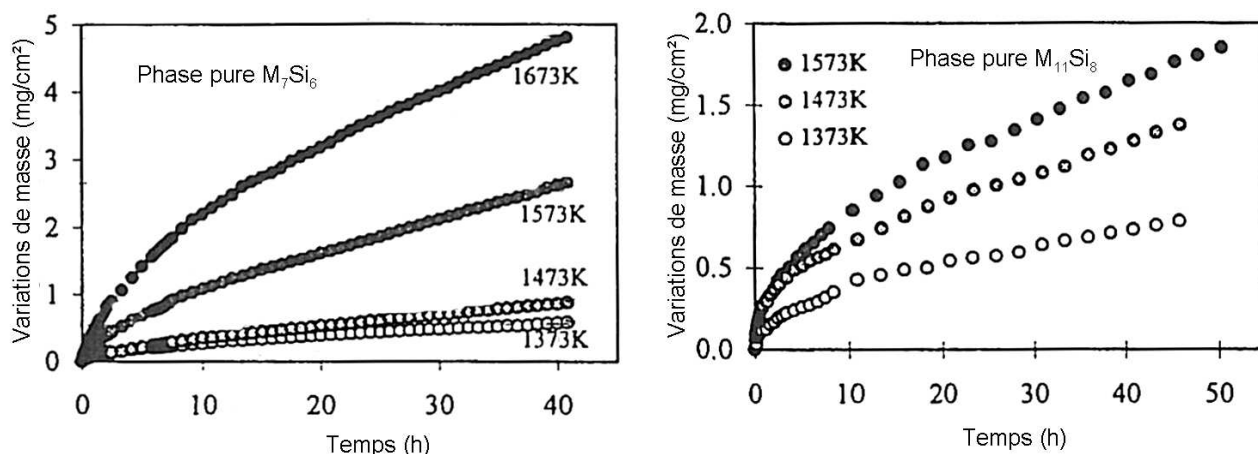


Figure I-18 : Résultats des essais thermogravimétriques menés sur les phases pures M_7Si_6 et $M_{11}Si_8$ sous air [120].

Dans les deux cas, les cinétiques observées suivent un régime d'oxydation parabolique, qui confirme que l'oxydation est limitée par la diffusion à l'état solide à travers la couche d'oxyde superficielle et que les couches d'oxydes formées sont par conséquent protectrices.

L'oxydation de ces phases conduit à la formation d'un mélange d'oxydes Cr_2O_3 et SiO_2 où la chromine est l'oxyde majoritaire. Les travaux menés sur la substitution du fer par le cobalt ou le nickel ont conduit systématiquement à des cinétiques d'oxydation plus rapides (environ un ordre de grandeur supérieur [115]) que pour les composés au fer. A l'opposé, la substitution du niobium par le titane s'accompagne d'une réduction de la cinétique d'oxydation de la phase M_7Si_6 .

Il a également été montré [122, 123] lors de l'étude du composé $Nb_3Co_3CrSi_6$ que l'oxydation sélective de cette phase conduit à l'apparition d'une sous-couche de stœchiométrie proche de $Nb_4Co_4Si_7$ (Figure I-19.a). La différence de coefficient de dilatation entre ces deux phases ($15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $Nb_3Co_3CrSi_6$ et $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $Nb_4Co_4Si_7$) est faible et ne semble pas induire de contraintes mécaniques à l'interface entre ces deux phases. Il est important de noter que ces siliciures arborent des coefficients de dilatation proches de ceux relevés pour des alliages composites $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ ($10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ selon [87]). Les données sur la résistance à l'oxydation de ce nouveau siliciure sont par contre relativement pauvres. L'essai d'oxydation de la phase $Nb_4Co_4Si_7$ mené à 1300°C révèle un caractère silice formeur ($k_p = 9,2 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [122]) qui confère à $Nb_4Co_4Si_7$ une très bonne résistance à l'oxydation à haute température.

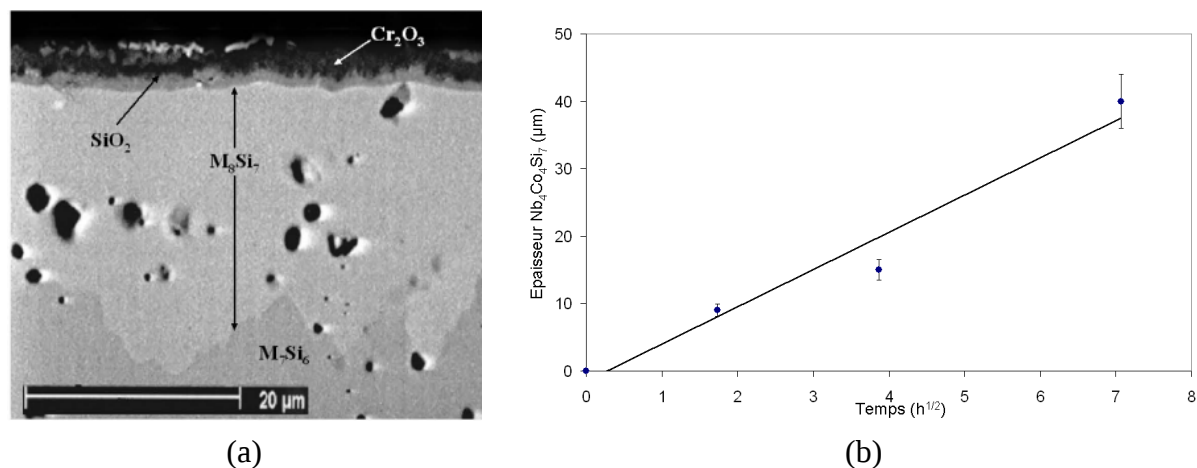


Figure I-19: a) Observation MEB en mode BSE d'un siliciure M_7Si_6 substitué au cobalt après 15 h à 1300°C. b) Evolution de l'épaisseur de la couche M_7Si_8 en fonction du temps d'exposition à 1300°C [122].

I.4. Conclusions

Les développements menés pendant ces 50 dernières années sur le niobium et ses alliages ont permis d'aboutir aux matériaux composites $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ dont le potentiel d'application est bien réel. L'ensemble des chercheurs du domaine s'accorde pour dire que ces alliages sont les seuls capables de supplanter les superalliages base nickel aujourd'hui utilisés.

L'optimisation de ces alliages, tant du point de vue des propriétés mécaniques que des caractéristiques de stabilité chimique à l'air à haute température, a conduit à des alliages de plus en plus complexes car multiconstitués, pour lesquels le rôle des éléments d'addition n'est parfois pas complètement compris. D'ailleurs, de nombreux auteurs avancent des effets synergiques entre différents éléments pour expliquer des comportements globaux observés sans réellement savoir si l'absence de l'un ou l'autre aurait la même conséquence. A ce stade, le manque de données diagrammatiques rend difficile la compréhension des effets des éléments d'addition sur les équilibres de phases, les microstructures et la répartition des éléments au sein des phases constitutives.

Avec une meilleure connaissance de ces systèmes multiconstitués, il semble possible d'une part d'améliorer encore les propriétés mécaniques de ces alliages et d'autre part de déterminer les facteurs influant sur les propriétés en oxydation à haute température.

En effet, si les propriétés mécaniques de ces alliages sont satisfaisantes, leur principale faiblesse, qui nuit à leur utilisation, réside dans leur résistance à l'oxydation, que ce soit aux moyennes températures ($\sim 800^\circ C$) ou à hautes températures ($T > 1100^\circ C$). La proportion de solution solide Nb_{ss} ainsi que sa grande réactivité chimique vis-à-vis de l'oxygène apparaissent comme des paramètres clés conditionnant la tenue de ces composés à hautes températures. Les tendances, obtenues sur des alliages d'origines parfois très différentes, nécessitent toutefois d'être précisées en étudiant finement les microstructures et les

modifications de composition induites dans ces alliages lors des changements de composition nominale.

L'utilisation de ces matériaux est également assujettie à la diminution de la sensibilité à la peste qui caractérise les siliciures de métaux réfractaires. Pour cela, il apparaît indispensable de diminuer l'oxydabilité de ces alliages en réduisant soit la proportion de solution solide, soit la solubilité de l'oxygène dans la solution solide de niobium. Une des meilleures pistes qui fait l'objet de développements au chapitre III et IV est l'addition d'étain dont nous évaluerons les effets et l'efficacité à atténuer la peste de ces matériaux composites.

Même si des progrès significatifs peuvent être obtenus en modifiant la composition de ces alliages composites, leur emploi nécessitera la mise en œuvre de revêtements protecteurs afin de leur conférer une résistance à l'oxydation adéquate. Les siliciures de type M_7Si_6 ou $M_{11}Si_8$ apportent une solution intéressante au regard des performances en oxydation des phases pures lors d'une exposition à haute température. Un certain nombre de données a pu être collecté permettant de mieux connaître ces composés. Toutefois, il semble important de compléter la caractérisation des phases M_7Si_6 , concernant leur domaine de stabilité et leur efficacité à protéger les alliages composites de l'oxydation. L'effet de la substitution du fer par les métaux de transition tels que le cobalt ou le nickel doit être précisé.

Une autre phase, plus simple et potentiellement intéressante pour l'application visée, a été mise en évidence dans ce travail bibliographique. Il s'agit de la phase $Nb_4X_4Si_7$ ($X = Fe, Co$ ou Ni) qui apparaît systématiquement lors de l'oxydation des phases M_7Si_6 . Le comportement en oxydation de ces phases n'a été que très peu étudié mais les quelques résultats obtenus sur des échantillons monophasés sont très encourageants. Par contre, le dépôt de ces phases $Nb_4X_4Si_7$ à la surface des alliages base niobium n'a pas encore été envisagé.

Le procédé de pack-cémentation est utilisé pour déposer les phases M_7Si_6 ou $M_{11}Si_8$ à la surface des alliages base niobium car il permet la co-déposition de plusieurs éléments simultanément. Toutefois, pour définir correctement la composition de l'alliage donneur à utiliser et la composition des phases formées à la surface des pièces, il faudrait disposer des données diagrammatiques concernant ces systèmes multiconstitués ($Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si-Fe-Ni-Co$) qui malheureusement sont encore manquantes à ce jour.

Références bibliographiques

- [1] E.T. Wessel, D.D. Lawthers, *The technology of Columbium*, John Wiley, p.66, (1968).
- [2] M.A. Adams, A.C. Roberts, R.E. Smallman, *Acta Met.*, Vol.8, p.328, (1960).
- [3] B. Houssin, J.F. Fries, C. Cizeron, P. Lacombe, *Déformation et modes de rupture du niobium entre -196°C et 20°C*, *Revue de physique appliquée*, Vol.5 N°3, p.467, (1970).
- [4] J.F. Fries, C. Cizeron, P. Lacombe, *Evolution des propriétés mécaniques du niobium de différentes puretés entre 20°C et 850°C*, *Revue de physique appliquée*, Vol.5 N°3, p.371, (1970).
- [5] C. Craig Wojcik, *High temperature niobium alloys*, in *High temperature Niobium alloys*, Min. Met.&Mat. Soc., p.1, (1991).
- [6] A.F. Condliff, *Applications for zirconium and columbium alloys*, *J. of Met.*, Vol. 9, p.15, (1986).
- [7] M.C. Munson, *J. of Met.*, Vol.5, p.10, (1989).
- [8] E.A Loria, *Niobium-base superalloys via powder metallurgy technology*, *J. of Met.*, Vol.7, p.22, (1987).
- [9] O. Kubaschewski, B.E. Hopkins, *Oxidation mechanisms of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten*, *J. Less. Com. Met.*, Vol.2, p.172, (1960).
- [10] D. Mollimard, J. Bardolle, D.Simon, C. Perrin, G. Dalibard, *Contribution à l'étude de l'oxydation du niobium*, *Rev. Phy. App.*, Vol.5, p.599, (1970).
- [11] G.B. Fedorov, G.V. Fetisov, N.A. Khar'Kov, A.G. Arkelov, A.Y. Kissil, *Investigation of oxygen diffusion in niobium by means of the isotope $^{18}\text{O}^*$* , *Fiz. Met.*, Vol.38, p. 361, (1974).
- [12] R.J. Farraro, R.B. McLellan, *Diffusivity of oxygen and nitrogen in niobium*, *Mat. Sci. Eng.*, Vol.33, p.113, (1978).
- [13] V.E. Bakhrushin, A.V. Novikov, Y.A. Pavlov, *Diffusion of oxygen in Niobium*, *Izv. Aka. Nauk, Met.*, Vol.5, p.71, (1986).
- [14] R.A. Perkins, R.A. Padgett, *Oxygen diffusion and Nb-Zr alloys*, *Acta Met.* Vol.25, p.1221, (1977).
- [15] S. Steeb, J. Renner, *Ermittlung der struktur des tantalsuboxydes TaO_z (Ta_2O) mittels elektronenbeugung*, *J. Less-Common Met.*, Vol.9, p.52, (1965).
- [16] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in binary Metal Oxides*, Wiley, New York, (1972).
- [17] T. Hurlen, *J. Inst. Met.*, Vol.89, p.273, (1960-1961).
- [18] E. Fries, C. Marhic, *Oxydation comparée du niobium et d'un alliage (P353M) à base de niobium*, *Rev. Phy. App.*, Vol.5, p.519, (1970).
- [19] T.P. Hennessey, J.E. Morral, *Oxidation and nitridation of niobium in air above 1150°C*, Plenum Publishing, p163, (1992).
- [20] R.T. Torgerson, Wah Chang – *Boeing refractory alloy program, Progress report N°1, Document N°2, Boeing Airplane Company*, Seattle, Washington.
- [21] R.T. Torgerson, *Development of Columbium alloys for re-entry vehicle structures*, (Prepared for presentation at AIME-ASM Pacific Northwest Met.&Min. conference, 2, (Ap.1962).
- [22] R.G. Frank, *Recent advances in Columbium alloys*, *Ref. Met. Alloys*, Plum Press, p.325, (1968).
- [23] J.A. Cornie, *Development of precipitation strengthened columbium base alloys*, Final report, (Sep.1970).
- [24] T.K. Roche, D.L. Graham, *Development of oxidation resistant, high strength, columbium alloys*, technical report, (Jan.1970).
- [25] J.H. Hebda, *Niobium alloys and high temperature applications*, Wah Chang. (2001).
- [26] E. Alhéritière, R. Syre, *Recherche et réalisation de nouveaux alliages de niobium résistant à haute température*, *Revue de physique appliquée*, Vol.5 N°3, p.477, (1970).
- [27] D.L. Corn, D.L. Douglass, C.A. Smith, *The internal oxidation of Nb-Hf alloys*, *Ox. Met.*, Vol.35, p.139, (1991).

- [28] R.C. Svedberg, *Oxides associated with the improved air oxidation performance of some niobium intermetallics and alloys*, Proc of the Symp on Prop of High Temp Alloys with Emphasis on Environ Efficiency p.331, (1976).
- [29] Y. Zhang, H. Liu, Z. Jin, *Assessment of the Nb-Ti system*, Calphad, Vol.25, p.305, (2001).
- [30] E.J. Felten, *The interaction of the alloy niobium-25titanium with air, oxygen and nitrogen, I the unusual oxidation behaviour of Nb-25Ti at 1000°C*, J. Less Com. Met., Vol.17, p.185, (1968).
- [31] E.J. Felten, *The interaction of the alloy niobium-25titanium with air, oxygen and nitrogen, II the reaction of Nb-25Ti in air between 650 and 1000°C*, J. Less Com. Met., Vol.17, p.199, (1968).
- [32] R.C. Svedberg, Z.A. Foroulis, F.S. Pettit, *Properties of high temperature alloys*, Electro. Chem. Soc., p.331, (1976).
- [33] C.T. Sims, W.D. Klopp, R.I. Jaffee, *Trans. Am. Soc.*, Vol.51, p.256, (1959).
- [34] F. Robert Frasier, D.r. Baker, M.J. Kaufman, *Solidification microstructures and mechanical properties of NbAl₃-based alloys*, in *High temperature Niobium alloys*, Min. Met.&Mat. Soc., p.121, (1991).
- [35] R.A. Perkins, K.T. Chiang, *Formation of alumina on Nb-Al alloys*, Scrip. Met. Vol.22, p.419, (1988).
- [36] Z. Zhu, Y. Du, L. Zhang, H. Chen, H. Xu, C. Tang, *Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al-Nb system*, J. Alloys and Comp., Vol.460, p.632, (2008).
- [37] J. Doychok, M.G. Hesbur, *Protective Al₂O₃ scale formation on NbAl₃-Base alloys*, Ox. Met., Vol.36, p. 113, (1991).
- [38] V. Gauthier, C. Josse, J.P. Larpin, M. Vilasi, *High temperature oxidation behavior of the intermetallics compound NbAl₃, Influence of two processing techniques on the oxidation mechanism*, Ox. Met. Vol.54, p. 27, (1999).
- [39] G. Raisson, A.Vignes, *Oxydation et phénomène de peste de l'aluminure de niobium NbAl₃*, Rev. Phy. App., Vol.5, p.535, (1970).
- [40] J.H. Schneibel, W.D. Porter, *Microstructure and Mechanical Properties of L1₂-Structure alloys Based on Al₃Zr*, Mat. Res. Soc., Vol. 133, p.335, (1989).
- [41] R.A. Perkins, K.T. Chiang, G.H. Meier, R.A. Miller, *Effect of Alloying, Rapid Solidification, and Surface Kinetics on the High Temperature Environmental Resistance of Niobium*, Technical report, (Jan.1989).
- [42] R.A. Perkins, K.T. Chiang, G.H. Meier, R. Miller, *Formation of alumina on niobium and titanium alloys*, Ox. High Temp. Int., edited by T. Grobstein and j. Doychak, The Min. Met. Mat. Soc., p157, (1989).
- [43] C. Wagner, *Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen*, Z. Elektrochem., Vol. 63, p.772, (1959).
- [44] M.P. Brady, R.J. Hanrahan, S.P. Elder Randall, E.D. Verink, *On the transition to protective alumina formation at high temperature in Nb-Ti-Al alloys.*, Scrip. Met. Vol.28, p.115, (1993).
- [45] E.M. Levin, H.F. McMurdie, *Phase diagrams for Ceramists*, Amer. Cer. Soc., Vol.176, p.136, (1975).
- [46] J.Steinmetz, M.Vilasi, B.Roques, HTCPM III, R.Streiff, J.Stringer, R.C.Kruntenat, M.Caillet Eds, p.487, (1993).
- [47] N.V. Dokukina, F.I. Shamrai, *Oxidation resistance of alloys based on tungsten and niobium silicides*, translated from Poro. Met., Vol.6, p.42, (1966).
- [48] S.H. Pitman, P. Tsakiroopoulos, *Study of the microstructure and oxidation of NbSi₂ base alloys*, Mat. Res. Soc. Sym. – Proceedings, Vol.364, p.1321, (1995).
- [49] M.G. Mendiratta, J.J. Lewandowski, D.M. Dimiduk, *Strength and ductile-phase toughening in the two-phase Nb/Nb₅Si₃ alloys* Metal. Trans. A, Vol.22, p.1573, (1991).
- [50] F. Zhang, L.T. Zhang, A.D. Shan, J.S. Wu, *In situ observations of the pest oxidation process of the NbSi₂ at 1023K*, Scri. Mat., Vol.53, p.653, (2005).
- [51] F. Zhang, L. Zhang, A. Shan, J. Wu, *Oxidation kinetics and high temperature in-situ observation of the oxidation behaviour of NbSi₂ at 1023 K*, Sci. in China, Series E: Tech. Sci., Vol.49, p.147, (2006).

- [52] K. Yanagihara, T. Maruyama, K. Nagata, *Effect of third elements on the pesting suppression of Mo-Si-X intermetallics (X = Al, Ta, Ti, Zr and Y)*, Intermet., Vol.4, p.S133, (1996).
- [53] E.Fitzer, *Molybdändisilizid als hochtemperaturverbundwerkstoffe*, Proc.2nd Plansee Seminar, éditeur F.Bernesovsky, Springer, Pergamon press, p.56, (1955).
- [54] K. Hansson, M. Halvarson, J.E. Tang, R. Pompe, M. Sundberg, J.E. Svensson, *Oxidation bahviour of MoSi₂-based composite in different atmospheres in the low temperature range (400-550°C)*, J. Euro. Cera. Soc., Vol.24, p.3359, (2004).
- [55] C.G. Mc Kamey, P.F Tortorelli, J.H. DeVan. C.A. Carmichael, *A study of pest oxidation in polycrystalline MoSi₂*, J.Mater. Res., Vol.7, p.2747, (1992).
- [56] T.C. Chou, T.G. Nieh, *New observation of MoSi₂ pest at 500°C*, Scri. Met. Mat. Vol.26, p.1637, (1992).
- [57] T.C. Chou, T.G. Nieh, *Kinetics of MoSi₂ pest during low-temperature oxidation*, J.Mater. Res., Vol.8, N°7, p.1605, (1993).
- [58] D.A.Bertziss, R.R.Cerchiara, E.A.Gukbransen, F.S.Petit, G.H.Meier, *Oxidation of MoSi₂ and comparison with other silicide materials*, Materials Science and Engineering, Vol. A155, p.165, (1992).
- [59] P.J. Meschter, *Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide*, Met. Trans. Vol.23A, p.1763, (1992).
- [60] S.Knittel, S. Mathieu, M.Vilasi, *Oxidation behaviour of arc-melted and uniaxial hot pressed MoSi₂ at 500 °C*, Intermet., Vol.18, p.2267, (2010).
- [61] F. Zhang, L. Zhang, A. Shan, J. Wu, *Oxidation of stoichiometric poly- and single- crystalline MoSi₂ at 773K*, Intermet., Vol.14, p.406, (2006).
- [62] Y.Q. Liu, G. Shao, P. Tsakiroopoulos, *On the oxidation behaviour of MoSi₂*, Intermet. Vol.9, p.125, (2001).
- [63] S.Knittel, S. Mathieu, M.Vilasi, *The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400°C*, Intermet., Vol.19, p.1207, (2011).
- [64] V.K. Tolpygo, H.J. Grabke, *Mechanism of the intergranular disintegration (pest) of the intermetallic compound NbAl₃*, Scri. Metall. Mater. Vol.28, p.747, (1993).
- [65] M.E.Schlesinger, A.B.Gokhale, R.Addaschian, *The Nb-Si (Niobium-Silicon) system*, J. of Phase Equilibria, Vol.14, N°4, p.502 (1993).
- [66] B. Cockeram, M. Saqib, R. Omlor, R. Srinivasan, L.E. Matson1, I. Weiss, *Characterization of silicide precipitates in primary Nb phase in Nb - 10% Si in-situ composites*, Scr. Metal. Mater, Vol.25, p.393, (1991).
- [67] W.Y. Kim, H. Tanaka, A. Kasama, s. Hanada, *Microstructure and room temperature fracture toughness of Nb₃/Nb₅Si₃ in situ composites*, Intermet., Vol.9, p.827, (2001).
- [68] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J.C. Zhao, P.R. Subramanian, *A review of very high temperature Nb-Silicide-Based composites*, Met. Mat. Trans., Vol.34A, p.2043, (2003).
- [69] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, W.J. Reeder, H.A. Lipsitt, *Microstructure and properties of DS in-situ composites of Nb-Ti-Si alloys*, Mat. Res. Soc. Symp., Vol.364, p.963, (1995).
- [70] B.P. Bewlay, M.R. Jackson and H.A. Lipsitt , *The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: Evaluation of liquid-solid phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloys*, J. of Phase Eq., Vol.18, p.264, (1997).
- [71] B.P. Bewlay, M.R. Jackson and R.R. Bishop, *The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: Determination of solid-state phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloy,s*, J. of Phase Eq., Vol.19, p.577, (1998).
- [72] J.C. Zhao, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, L.A. Peluso, *Alloying and phase in niobium silicide in-situ composites*, Struct. Intermet.. (TMS), p.483, (2001).
- [73] H. Xu, Y. Du, H. Chen, Y. He, Z. Pan, J.C. Schuster, R. Wang, *Isothermal section at 1000°C of the Nb-Ti-Si system*, J. All. Comp., Vol 394, p.235, (2005).
- [74] J.C. Zhao, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, *Determination of the Nb-Hf-Si phase equilibria*, Intermet., Vol.9, p.681, (2001).
- [75] Y. Yang, Y.A. Chang, J.C. Zhao, B.P.Bewlay, *Thermodynamic modeling of the Nb-Hf-Si ternary system*, Intermet., Vol.11, p.407, (2003).

- [76] N. Vellios, P. Tsakiroopoulos, *The role of Fe and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Sn silicide-based alloys*, Intermet., Vol.15, p.1529, (2007).
- [77] J. Geng, P. Tsakiroopoulos, G. Shao, *A study of the effect of Hf and Sn additions on the microstructure of Nb_{ss}/Nb₅Si₃ based in situ composites*, Intermet. Vol.15, p.69, (2007).
- [78] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J. C. Zhao, P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, J.J. Lewandowski, *Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites*, MRS Bulletin, p.646. (2003).
- [79] S. Drawin, M. Heilmaier, P. Jéhanno, X. Wu, P. Belaygue, P. Tsakiroopoulos, M. Vilasi, J.Y. Guédou, P. Novak, F. Delabrouille, N. Jones, S. Sabbadini, The EU funded “ULTMAT project: Ultra high temperature materials for turbines, ICAS 2006, p.1, (2006).
- [80] D.P. Pope, D.M. Shah, W. Romanow, M. Huntley, *Directional solidification of refractory intermetallics: single crystals and composite*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.322, p.353, (1994)
- [81] D.M. Shah, D.L. Anton, D.P. Pope, S. Chin, *In-situ refractory intermetallic-based composites*, Mat. Sci. Eng., Vol.192A/193, p.658, (1995).
- [82] W.G. Pfann, *Purification of materials as a branch of science*, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol.137, p.5, (1966).
- [83] K.M. Chang, B.P. Bewlay, J.A. Sutliff, M.R. Jackson, *Cold-crucible directional solidification of refractory metal-silicide eutectics*, J. of Met., Vol.44, p.59, (1992).
- [84] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R. Subramanian, *Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composites*, J. of Met., p.32, (1999).
- [85] S.J. Balsone, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R. Subramanian, J.C. Zhao, A. Chatterjee, T.M. Heffernan, *Materials beyond, superalloys – Exploiting High-Temperature composites*, Struct. Inter., p.99, (2001).
- [86] M.R. Jackson, K.D. Jones, in *Refractory metals extraction, Processing and applications*, eds. K.C. Liddel, D.R. Sadoway, R.G. Baustita, TMS, Warrendale, PA, p.310, (1991).
- [87] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, *High temperature In situ composites: Processing and Properties*, 3.22, p.579, (2001).
- [88] R.W. Buckman, *Alloying Of Refractory Metal in Alloying*, eds. J.L. Walter, M.R. Jackson, T.C. Sims, ASM Int., Metals Park, p.419, (1988).
- [89] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, H.A. Lipsitt, *The balance of Mechanical and Environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide based in situ composite*, Met. Mat. Trans, Vol.27A, p.3801, (1996).
- [90] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, M.F.X. Gigliotti, in *Intermetallics Compounds- Principles and Practice*, Vol.3, eds. R.L. Fleischer and J.H. Westbrook, J.Wiley, (2001).
- [91] J. Sha, H. Hirai, T. Tabaru, A. Kitahara, H. Ueno, S. Hanada, *High temperature strength and room temperature toughness of Nb-W-Si-B alloys prepared by arc melting*, Mat. Sci; Eng., Vol.A364, p.151, (2004).
- [92] W. Li, H. Yang, A. Shan, J. Wu, *Effect of Mo addition on microstructure and properties of Nb/Nb₅Si₃ in-situ composite*, Mat. Sci. Forum, Vol.449, p.753, (2004).
- [93] P.R. Subramanian, T.A. Parthasarathy, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *Compressive creep behavior of Nb₅Si₃*, Scrip. Met. Mat. Vol.32, p.1227, (1995).
- [94] B.P. Bewalay, P.W. Whiting, A.W. Davis, C.L. Briant, *Creep mechanisms in niobium-silicides based in-situ composites*, Mat. Res. Soc. Proc., Vol.552, p.KK6.11.1, (1999).
- [95] B.P. Bewlay, J.J. Lewandowski, M.R. Jackson, *Metal-intermetallic in situ composites for aircraft engines*, J.O.M, August, p.44, (1997).
- [96] J. Geng, P. Tsakiroopoulos, G. Shao, *Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions*, Mat. Sci. Eng. Vol.A441, p.26, (2006).
- [97] A.M. Samarin, *Alloys of Niobium*, Israel Program for Scientific Translation, p.95, (1965).
- [98] K. Zelenitsas, P. Tsakiroopoulos, *Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ composites*, Intermet., Vol.13, p.1079, (2005).

- [99] K. Zelenitsas, P. Tskiroopoulos, *Study of the role of Ta and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si-Al in situ composites*, Intermet., Vol.14, p.639, (2006).
- [100] P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, D.m. Dimiduk, M.A. Stucke, *Advanced intermetallic alloys – beyond gamma titanium aluminides*, Mat. Sci. Eng., Vol A239-240, p.1, (1997).
- [101] E.S.K. Menon, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *High temperature oxidation in Nb-silicide bearing multicomponent alloys*, Struct. Intermet., TMS, p.591, (2001).
- [102] T.N. Rhodin, D. Wilmington, *Metal Production*, US Patent 2,838,396, (June 1958).
- [103] L.Aiqin, S. Lu, L. Shuso, H. Yafang, *Effect of Cerium on Microstructures and High temperature oxidation resistance of an Nb-Si system in situ composite*, J. of Rare Earth, Vol.25, p.474, (2007).
- [104] E.S.K. Menon, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *Oxidation behavior of complex niobium based alloys*, Proc. Int. Sy. Niobium, p.121, (2001).
- [105] N. Vellios, P. Tsakiroopoulos, *The role of Sn and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si base alloys*, Intermet., Vol.15, p.1518, (2007).
- [106] N. Vellios, P. Tsakiroopoulos, *The role of Fe and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Sn silicide-base alloys*, Intermet., Vol.15, p.1529, (2007).
- [107] K. Zelenitsas, P. Tsakiroopoulos, *Effect of Al, Cr and Ta additions on the oxidation behaviour of Nb-Ti-Si in situ composites at 800°C*, Mat. Sci. Eng, Vol.A416, p.269, (2006).
- [108] W.L. Aves, G.W. Bourland, A.B. Featherston; B.A. Forcht; K.P. O'Kelly; *Diffusion coating process for columbium base alloys*, rapport ML-TDR-64-71, (1964).
- [109] W.L. Aves, G.W. Bourland, *Investigation and development of techniques to extend the utility of pack cementation process for coating molybdenum and columbium alloys*, rapport AFML-TR-65-272, (1965).
- [110] R.A. Jefferys, J.D. Gadd, *Development and evaluation of high temperature protective coatings for columbium alloys*, ASD TR 61-66 Part.I et II, (1961).
- [111] J.D. Gadd, R.A. Jefferys, *Advancement of high temperature protective coatings for columbium*, ASD-TR-62-934 Part I, (1962).
- [112] P. Lublin, L. Sama, *Analysis of modified silicide coatings for oxidation protection of Columbium and Tantalum*, Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol.46, p.1083, (1967).
- [113] S. Priceman, L. Sama, *Reliable, Practical, Protective Coatings for Refractory Metals Formed by the Fusion silicon Alloy Slurries*, Electrochem. Tech. Vol.6, p.315, (1968).
- [114] K.D. Jones, M.R. Jackson, L.A. Peluso, m.D. Pribis, *Reaction layer structure of silicide coatings on niobium alloys*, Technical Information Series, (1990).
- [115] H. Brequel, *Formation par cémentation active de revêtements à base de siliciures de fer et de chrome destinés à assurer la protection du niobium et de ses alliages contre l'oxydation haute température*, Thèse de l'Université Henni Poincaré, (1996).
- [116] B. Gaillard-Allemand, M. Vilasi, T. Belmonte, J. Steinmetz, *Silicide Coatings for niobium: Mechanisms of chromium and silicon codeposition by pack cementation*, Mat. Sci. Forum, Vol.369-372, p.727, (2001).
- [117] J. Steinmetz, B. Roques, *Une famille de siliciures ternaires isotypes de V_6Si_5 : $(T, T')_6Si_5$ où $T = V, Cr, mn$ et $T' = Ti, Nb, Ta$* , J. Less-Com. Met., Vol.52, p.247, (1977).
- [118] J. Steinmetz, B. Malaman, B. Roques, *Trois nouveaux siliciures ternaires ordonnés: $(Cr, Nb \text{ ou } Ta)_{11}Si_8$, $(Mn, Mo)_{11}Si_8$ et les germaniures isotypes $(T, Nb)_{11}Ge_8$, $T = V, Cr, Mn$* , J. Less Com. Met, Vol.57, p.133, (1978).
- [119] M. Vilasi, G. Venturini, J. Steinmetz, B. Malaman, *Crystal structure of triniobium triiron chromium hexasilicide $Nb_{\approx 3}Fe_{\approx 3}Cr_{\approx 1}Si_6$: an intergrowth of $Zr_4Co_4Ge_7$ and $Nb_2Cr_4Si_5$ blocks*, J. Alloy. Comp., Vol.194, p.127, (1993).
- [120] M. Vilasi, H. Brequel, R. Podor, J. Steinmetz, *Silicide coatings for niobium alloys*, TMS Annual Meeting, p.233, (1996).
- [121] M. Vilasi, M. François, R. Podor, J. Steinmetz, *New silicides for new niobium protectives coatings*, J. All. Comp., Vol.264, p.244, (1998).

[122] F. Zamoum, T. Benlaharche, N. David, R. Podor, M. Vilasi, *Kinetics of high temperature oxidation of (Nb, Co,Cr)₇Si₆ and (Nb,Co,Cr)₈Si₇ silicide compounds*, Intermet., Vol.16, p.498, (2008).

[123] F. Zamoum, *Nouveaux matériaux à base de niobium et de molybdène pour turbines aéronautiques : Relations de phases et oxydation ; Elaboration de nouveaux revêtements*, Thèse université Henri Poincaré, (2008).

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

II.1. Méthodes d'élaboration des échantillons massifs

La préparation d'alliages composites à base de siliciures de niobium est rendue difficile par les hauts points de fusion des éléments utilisés et oblige à l'utilisation de techniques de fusion puissantes pour permettre leur préparation. Par ailleurs, la grande réactivité des métaux purs oblige à travailler sous atmosphère contrôlée dans le but de limiter la contamination des échantillons.

Basés sur la composition initiale d'un alliage MASC (Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si %at.), des alliages avec des additions d'étain ont été réalisées par substitution du niobium.

Dans cette première partie, le protocole mis en place pour préparer ces alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ substitués à l'étain est exposé en détail et permet d'introduire les différentes techniques d'élaboration utilisées au cours de ce travail.

II.1.1. Matières premières

L'ensemble des matières premières utilisées ainsi que leur provenance sont listées dans les tableaux 1 pour les poudres et 2 pour les massifs. Les valeurs sont mentionnées en pourcentages massiques.

Tableau II-1 : Liste des poudres utilisées au cours de ce travail.

Élément	Pureté	Granulométrie	Fournisseur
Nb	99,5%	-325 Mesh	ABCR
Ti	99,5%	-325 Mesh	Alfa Aesar
Hf	99,6%	-325 Mesh	Alfa Aesar
Cr	99,5%	-325 Mesh	Alfa Aesar
Al	99,5%	-325 Mesh	Alfa Aesar
Si	99%	-325 Mesh	Sigma Aldrich
Sn	99,8%	-325 Mesh	Sigma Aldrich
Fe	99,5%	-325 Mesh	Prolabo
Co	99,5%	-325 Mesh	Sigma Aldrich
Ni	99,8%	-325 Mesh	Alfa Aesar

Tableau II-2 : Liste des éléments massifs utilisés au cours de ce travail.

Élément	Pureté	Fournisseur
Nb	99,8%	Alfa Aesar
Ti	99,5%	Alfa Aesar
Hf	99,9%	Alfa Aesar
Cr	99,5%	Alfa Aesar
Si	99,99%	Sigma Aldrich
Sn	99,8%	Alfa Aesar

Fe	99,98%	Sigma Aldrich
Co	99,5%	Alfa Aesar
Ni	99,5%	Alfa Aesar

II.1.2. Fusion à arc

La différence des propriétés physico-chimiques des éléments contenus dans les alliages MASc à l'étain a nécessité la mise en place d'un protocole d'élaboration particulier.

Dans un premier temps, les poudres de Cr, Al et Sn (de pureté > 99,8%) sont mélangées dans un mortier en agate dans les proportions désirées. Le mélange est compacté à froid à l'aide d'une presse manuelle de manière à obtenir une pastille de poudres.

La fusion à l'arc est particulièrement indiquée pour la préparation d'échantillons ayant des points de fusion élevés. Elle permet la fusion rapide d'échantillons dont les éléments constitutifs sont susceptibles de s'évaporer facilement (Cr, Al, Sn).

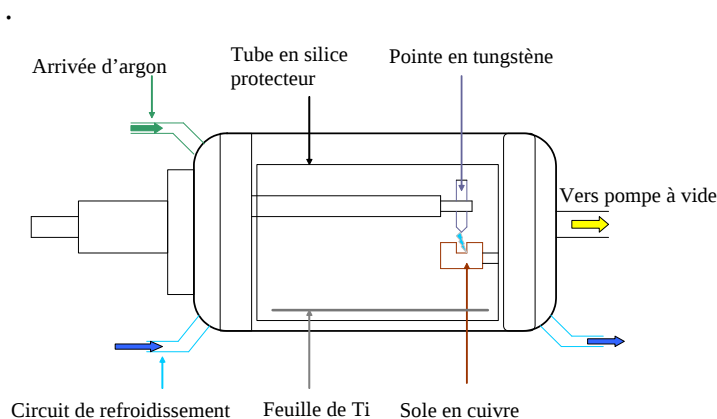


Figure II-1 : Schéma du dispositif de fusion à arc utilisé lors de ce travail.

La fusion à arc est réalisée dans une enceinte fermée sous balayage d'argon. L'échantillon à fondre est placé sur une sole en cuivre refroidie à l'eau pressurisée (Figure II-1). L'arc électrique nécessaire à la fusion est produit par application d'une différence de potentiel entre une électrode consommable en tungstène et une bille de titane. Les dimensions de l'installation permettent d'obtenir des échantillons d'une dizaine de grammes maximum. Cependant, la solidification rapide des échantillons conduit à des microstructures orientées aléatoirement. Le contact entre la sole froide et l'échantillon génère de forts gradients thermiques pouvant être à l'origine d'hétérogénéités de composition et de défauts tels que des fissures ou des retassures.

II.1.3. Fusion inductive

La seconde étape nécessite l'emploi d'un four à induction : il permet l'obtention de lingots de masse allant jusqu'à 60 grammes. Les éléments d'alliages (Nb, Ti, Hf, Si) sont ajoutés aux lingots pré-alliés de Cr-Al-Sn et le tout est fondu par fusion inductive en creuset froid. Les fusions sont réalisées dans un four à induction à haute fréquence (HF). Le four est alimenté

par un générateur pouvant délivrer de hautes fréquences (80 à 300 kHz) et une puissance de 50 kW. Les éléments purs et pré-alliés sont placés dans une sole en cuivre refroidie à l'eau pressurisée (Figure II-2-a). L'enceinte est fermée à l'aide d'un tube en silice. Le système est relié à un groupe de pompage primaire et un circuit interne de gaz, qui permet l'introduction d'argon dans le réacteur. Des cycles successifs pompage/argon permettent d'éliminer les traces d'oxygène dans l'enceinte.

II.1.3.1. Conditions de synthèse

La fusion des pièces est conduite sous une pression de 0,6-0,7 atm d'argon afin de limiter les pertes par volatilisation (Cr, Al, Sn, Si) et leur condensation sur les parois froides du tube de silice. Le liquide en fusion est maintenu en température pendant 5 minutes environ pour assurer une bonne répartition des éléments. L'échantillon est ensuite retourné et refondu 3 à 4 fois pour garantir une bonne homogénéité.

Un dispositif de coulée (lingotière) permet l'obtention de lingots cylindriques. La fusion des échantillons pré-alliés est réalisée par induction comme précédemment, la sole en cuivre est pourvue d'un trou fermé par un doigt amovible (Figure II-2.b). Dès lors que l'état liquide est atteint, le doigt est retiré et le liquide coule directement dans un moule cylindrique en cuivre refroidi à l'eau.

Cette méthode a permis l'obtention de lingots cylindriques qui seront par la suite découpés pour subir différents essais. Ce protocole expérimental permet de synthétiser des compositions prototypes à l'échelle laboratoire. Les échantillons obtenus sont de bonne qualité métallurgique et les microstructures sont reproductibles d'une préparation à l'autre.

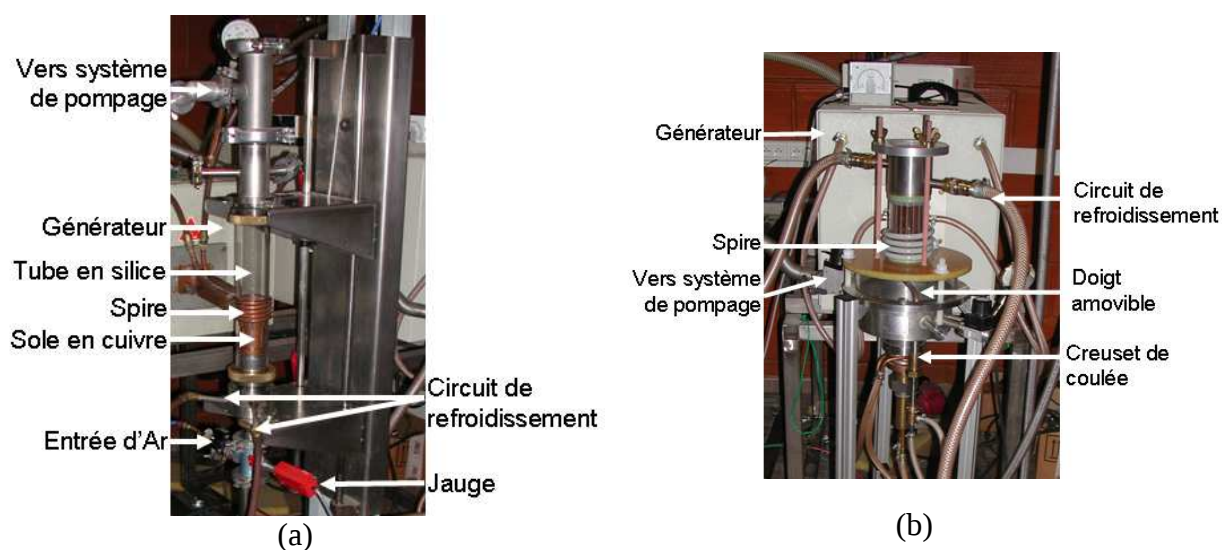


Figure II-2: (a) Four à induction classique, (b) Lingotière.

Les compositions initiales visées des alliages composites Nb-Nb₅Si₃ substitués à l'étain sont données dans le tableau suivant :

Tableau II-3: Compositions nominales des alliages Nb-Nb₅Si₃ substitués à l'étain, les compositions sont données en % atomique (AC=brut de fusion ; HT=Recuit).

Elément	Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si	Sn
MASC (AC/HT)	base	25	8	2	2	16	0
MASC-2Sn (AC/HT)	base	25	8	2	2	16	2
MASC-4Sn (AC/HT)	base	25	8	2	2	16	4
MASC-5Sn (AC/HT)	base	25	8	2	2	16	5
MASC-6Sn (AC/HT)	base	25	8	2	2	16	6
MASC-8Sn (AC/HT)	base	25	8	2	2	16	8

II.1.4. Synthèse des phases pures par métallurgie des poudres

L'étude du comportement en oxydation des phases siliciures a été réalisée séparément du substrat (Chapitre V). Devant la grande fragilité des siliciures, il est rapidement apparu que les techniques de fusion induisant des vitesses de solidification rapides sont inadaptées pour obtenir des échantillons de qualités métallurgiques satisfaisantes et procéder aux tests d'oxydation. Ainsi, le passage par la métallurgie des poudres s'est avéré indispensable.

Le frittage sous charge permet l'élaboration d'échantillons denses à partir de poudres pré-alliées ou non. Cette technique est particulièrement indiquée dans le cas de l'élaboration d'alliages faisant intervenir des matériaux possédant des points de fusion très élevés.

Plusieurs paramètres influent sur la qualité finale des produits frittés :

- La granulométrie des poudres de départ conditionne le temps de réaction, dans le cas de poudres fines les temps nécessaires au frittage sont plus courts.
- La température de frittage influe sur la diffusion des éléments en phase solide.
- La pression appliquée permet d'amener les grains en contact, et de réduire la porosité des échantillons finaux.

Toutes les phases siliciures ont été préparées selon le protocole suivant.

L'étape préliminaire consiste en un pré-alliage des poudres dans les proportions stœchiométriques. Pour cela, les poudres sont soigneusement pesées puis mélangées dans un mortier en agate. Cette première étape permet une bonne homogénéisation et une bonne dispersion des poudres.

Le mélange obtenu est consolidé à froid à l'aide d'une presse manuelle. La pastille est encapsulée dans une ampoule de silice et subit un recuit d'homogénéisation de 5 jours à 1250°C sous vide secondaire. A la fin de ce traitement, la pastille est récupérée et broyée à nouveau pour un premier contrôle par diffraction des rayons X. L'étape finale consiste en un compactage à chaud par pressage uniaxial.

La préparation de la consolidation à chaud nécessite un certain nombre d'étapes.

La poudre à compacter est placée au sein d'une matrice en graphite. Les différentes matrices permettent de préparer des cylindres allant de 10 à 50 mm de diamètre. Pour des raisons de commodité, la matrice de diamètre 25 mm a été couramment utilisée. La charge est transmise aux poudres par l'intermédiaire de deux pistons placés de part et d'autre du mélange. Les poudres sont isolées des contre-pistons par des disques de graphite recouverts de nitrure de bore. L'ensemble (pistons + poudres) est emballé dans une feuille de graphite (Papyex) pour les isoler de la matrice en cas de fusion accidentelle du mélange. Une nouvelle fois la feuille de graphite est recouverte d'un film de nitrure de bore (BN). Le nitrure de bore joue le rôle de barrière de diffusion entre les poudres et la matrice en carbone. Il permet d'éviter la carburation des échantillons en limitant l'interdiffusion entre la préparation et la matrice. Le schéma de principe de la matrice contenant les poudres est donné à la Figure II-3-a.

La synthèse par frittage sous charge est réalisée avec une matrice de diamètre 25 mm et permet l'application d'une charge allant jusqu'à 1350 kg (27 MPa). La matrice est placée au sein d'un four Lilliput commercialisé par ECM (Figure II-3-b). La mise en température est assurée par un élément chauffant en graphite pouvant atteindre une température maximale de 1600°C. La cloche est refroidie à l'eau pressurisée et l'enceinte est reliée à un système de vide primaire couplé à un circuit de gaz neutre. Ce dispositif permet d'éviter l'oxydation prématurée des poudres et la dégradation du résistor. La pression nécessaire à la consolidation des poudres est délivrée par un groupe hydraulique pouvant imposer une charge maximale de 10000 daN. Les consignes de pression et température sont contrôlées à l'aide d'un régulateur Eurotherm série 900HP.

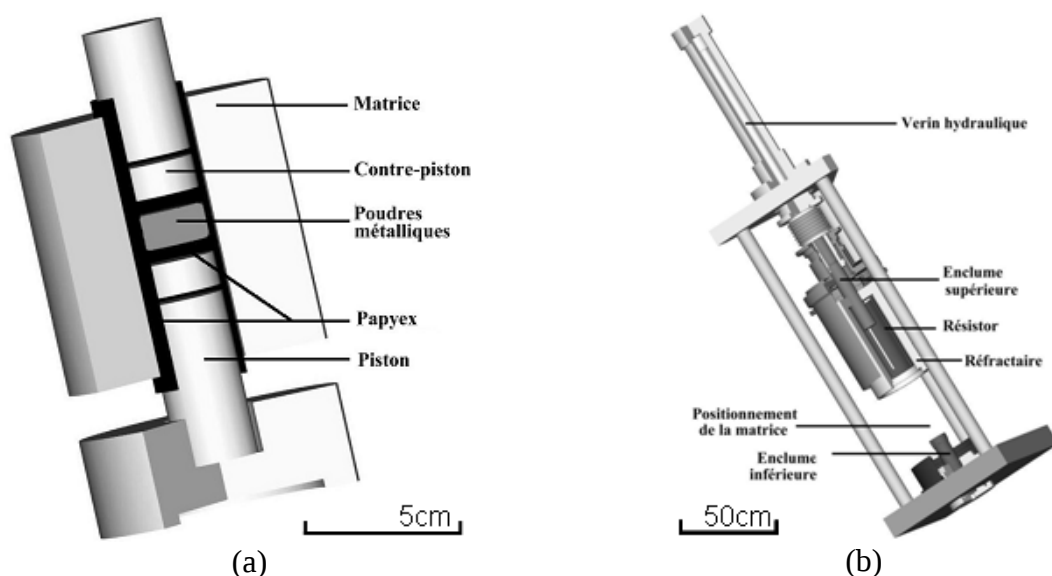


Figure II-3 : a) Ensemble Matrice-Piston utilisé pour le frittage uniaxial, b) Schéma du four presse.

Les cycles pression/température pendant le traitement de compactage à chaud sont décrits sur la figure ci-dessous. La préparation est chauffée sous un vide primaire jusqu'à 150°C et subit

un premier palier de désorption de 10 minutes. La chauffe se poursuit jusqu'à 800°C ; à partir de ce nouveau palier, l'enceinte est placée sous un balayage continu d'argon et la charge est appliquée (27,5 MPa). Par la suite le four est monté à la température de frittage et maintenu pendant 4 heures. A l'issue de ce dernier palier, la charge est retirée lors de la descente en température. Cette étape a pour but de limiter les contraintes appliquées aux siliciures lors de la transition fragile-ductile.

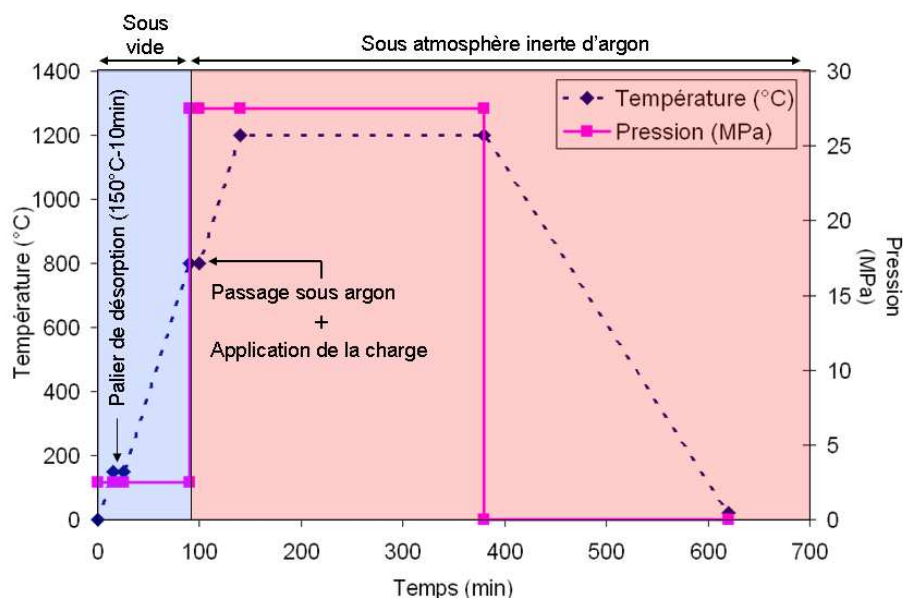


Figure II-4 : Paliers de pression et température utilisés lors du frittage à chaud des phases siliciures.

La densité des phases pures atteint des valeurs généralement supérieures à 95% de la densité théorique. Le taux de densification est évalué par simple mesure géométrique du volume de la pièce. Cette mesure ne permet pas de rendre compte de la différence entre la porosité ouverte et fermée.

Les échantillons élaborés par frittage ainsi que leur nomenclature sont répertoriés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4: Compositions initiales visées (%at.) pour la préparation de phases siliciures par métallurgie des poudres.

Phases	Nb	Cr	Si	Fe	Co	Ni
M ₇ Si ₆ -Fe	23,08	7,69	46,15	23,08	-	-
M ₇ Si ₆ -Co	23,08	7,69	46,15	-	23,08	-
M ₇ Si ₆ -Ni	23,08	7,69	46,15	-	-	23,08
Nb ₄ Fe ₄ Si ₇	26,67	-	46,67	26,67	-	-
Nb ₄ Co ₄ Si ₇	26,67	-	46,67	-	26,67	-
Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	26,67	-	46,67	-	-	26,67

Ces compositions sont les compositions cibles initiales ; dans le chapitre V nous verrons les ajustements de composition apportés pour l'obtention des phases pures : l'effet du métal de transition sur la stabilité des phases M_7Si_6-X y sera plus largement détaillé.

II.2. Elaboration de revêtements par le procédé de pack cémentation

II.2.1. Principes

Le procédé de pack cémentation est une méthode étendue de la technique CVD, dans laquelle la pièce à revêtir est plongée dans un mélange de poudres appelé pack.

Le pack est constitué de trois éléments : **un alliage donneur** (poudres métalliques ou alliages), un **agent activant** (généralement un composé halogéné) et un **diluant inerte**.

L'alliage donneur est constitué de poudres métalliques dont la composition influence au premier ordre la nature du revêtement déposé (cf. Chapitre I).

L'activant est un halogénure introduit en faible quantité (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) dont le rôle est d'assurer le transport en phase vapeur des espèces métalliques à la surface du substrat.

Le diluant inerte permet d'éviter le frittage du ciment à la surface de la pièce. Il est généralement constitué d'alumine ou de silice. Dans le cas de la silice, il est important de tenir compte de la possible formation de SiO sous faible pression, dans ce cas SiO devient activant.

L'ensemble est placé dans un réacteur scellé sous vide ou sous atmosphère inerte et chauffé à la température souhaitée.

L'architecture des revêtements déposés est fortement dépendante de la nature du substrat.

II.2.2. Aspect thermodynamique du procédé de pack cémentation

Les calculs permettent de prévoir la composition de la phase gazeuse et renseignent sur les éléments susceptibles d'être véhiculés facilement jusqu'à la surface du substrat.

II.2.2.1. Choix de l'alliage donneur

La formation du revêtement par pack cémentation peut être perçue comme un couple de diffusion semi-infini entre le donneur et le substrat. Le revêtement correspond à la zone d'interdiffusion entre les deux parties. La force motrice de la réaction est donc la différence d'activité entre le donneur et le substrat, et est limitée par la diffusion des éléments en phase solide. C'est pourquoi une bonne connaissance des diagrammes de phases est nécessaire dans le but de sélectionner les compositions à déposer et ainsi obtenir un revêtement dont la phase la plus externe présente les propriétés désirées.

Souvent l'activité importante de certains éléments nécessite l'emploi d'un modérateur qui permet de fixer les pressions partielles et rend possible la co-déposition. (ex. du Cr lors de l'aluminisation [1,2]). Dans ce cas, les éléments purs sont remplacés par des alliages contenant les éléments à déposer dans lesquels les activités sont contrôlées.

II.2.2.2. Choix de l'agent activant

Le choix de l'agent activant est un élément décisif dans les réactions mises en jeu lors du procédé de pack cémentation. De manière générale, un halogénure instable conduit à des pressions partielles élevées. Les travaux de Kung *et al.* [3] ont montré que les pressions partielles des halogénures pour un métal M donné diminuent des fluorures aux iodures (formation d'espèces de plus en plus stables).

La possibilité de co-déposer plusieurs éléments métalliques en une seule étape n'est envisageable que si les pressions partielles des halogénures ne diffèrent pas plus d'un ou deux ordres de grandeur. Afin de définir les conditions optimales de co-dépôt, Rapp *et al.* [4] ont établi par le calcul la composition de la phase vapeur en équilibre avec des alliages binaires $\text{Cr}_x\text{Si}_{(1-x)}$ (avec $0 < x < 1$) dans le cas de l'activation par NaCl et NaF.

La Figure II-5 montre l'influence de la nature de l'halogène sur les pressions partielles d'halogénures de Cr et Si lors du co-dépôt.

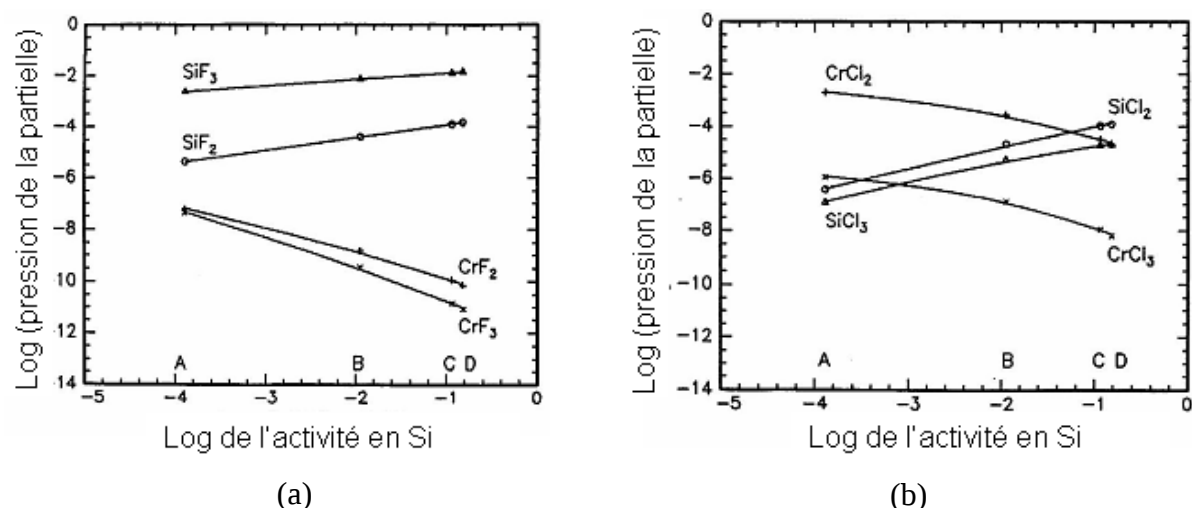


Figure II-5 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures de chrome et de silicium pour des cémentations réalisées à partir de ciments Cr-Si et activés par NaF (a) et NaCl (b) [4].

Le co-dépôt Cr-Si est rendu possible par l'utilisation de chlorures. En phase gazeuse, les activités des fluorures de silicium sont beaucoup trop importantes devant celles des fluorures de chrome et la cémentation conduit uniquement à la siliciuration de l'échantillon. Ainsi le choix du couple alliage donneur-agent activant apparaît primordial pour rendre la co-déposition possible.

II.2.2.3. Choix de la température

Les réactions de formation des halogénures sont thermiquement activées. Ainsi, la température va conditionner la composition de la phase gazeuse et la décomposition des halogénures métalliques à la surface du substrat. Dans le cas de la co-déposition de Fe, Cr et Si sur le niobium (Figure II-6) activé par CrCl_3 , la composition de la phase a été déterminée à

l'aide du logiciel HSC [5]. Le dépôt n'est pas envisageable en dessous de 1100°C, où SiCl_4 admet une pression partielle importante et seule la siliciuration du niobium se produit.

A partir de 1200°C les pressions partielles de $\text{SiCl}_2(\text{g})$, $\text{FeCl}_2(\text{g})$ et $\text{CrCl}(\text{g})$ sont suffisamment proches pour permettre le dépôt des trois éléments simultanément.

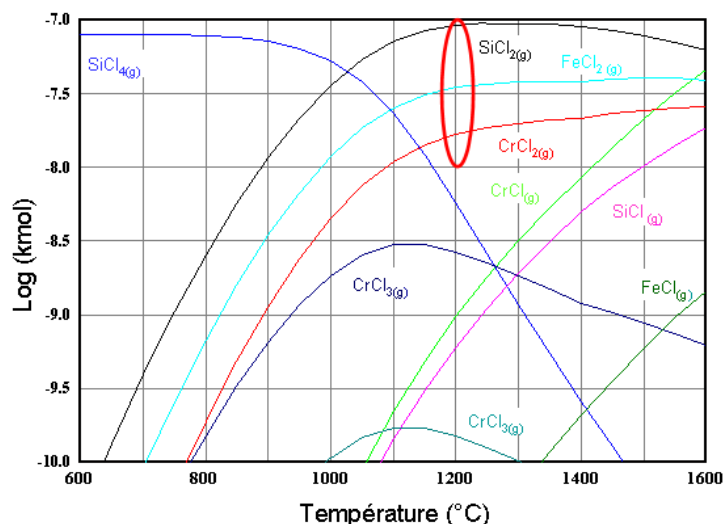


Figure II-6 : Pressions partielles à l'équilibre d'halogénures métalliques dans le cadre du co-dépôt à partir de métaux purs Fe, Cr et Si sur du Nb activés par CrCl_3 .

La température va influencer la cinétique du procédé de pack cémentation, aussi bien au niveau de la diffusion des halogénures métalliques en phase gazeuse que de la diffusion en phase solide au sein du substrat.

II.2.3. Aspect cinétique du procédé de pack cémentation

Le mécanisme de dépôt implique des réactions solide-gaz. Différentes étapes régissent le procédé : la Figure II-7 montre un exemple des six étapes mises en jeu dans le cas d'un dépôt de silicium sur le niobium.

- 1) Formation des halogénures métalliques au niveau de l'alliage donneur et diffusion en phase gazeuse vers le substrat.
- 2) Décomposition de l'halogénure métallique à l'interface gaz/substrat.
- 3) Interdiffusion en phase solide du silicium et du niobium au travers du revêtement.
- 4) Croissance du revêtement vers l'extérieur.
- 5) Désorption de l'halogénure à l'interface gaz/revêtement.
- 6) Retour de l'halogène vers le donneur par diffusion en phase gazeuse.

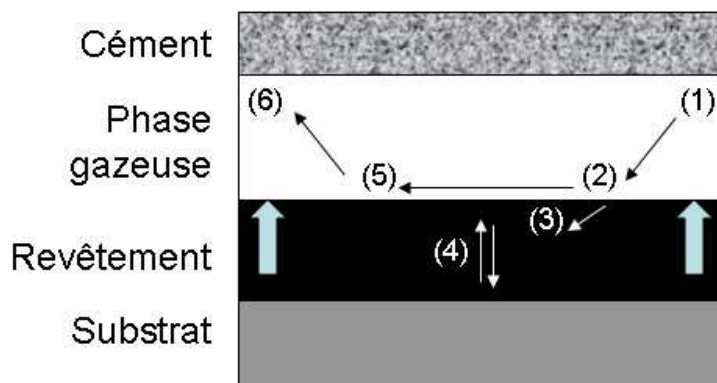


Figure II-7 : Représentation schématique de la formation d'un revêtement de silicium sur un substrat de niobium.

Au départ le système se trouve dans un état hors équilibre ; lors de ce régime transitoire l'apport des halogénures métalliques à la surface du substrat peut être l'étape limitante.

A l'issue du régime transitoire, l'apport d'halogénures à la surface du revêtement est suffisant : dès lors un régime stationnaire est mis en place et l'interdiffusion des éléments en phase solide au travers du revêtement devient l'étape limitante. La réaction se poursuit tant qu'il existe un gradient d'activité entre les éléments du donneur et la phase la plus externe du revêtement déposé à la surface du substrat.

II.3. Essais d'oxydation

II.3.1. Analyse thermogravimétrique

Avant oxydation, les échantillons sont polis au papier SiC jusqu'au grade 1200. Les angles sont arrondis pour éviter la création de contraintes trop importantes lors de la formation des oxydes. Ils sont ensuite nettoyés aux ultra-sons et séchés.

Les traitements d'oxydation isothermes ont été réalisés à l'aide d'une thermobalance symétrique de type SETARAM TAG 1750 et les variations de masse sont suivies en temps réel à l'aide du logiciel Setsoft2000 fourni par le constructeur.

Ce système comprend deux chambres ; dans la première, l'échantillon à traiter est suspendu dans la zone chaude par un fil de platine. La pièce est maintenue dans une araignée de platine gainée d'alumine pour éviter l'interdiffusion entre le platine et l'échantillon. La seconde chambre contient un échantillon inerte de géométrie comparable à celle de l'échantillon traité pour assurer une symétrie maximale du système.

La symétrie permet de s'affranchir de la poussée d'Archimède lors de la montée en température, des mouvements de convection des gaz, des variations de débit de gaz mais aussi de la volatilisation de la suspension en platine sous forme de PtO_2 . La chauffe est assurée par deux résistors en graphite.

La chambre d'analyse est balayée par un flux d'air sec industriel avec un débit de 1,5 L/h.

La montée en température s'effectue à 20°C/min. Les origines des thermogrammes sont considérées dès lors que le palier de température est atteint. Par la suite les échantillons sont maintenus en température sur des durées allant de 24 à 100 heures. Le refroidissement des pièces oxydées s'effectue à 5°C/min pour limiter les contraintes thermomécaniques rencontrées par les couches d'oxydes fragiles lors des changements de température.

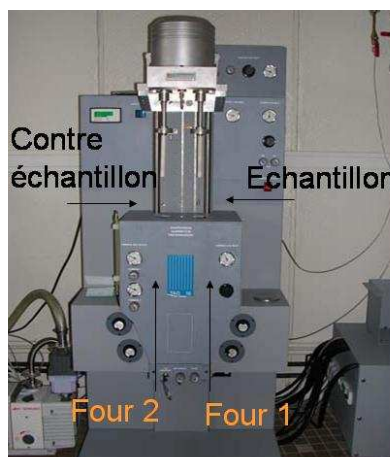


Figure II-8 : Thermobalance symétrique SETARAM TAG1750.

II.3.2. Oxydation en condition cyclique

En service, ces matériaux ne subiront pas uniquement des expositions isothermes à hautes températures, ils seront fréquemment soumis à des cycles thermiques correspondant aux départs et arrêts des machines. Comme il a été évoqué dans le chapitre bibliographique, il est important de tenir compte de tous les régimes de température auxquels seront exposées les pièces en fonctionnement.

Le dispositif présenté à la Figure II-9 permet de reproduire des conditions d'oxydation cycliques. L'atmosphère oxydante est l'air ambiant du laboratoire ; les échantillons sont rentrés dans le four et rapidement chauffés à la température de test pendant une heure. A l'issue du palier les échantillons sont rapidement refroidis à l'air ambiant (10 min). Durant ce laps de temps les échantillons sont pesés manuellement à l'aide d'une balance de précision (10^{-4} g).

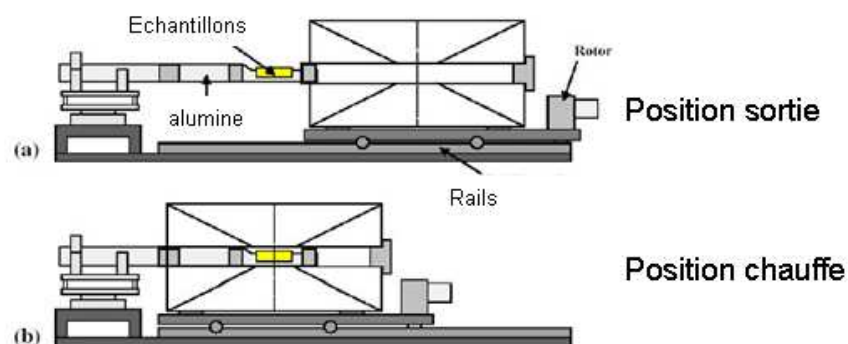


Figure II-9 : Schéma de montage utilisé lors des cycles thermiques.

II.4. Observations microstructurales

II.4.1. Préparation des échantillons

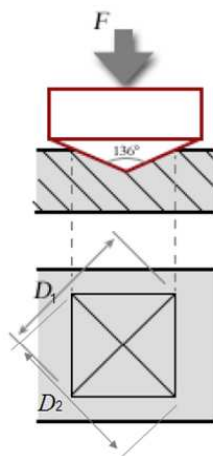
Les échantillons bruts sont enrobés à l'aide d'une résine à froid de type époxyde (Araldite DBF couplée à un durcisseur HY956, ESCIL) ; le tout est maintenu dans des moules en téflon.

Les échantillons revêtus ou oxydés subissent un traitement préalable de protection dans le but de protéger les différentes couches. Les échantillons reçoivent une couche de métallisation pour les rendre conducteurs. Ils sont ensuite revêtus d'un dépôt électrolytique de nickel (bain de Watts). Ils sont graduellement polis au papier SiC du niveau 600 à 4000 et la finition miroir est réalisée sur drap diamanté jusqu'à une granulométrie de 1 μm . Finalement les échantillons sont nettoyés à l'éthanol et aux ultra-sons.

II.4.2. Mesures de dureté

Les mesures de dureté Vickers sont effectuées à l'aide d'un microduromètre Micromet 5104 de marque Buehler.

La dureté Vickers est caractérisée par l'empreinte laissée par un indenteur sous une charge donnée. L'indenteur est un diamant de forme pyramidale à base carrée. Les faces opposées de la pyramide forment un angle de 136° . L'équation ci-dessous permet de relier la taille de l'empreinte à la dureté Vickers. Les valeurs seront données sur une moyenne de trois points minimum.



$$Hv = \frac{1,854 \times P_{(N)}}{9,81 \times D_{(mm)}^2} \quad \text{avec} \quad D_{(mm)} = \frac{D_1 + D_2}{2}$$

Figure II-10 : A gauche, représentation schématique typique d'une marque laissée lors des mesures de dureté Vickers.

II.4.3. Observations optiques

Les observations en microscopie optique ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type Olympus BX51 pouvant atteindre un grossissement maximal de 1000 fois. Il est muni d'une caméra CDD et est interfacé à l'aide d'un logiciel de capture. Le logiciel d'acquisition employé est fourni par le fabricant (Olympus DP-Soft), qui permet d'effectuer des relevés de distances directement sur les clichés.

II.4.4. Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies obtenues en mode électrons secondaires (contraste topographique) ou en mode électrons rétrodiffusés (contraste de composition) sont réalisées à l'aide de deux types de Microscopes Electroniques à Balayage (MEB), sur lesquels sont montés des spectromètres à dispersion d'énergie (EDS) permettant de réaliser des analyses qualitatives et semi-quantitatives.

- Philips XL30 avec filament en tungstène et système EDS KEVEX Σ .
- Hitachi S-4800 (FEG) avec un montage à cathode froide, permettant d'atteindre de hautes résolutions.

Les tensions d'accélération utilisées pour l'acquisition des images sont comprises entre 7 et 15 kV.

II.4.5. Microsonde électronique de Castaing

Les analyses quantitatives sont réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique et de Microanalyse (SCMEM) de l'UHP à l'aide d'une microsonde électronique de type CAMECA SX100 munie de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) permettant de couvrir une très large gamme d'éléments.

Le faisceau d'électrons incidents est généré par un filament en tungstène. Les caractéristiques du faisceau appliquées sont de 15 kV et un courant de 10 nA. Les temps de comptage sont de 10 s. sur le pic principal et 5 s. sur le bruit de fond. Au regard des éléments dosés, ces conditions de faisceau représentent un volume analysé inférieur à $1,5\mu\text{m}^3$.

La microsonde permet l'analyse quantitative des éléments contenus dans un échantillon. Le dosage nécessite un étalonnage préalable à l'aide de standards ; cette étape permet la calibration des spectromètres à dispersion de longueur d'onde pour chacun des éléments. Les calibrations sont effectuées sur des métaux purs Nb, Ti, Hf... et l'oxygène est dosé à partir d'un étalon de chromine (Cr_2O_3). Les concentrations brutes obtenues sont corrigées à l'aide du programme X-PHI.

II.5. Analyse par diffraction des rayons X

II.5.1. Appareil de diffraction

Les caractérisations radio-cristallographiques sur poudres et échantillons massifs sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type PHILIPS X'PERT PRO (θ - 2θ) (Figure II-11). L'appareil utilise un montage de type Bragg-Brentano (θ , θ). Le rayonnement X est généré par une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les rayons diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur rapide X'cellerator utilisant la technologie STMS (Real Time Multiple Strip). Le domaine angulaire de travail s'étend de 5° à 100° (2θ), le déplacement angulaire

s'effectue par pas de $0,01671^\circ$. Le diffractomètre est piloté par le logiciel « X'Pert Data Collector ».

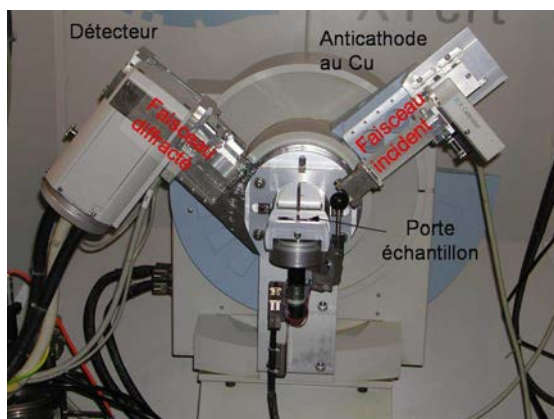


Figure II-11 : Diffractomètre X'PERT PRO, montage Bragg-Brentano.

La chambre d'analyse peut être équipée d'un four permettant l'analyse en condition *in situ* jusqu'à 1100°C , ce dispositif sera utilisé pour l'étude des oxydes formés lors de la mise en température des phases siliciures (Chapitre V).

Les mesures sont effectuées sous air. L'indexation des diagrammes de diffraction est réalisée à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac AT Plus [6] et suivant les fiches JCPDS.

II.5.2. Analyse quantitative par méthode Rietveld

La quantification des proportions de phases dans les alliages composites de niobium est rendue difficile du fait de la complexité de la microstructure de ces composés. Dans le chapitre III, le traitement des diffractogrammes X et l'analyse des fractions de phases ont été réalisées à l'aide de la méthode Rietveld [7].

Le logiciel Fullprof_Suite [8,9] a été utilisé pour les affinements avec contraintes de maille (profile matching) ou pour des affinements Rietveld.

Le mode 'profile matching' est utilisé pour la vérification des solutions données par la procédure d'indexation. Cette méthode permet l'extraction des intensités issues des diffractogrammes.

Lors de l'affinement, les paramètres de maille, le facteur d'échelle et les coefficients décrivant le bruit de fond et la forme des pics de diffraction sont ajustés par la méthode des moindres carrés [10], le but étant de minimiser l'écart entre le diffractogramme mesuré expérimentalement et calculé (χ^2). Différents facteurs statistiques permettent de valider le traitement :

$$R_p = 100 \times \left[\frac{\sum_i |Y_{o_i} - Y_{c_i}|}{\sum_i |Y_{o_i}|} \right]$$

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\left[\frac{\sum_i w_i |Y_{o_i} - Y_{c_i}|^2}{\sum_i w_i |Y_{o_i}|^2} \right]}$$

$$R_p = 100 \times \left[\frac{\sum_k |I_{o_k} - I_{c_k}|}{\sum_k |I_{o_k}|} \right]$$

$$R_F = 100 \times \left[\frac{\sum_k |F_{o_k} - F_{c_k}|}{\sum_k |F_{o_k}|} \right]$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

avec Y_{o_i} et Y_{c_i} les intensités observées et calculées à chaque point i du diffractogramme ;
 I_{o_k} et I_{c_k} les intensités intégrées observées et calculées pour une réflexion de Bragg k donnée ;
 F_{o_k} et F_{c_k} sont les facteurs de structure observés et calculés pour chaque pic de Bragg k .

Références bibliographiques

- [1] W. Da Costa, B. Gleeson, D.J. young, *Codeposited Cr-aluminide coatings, I. Definition of the codeposition regimes*, J. of Elect. Chem. Soc. Vol.141, p.1464, (1994)
- [2] R.L. Wachtell, *The basic principles of diffusion coating*, Sci and Tech. of Surf. Coat., B.N. Chapman and J.C. Anderson (eds.), Academic Press London, NY, p.105, (1974).
- [3] K.S. Kung, R.A Rapp, *Kinetic study of aluminization of iron by using the pack cementation technique*, J. of Elect. Chem. Soc. Vol.135, p.731, (1988).
- [4] M.A. Harper, R.A. Rapp, *Codeposited chromium and silicon diffusion coatings for Fe-based alloys via pack cementation*, Oxi. of Met., Vol.42, p.303, (1994).
- [5] Outokumpu Rescearch, « *HSC Chemistry 5.1* », (2003).
- [6] P. Caussin, J. Nusinovici, D.W. Beard, *Programme version 3.2, Advances un X-ray Analyses*, vol.31, p.423, (1988).
- [7] H.M. Rietveld, *Profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Cryst. Vol.2, p.65, (1969).
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Physics of Condensed Matter, Vol.192, p.55, (1993).
- [9] T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTTR : A windows tool for powder diffraction pattern analysis*. Materials Science Forum, Barcelone, (2001).
- [10] G.S. Pawley, *Unit-cell refinement from powder diffraction scans*, Vol.14, p.357, (1981).

Chapitre III : Effet des éléments d'addition sur la microstructure des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃

L'optimisation des propriétés des alliages composites de niobium en vue d'applications structurales à hautes températures ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) a conduit au développement de nouvelles compositions sur la base du système Nb-Si [1,2]. Le silicium reste l'élément d'addition le plus efficace pour accroître la résistance à l'oxydation des alliages composites de niobium [3]. Il permet en outre d'apporter une bonne résistance au fluage à haute température [2]. Les compositions les plus performantes possèdent systématiquement du titane, de l'hafnium, du chrome et de l'aluminium, des éléments d'addition essentiels pour conférer aux alliages les propriétés physico-chimiques requises. L'addition de Ti, Hf, Cr et Al permet principalement d'augmenter la résistance à l'oxydation de la phase solution solide (Nb,Ti)_{ss}. Le titane permet également d'accroître la ductilité de l'alliage à basse température [3]. Bien que ces alliages aient fait aujourd'hui l'objet de nombreux travaux, l'effet de la teneur des éléments constitutifs sur la microstructure des alliages reste mal connu car ce système multiconstitué apparaît rapidement complexe.

Le premier objectif de ce chapitre est de mieux comprendre le rôle de ces éléments sur la microstructure des alliages multiconstitués et de déterminer les équilibres entre phases dans ce système.

Le second objectif de ce chapitre sera d'étudier l'effet de l'étain sur la microstructure des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃. L'ajout d'étain aux alliages composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ a précédemment été envisagé [4,5] et semble une des voies les plus prometteuses pour éviter le phénomène de « peste » [6,7,8] aux températures modérées. Si son rôle dans le mécanisme d'oxydation reste à préciser, son effet sur la microstructure n'est pas connu du tout.

Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire de disposer d'alliages obtenus dans des conditions semblables. Pour cela, l'ensemble des alliages, dont l'alliage MASC (MASC : Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si) pris comme référence dans ce travail, a été synthétisé au laboratoire par fusion inductive, des lingots cylindriques ayant été ensuite coulés. L'étude microstructurale a porté d'une part sur des alliages bruts d'élaboration (AC : as-cast) et d'autre part sur des alliages traités thermiquement à 1200°C pendant 5 jours (HT : heat treated). Pour comprendre l'effet de l'étain, différentes nuances ont été préparées avec des ajouts allant de 2 à 8 %at.Sn (Tableau II-3).

La microstructure de l'alliage MASC (Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si) de référence sera tout d'abord décrite, puis seront synthétisés les résultats obtenus sur différentes compositions où les teneurs en éléments constitutifs majeurs (Ti, Al, Si) varient. Le troisième volet exposera l'influence des ajouts d'étain sur la microstructure des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃.

III.1. Présentation de l'alliage de référence

Les différentes variétés de siliciures identifiées dans les alliages composites seront nommées comme suit dans le texte :

- **α -(Nb,Ti)₅Si₃** forme quadratique basse température de Nb₅Si₃ de structure I4/mcm et de prototype structural Cr₅B₃,
- **β -(Nb,Ti)₅Si₃** forme quadratique haute température de Nb₅Si₃ de structure I4/mcm et de prototype structural W₅Si₃,
- **γ -(Nb,Hf)₅Si₃** forme hexagonale métastable de Nb₅Si₃ de structure P6₃/mcm et de prototype structural Mn₅Si₃.

La forme basse température de Nb₅Si₃ cristallise dans un groupe d'espace identique à celui de la variété haute température mais les atomes de niobium sont répartis sur des sites cristallographiques de symétrie différente [9,10].

L'analyse par diffraction des rayons X d'un échantillon brut¹ (Figure III-1 : MASC-AC) montre la présence d'une solution solide de niobium (Nb,Ti)_{ss} dont les paramètres de maille sont plus faibles que ceux du niobium pur. Cette phase principalement enrichie en Ti cristallise dans une structure quadratique centrée (Im-3m). Elle est en équilibre avec le siliciure M₅Si₃ de type γ -(Nb,Hf)₅Si₃. L'échantillon brut de fusion ne contient pas la forme haute température du siliciure β -(Nb,Ti)₅Si₃, la présence d'hafnium et de titane en forte proportion dans l'alliage MASC permettant de stabiliser très fortement la forme hexagonale γ -(Nb,Hf)₅Si₃ [1,4].

Un traitement de recuit de 5 jours à 1200°C (Figure III-1 : MASC-HT) conduit à peu de modifications sur la nature des phases détectées. La phase basse température α -(Nb,Ti)₅Si₃ est identifiée en faible quantité. Les diagrammes de diffraction mettent également en évidence une faible quantité d'oxyde de hafnium HfO₂.

¹ Tous les diffractogrammes présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur échantillons massifs, faute de parvenir à les réduire en poudres. Des phénomènes d'orientation préférentielle peuvent donc nuire à la qualité des résultats obtenus.

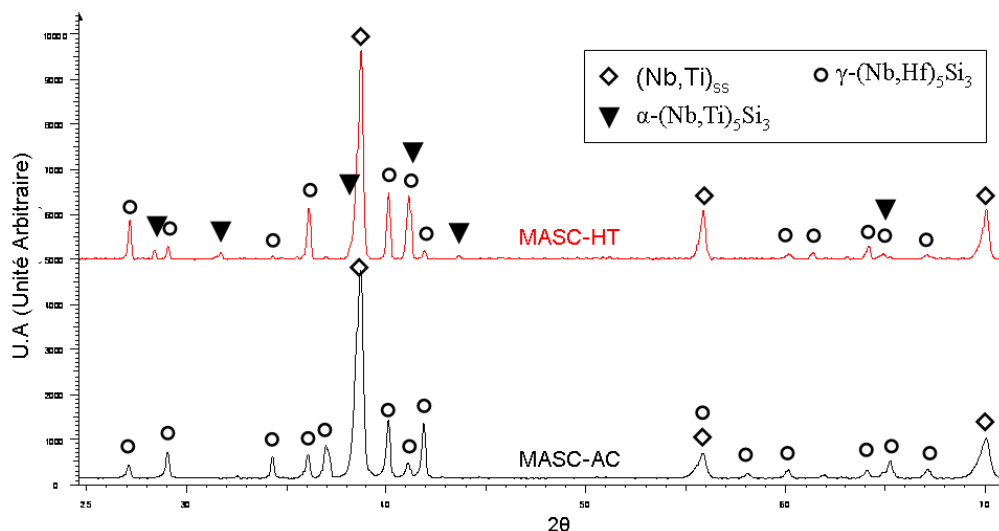


Figure III-1 : Diffractogrammes de rayons X sur échantillon massif des alliages MASC bruts (MASC-AC) et recuit 5 jours à 1200°C (MASC-HT).

L'observation de l'alliage brut par microscopie électronique révèle une microstructure fine hors équilibre (Figure III-2.a). La faible différence de numéro atomique moyen entre les différentes phases peut rendre difficile la lecture des images réalisées en mode électrons rétrodiffusés. D'une manière générale, les siliciures sont orientés aléatoirement au sein d'une matrice de niobium. Certaines zones présentent une structure hypereutectique où de gros précipités de $\gamma\text{-(Nb,Hf)}_5\text{Si}_3$ sont entourés du mélange eutectique formé par $(\text{Nb,Ti})_{ss}$ et Nb_5Si_3 . De nombreuses fissures transgranulaires parcourent les siliciures. Ces fissures se propagent perpendiculairement à l'axe de croissance des siliciures et s'arrêtent dans la matrice ductile. Cette situation rend compte des contraintes générées lors de la solidification mais aussi de la fragilité des siliciures formés.

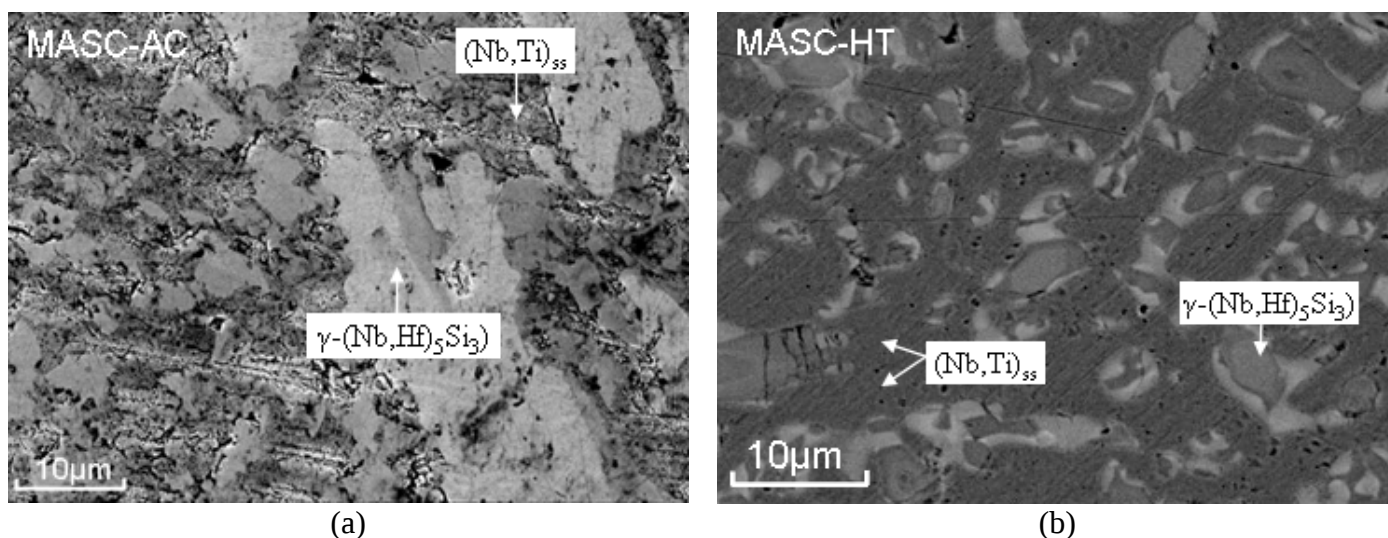


Figure III-2 : Microstructures d'un alliage MASC a) brut de fusion (As Cast); b) après revenu de 5 jours à 1200°C (Heat Treated).

La solidification de ces alliages très réfractaires s'opère très rapidement, aussi les observations microstructurales sont difficiles à relier aux diagrammes binaires Nb-Si, ternaires Nb-Ti-Si [11,12] et Nb-Hf-Si [15]. Le diagramme le plus complet proposé par Yang [13] (Figure III-3) permet d'envisager un chemin de solidification probable (en rouge sur la figure).

La présence de longs blocs de siliciures γ -(Nb,Hf)₅Si₃ montre que cette phase est la première à se solidifier lors du refroidissement, ce qui traduit une composition hypereutectique pour ces échantillons MASC. La phase β -(Nb,Ti)₅Si₃ n'étant pas observée, le liquide ne transite pas par la vallée formée par β -(Nb,Ti)₅Si₃ et γ -(Nb,Hf)₅Si₃ mais converge vers la vallée eutectique formée entre (Nb,Ti)_{ss} solution solide et γ -(Nb,Hf)₅Si₃. Comme la phase β -(Nb,Ti)₅Si₃ n'est pas formée, elle ne donne pas non plus lieu à la transformation péritectique à l'origine de la formation de la phase M₃Si ($L + \beta$ -(Nb,Ti)₅Si₃ → M₃Si). La microstructure de l'alliage brut est donc plus en accord avec le diagramme binaire Ti-Si [14] qu'avec Nb-Si [1]. La présence simultanée de titane et d'hafnium a donc pour conséquence d'éviter la formation de la phase M₃Si, résultat qu'avaient précédemment montré Zhao *et al.* [15]. Au regard des vitesses de solidification imposées à ces pièces de petit volume, les transformations s'opérant ensuite en phase solide au cours du refroidissement doivent être négligeables.

Il faut noter que les microstructures obtenues sont caractéristiques des moyens d'élaboration utilisés. Pour s'affranchir en partie de ce paramètre, un revenu de 5 jours à 1200°C a été réalisé. Le traitement de revenu permet une homogénéisation de la microstructure, la dispersion des siliciures au sein de la solution solide de niobium étant notamment plus régulière (Figure III-2.b). Au cours du recuit, la formation de la phase α -(Nb,Ti)₅Si₃ est observée, le siliciure de type γ restant très majoritaire.

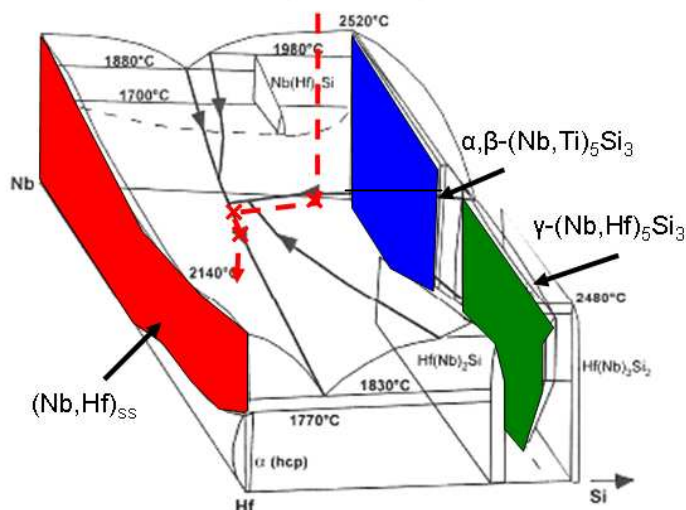


Figure III-3 : Représentation schématique du chemin de solidification d'un alliage MASC, le diagramme est issu des travaux de Yang *et al.* [13].

III.2. Effet des éléments d'addition Ti, Al et Si sur la microstructure des échantillons Nb_{ss}-Nb₅Si₃

Des résultats récents, obtenus au cours de la thèse de Zamoum [16], ont montré l'intérêt des additions de Ti, Al et Si pour améliorer la résistance à l'oxydation des alliages composites à base de siliciures de niobium. Ces améliorations s'accompagnent d'une réduction de la fraction volumique de la solution solide de niobium. Cet aspect lié à la microstructure n'a pas pu être approfondi au cours des travaux de Zamoum [16]. Les alliages alors utilisés étaient issus de modes d'élaboration variés rendant difficile l'interprétation de ces données.

Les trois éléments Ti, Al et Si influent chacun à leur manière sur la proportion de solution solide contenue dans l'échantillon. S'il paraît évident que la teneur en silicium contrôle fortement la fraction volumique de siliciures, les conséquences des additions de titane et d'aluminium sont moins évidentes.

Sur la base des travaux précédents [16], de nouvelles nuances d'échantillons ont été préparées par fusion à l'arc puis recuites sous vide secondaire pendant 5 jours à 1200°C. Les compositions initiales sont données dans le tableau ci-dessous. Pour ces alliages, les ajouts se font au détriment de la teneur en niobium. L'alliage MASC servira de référence à cette étude comparative.

Tableau III-1 : Compositions cibles d'alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ pour la détermination de l'influence des éléments Ti, Al et Si sur la répartition des phases.

	Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si
MASC	47	25	8	2	2	16
4Al	45	25	8	2	4	16
8Al	41	25	8	2	8	16
10Ti	62	10	8	2	2	16
15Ti	57	15	8	2	2	16
19Si	44	25	8	2	2	19
23Si	40	25	8	2	2	23

III.2.1. Caractérisations radiocristallographiques

Les résultats issus des mesures par diffraction des rayons X sur échantillons massifs et recuits sont présentés Figure III-4.

Pour chacune des trois familles Al, Si et Ti, la solution solide de niobium (Nb,Ti)_{ss} est identifiée et se trouve en équilibre avec deux siliciures α -(Nb-Ti)₅Si₃ et γ -(Nb,Hf)₅Si₃. La présence de la phase β -(Nb-Ti)₅Si₃ n'est pas certaine car trop peu de raies caractéristiques isolées sont présentes.

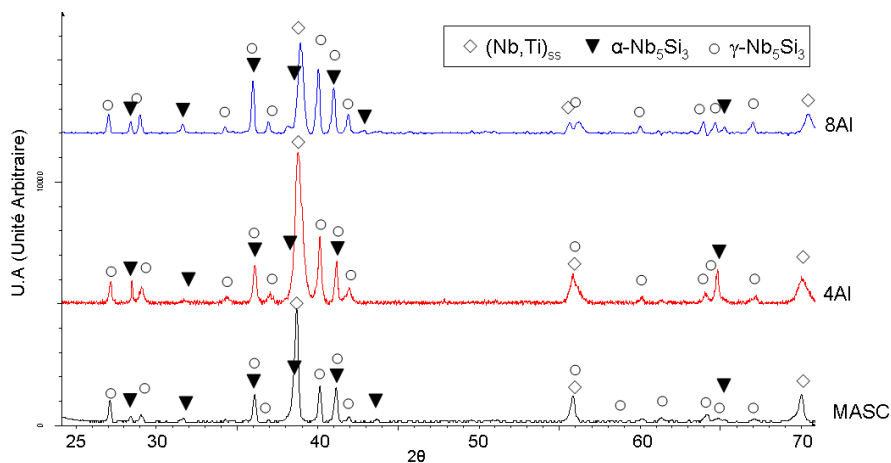


Figure III-4-(a)

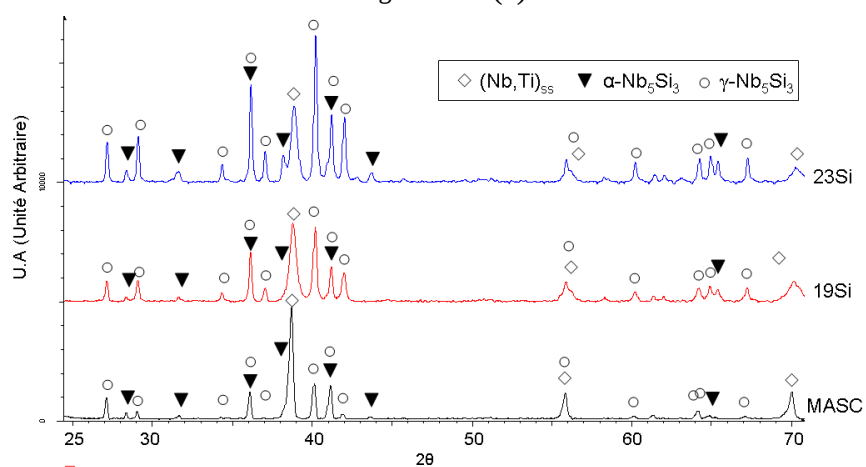


Figure III-4-(b)

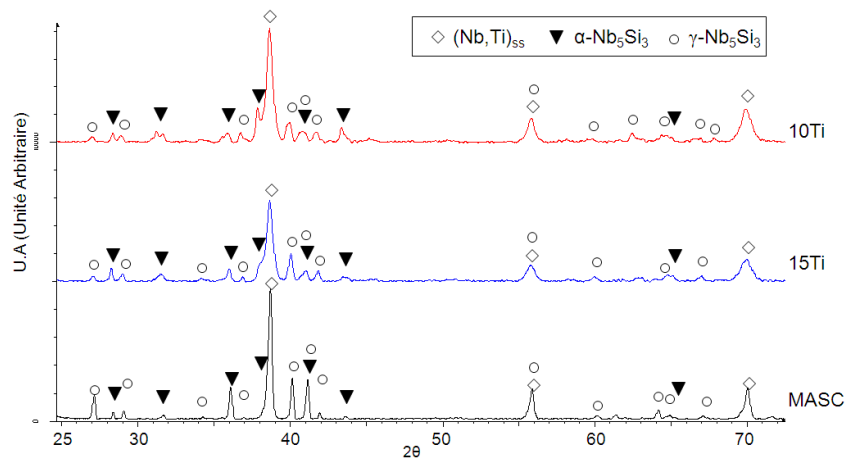


Figure III-4-(c)

Figure III-4 : Diffractogrammes réalisés pour différentes nuances d'alliages composites de niobium après traitement thermique. a) Famille Al (MASC-4Al-8Al); b) Famille Si (MASC-19Si-23Si); c) Famille Ti (MASC-15Ti-10Ti).

Les microstructures des alliages composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ étant très complexes (phases très imbriquées et numéros atomiques moyens des phases constitutives proches), la détermination

des proportions de phases par analyse d'images n'est pas possible. C'est pourquoi les fractions volumiques des phases constitutives ont été déterminées avec l'aide du Professeur M. François par radiocristallographie quantitative. Les proportions de phases ont été déterminées par le biais du logiciel Fullprof [17,18] utilisant la méthode Rietveld [19]. La prise en compte de la composition des phases constitutives lors du traitement des clichés permet d'améliorer la fiabilité des résultats obtenus. Les compositions chimiques des phases observées pour chacun des échantillons ont été déterminées au préalable par microsonde électronique et sont données dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Compositions microsonde (%at.) relevées pour chacune des phases des nuances visant à démontrer l'influence des éléments Ti, Al et Si sur la microstructure des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃².

Echantillon	Phase	Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si
MASC	(Nb,Ti) _{ss}	62,6 ±0,7	28,8 ±0,3	2,7 ±0,4	3,1 ±0,1	2,4 ±0,1	0,3 ±0,1
	M ₅ Si ₃	33,4 ±1,6	18,4 ±0,7	9,8 ±0,2	0,15 ±0,1	1,5 ±0,1	36,7 ±0,5
4Al	(Nb,Ti) _{ss}	60 ±0,5	28,5 ±0,5	2,9 ±0,1	4 ±0,1	5 ±0,1	0,3 ±0,1
	M ₅ Si ₃	33,7 ±0,7	18,8 ±0,4	9,2 ±0,5	0,2 ±0,1	2,6 ±0,1	35,6 ±0,4
8Al	(Nb,Ti) _{ss}	52,2 ±0,4	30,8 ±0,1	2,8 ±0,1	3,6 ±0,1	10,2 ±0,3	0,3 ±0,1
	M ₅ Si ₃	32,2 ±0,6	19,2 ±0,3	10,3 ±0,4	0 ±0,1	4 ±0,5	34,1 ±0,4
19Si	(Nb,Ti) _{ss}	60,1 ±0,5	30,2 ±0,1	2,9 ±0,5	3,6 ±0,1	2,4 ±0,1	0,3 ±0,4
	M ₅ Si ₃	32,6 ±0,7	18,6 ±0,1	10,5 ±0,4	0,1 ±0,2	1,1 ±0,1	36,9 ±0,1
23Si	(Nb,Ti) _{ss}	59,7 ±1,1	31,1 ±0,6	1,7 ±0,3	4,3 ±0,2	2,6 ±0,2	0,6 ±0,3
	M ₅ Si ₃	32 ±1,0	19,7 ±0,7	9,8 ±0,3	0,1 ±0,1	0,7 ±0,4	37,7 ±0,6
10Ti	(Nb,Ti) _{ss}	79,6 ±1,5	11 ±0,1	3,1 ±0,7	2,9 ±0,1	1,8 ±0,1	1,6 ±0,5
	M ₅ Si ₃	44,1 ±1,7	9,2 ±0,4	9,5 ±0,6	0,2 ±0,1	1,1 ±0,1	35,9 ±1,0
15Ti	(Nb,Ti) _{ss}	73,8 ±2,0	17,5 ±0,2	3,4 ±0,7	2,5 ±0,2	1,8 ±0,1	0,8 ±1,8
	M ₅ Si ₃	42,6 ±0,3	12,8 ±0,2	7,5 ±0,3	0,2 ±0,1	0,7 ±0,1	36,2 ±0,5

La détermination des proportions de phases par méthode Rietveld (Tableau III-3) n'a pas nécessité de tenir compte de la phase β -(Nb-Ti)₅Si₃ démontrant que cette phase n'est pas présente quel que soit l'échantillon étudié. En revanche, son homologue α -(Nb,Ti)₅Si₃ est présent et sa prise en compte est nécessaire pour réaliser l'affinement des proportions de phases. Dans la plupart des cas, les calculs ont également tenu compte de la présence des oxydes d'hafnium (HfO₂) pour rendre la concordance entre le calcul et la mesure expérimentale la plus fidèle possible.

² Les erreurs de mesures données sont considérées comme l'écart le plus large constaté par rapport à la valeur moyenne mesurée.

Tableau III-3 : Résultats des analyses quantitatives réalisées par la méthode Rietveld sur les alliages composites de niobium recuit. (* Alliage Brut de fusion).

Echantillon			bcc (Nb,Ti) _{ss}	γ -(Nb,Hf) ₅ Si ₃	α -(Nb,Ti) ₅ Si ₃	HfO ₂
MASC*	R _{wp} = 3.9%	%mass.	67.8	32.2		
		R _B %	13.1	26.7		
	Paramètres de maille	a	3.2851(2)	7.54866(5)		
		c		5.2240(6)		
4-Al	R _{wp} = 4.4%	%mass.	58.1	36.8		5.1
		R _B %	6.5	16.2		25.9
	Paramètres de maille	a	3.2856(2)	7.6104(5)		
		c		5.2419(6)		
8-Al	R _{wp} = 4.4%	%mass.	46.0	38.7	5.7	9.6
		R _B %	3.13	13.8	22.5	22.6
	Paramètres de maille	a	3.2671(2)	7.6189(5)	6.5644(-)	
		c		5.2258(5)	11.8276(-)	
19-Si	R _{wp} = 8.3%	%mass.	48.3	46.6		5.1
		R _B %	8.2	37.0		46.0
	Paramètres de maille	a	3.2840(3)	7.5865(6)		
		c		5.2222(9)		
23-Si	R _{wp} = 11.9	%mass.	27.4	69.7		2.9
		R _B %	9.5	40.0		47.7
	Paramètres de maille	a	3.2839(3)	7.5885(4)		
		c		5.2153(6)		
10-Ti	R _{wp} = 5.6	%mass.	40.7	12.0	40.2	7.2
		R _B %	1.89	15.2	10.90	19.3
	Paramètres de maille	a	3.2873(3)	7.6266(9)	6.5749(8)	
		c		5.2479(9)	11.998(3)	
15-Ti	R _{wp} = 5.8	%mass.	59.5	31.4	5.8	3.4
		R _B %	3.6	24.1	28.6	28.7
	Paramètres de maille	a	3.2917(2)	7.5870(5)	6.566(1)	
		c		5.2305(7)	11.898(3)	

III.2.2. Répartition élémentaire au sein de chaque phase

La modification des teneurs en Ti, Al et Si conduit à des modifications significatives en termes de proportion de phases qui influencent la distribution des éléments dans la solution solide et dans les différents siliciures. Les données récoltées lors de l'analyse microsonde des phases constitutives des sept nuances d'alliages sont présentées dans le Tableau III-2 et sont commentées ci-dessous.

III.2.2.1. Effet de l'addition d'aluminium

La composition des phases des nuances 4Al et 8Al est comparée à celles de l'alliage MASC (2%at.Al).

L'augmentation de la teneur en Al de 2 à 8% fait chuter la concentration en niobium dans la solution solide de 62 à 52%. En parallèle l'aluminium passe de 2,4 à 10,2 %at., et le titane de 28,8 à 30,8 %at. dans cette même solution solide. L'addition d'aluminium ne modifie pas la teneur en Hf (2,8%at.) mais augmente sensiblement la teneur en chrome dans la solution solide (environ 3,5 à 4% contre 3,1% initialement). L'accroissement de la teneur en aluminium n'a aucun impact sur la solubilité du silicium dans (Nb,Ti)_{ss} qui reste très faible et inférieure au pourcent.

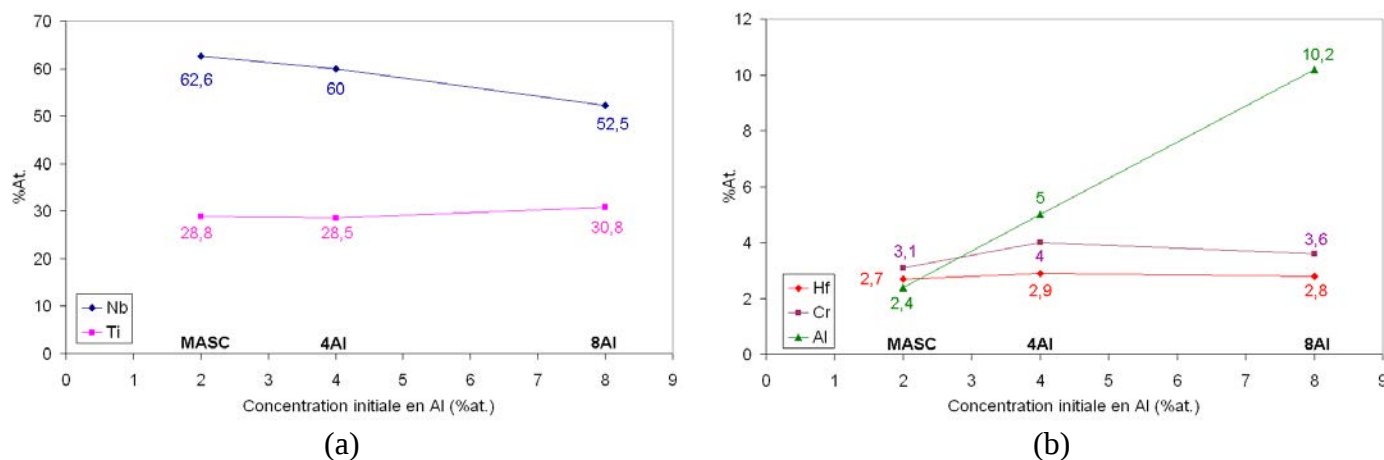


Figure III-5 : Evolution de la composition chimique de la solution solide de niobium (Nb,Ti)_{ss} pour une augmentation de la teneur en aluminium de 2 à 8 %at. : (a) Evolution de la teneur en Nb et Ti (b) Evolution de la teneur en Hf, Cr et Al.

La composition de la phase γ -(Nb,Hf)₅Si₃ n'est que peu affectée par ces ajouts d'aluminium. Cette phase se stabilise pour des teneurs en hafnium proche de 10%at. quelle que soit la concentration en aluminium. Les concentrations en Nb et Ti restent inchangées et le rapport Ti/Nb reste proche de 0,55. Les concentrations en Si et Al évoluent en sens inverse : la teneur en silicium décroît linéairement de 2,6% (Figure III-6.a), alors que la teneur en aluminium dans cette phase augmente de 2,5%. lorsqu'on passe de l'alliage MASC (2%Al) à l'alliage à 8%Al (Figure III-6.b). Ceci évoque l'échange majoritaire Si-Al sur les sites semi-métalliques de la structure adoptée par la phase M₅Si₃. La solubilité du chrome dans la phase siliciure est dans la gamme de l'erreur de mesure, confirmant le caractère insoluble du chrome dans ces phases M₅Si₃. Ce résultat corrobore indirectement le fait que la phase β -(Nb,Ti)₅Si₃ est absente de ces alliages. En effet, cette phase β -(Nb,Ti)₅Si₃, isotype de Cr₅Si₃, serait susceptible d'accepter du chrome.

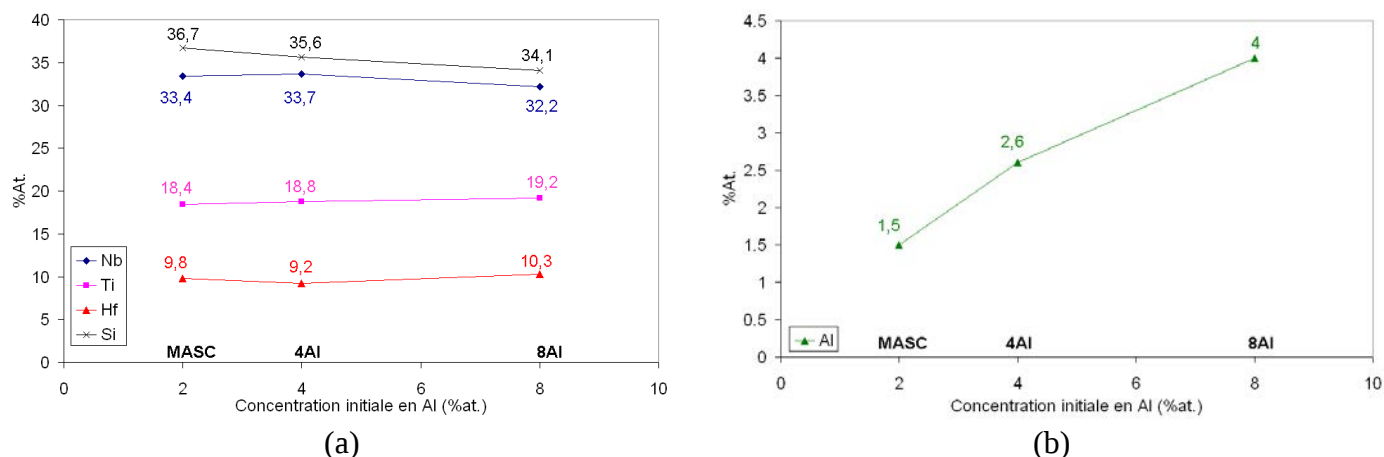


Figure III-6 : Evolution de la composition chimique de la phase M₅Si₃ pour une augmentation de la concentration en Al de 2 à 8%at. (MASC->8Al) : (a) Evolution des teneurs en Nb, Ti, Hf et Si (b) Evolution de la teneur en Al.

La phase α -(Nb,Ti)₅Si₃, en faible proportion dans l'alliage, n'a pas pu être analysée lors de ces mesures.

III.2.2.2. Effet des additions de silicium

Si la concentration en silicium influe fortement sur la fraction volumique des siliciures présents dans l'alliage, elle affecte également la répartition des éléments dans ces phases.

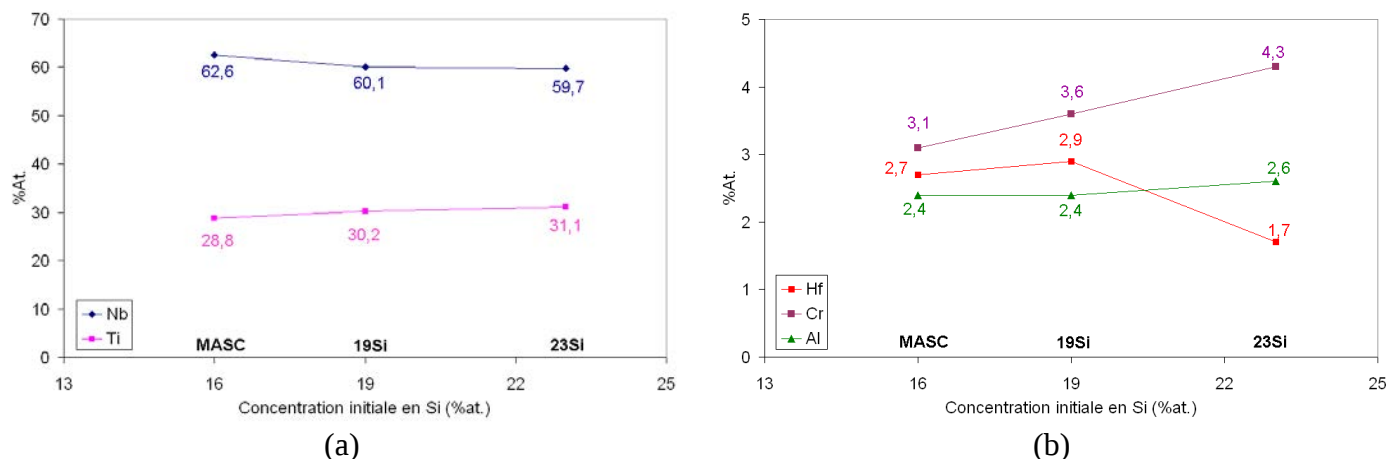


Figure III-7 : Evolution de la composition de la solution solide (Nb,Ti)_{ss} lors de l'accroissement de la teneur initiale en Si de 16 à 23%at. (a) Evolution des teneurs en Nb et Ti (b) Evolution des teneurs en Hf, Cr et Al.

Dans la solution solide, les concentrations en Nb et Ti évoluent en sens inverse, résultat cohérent qu'il faut relier au fait que les ajouts se font au détriment de la teneur en niobium uniquement. La somme des concentrations Nb+Ti dans la solution solide reste par contre constante (90 ±1%at.). La teneur en Al reste globalement inchangée quelle que soit la concentration initiale en Si (Figure III-7.a). Seules les teneurs en Hf et Cr connaissent des évolutions significatives (de 3,1 à 4,3%at. pour Cr et 2,8 à 1,7%at. pour Hf) lors de l'addition de silicium (Figure III-7.b) par rapport à la valeur initiale relevée dans (Nb,Ti)_{ss} pour

l'échantillon MASC. La teneur en chrome dans (Nb,Ti)_{ss} évolue linéairement avec la teneur globale en Si de l'alliage.

La composition des siliciures n'évolue pratiquement pas de l'alliage MASC à la nuance 23Si (Figure III-8). Seule une très légère augmentation de la concentration en silicium est observée, les phases M₅Si₃ tendant à se rapprocher de la valeur stœchiométrique (37,5%at.).

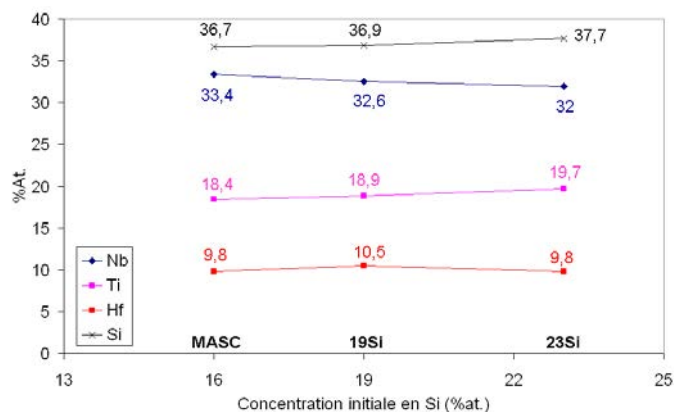


Figure III-8 : Evolution de la composition des siliciures lors de l'augmentation de la teneur en Si de 16 à 23%at.

L'addition d'une quantité de silicium supérieure à 16%at. ne modifie donc pas significativement la composition des phases en présence.

III.2.2.3. Effet des additions de titane

La substitution du niobium par le titane entraîne comme attendu une diminution de la teneur en Nb et une augmentation en parallèle de celle en titane dans la solution solide (Figure III-9). La substitution du niobium par le titane dans la structure cubique centrée pouvant être totale d'après le diagramme binaire Nb-Ti [20]. La teneur en Hf dans la solution solide décroît légèrement (-0,5%at.). A l'opposé les teneurs en Cr et Al dans la solution solide augmentent légèrement de 0,5 et 0,7%at. respectivement entre 10 et 25% en titane.

Au regard des résultats obtenus par diffraction des rayons X, les phases M₅Si₃ analysées pour les alliages à 10 et 15%Ti sont très probablement des phases α -(Nb,Ti)₅Si₃. Les résultats montrent également que cette phase se stabilise systématiquement pour une somme de concentrations [Ti+Hf] ne dépassant pas 20at%. La modification de la teneur en titane n'entraîne pas d'autres changements significatifs sur la composition de la phase M₅Si₃ où la solubilité du chrome reste quasiment nulle. Les concentrations en Hf et en Al n'y sont pas modifiées.

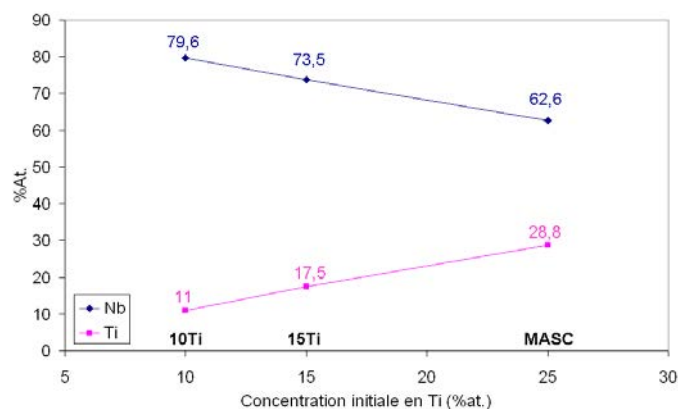


Figure III-9: Evolution des teneurs en Nb et Ti dans la solution solide lors de la modification de la teneur en Ti de 10 à 25%at.

III.2.3. Synthèse sur l'effet des additions d'Al, Si et Ti

L'ensemble des données récoltées permet de mettre en exergue plusieurs tendances qui sont présentées graphiquement sur la Figure III-10 :

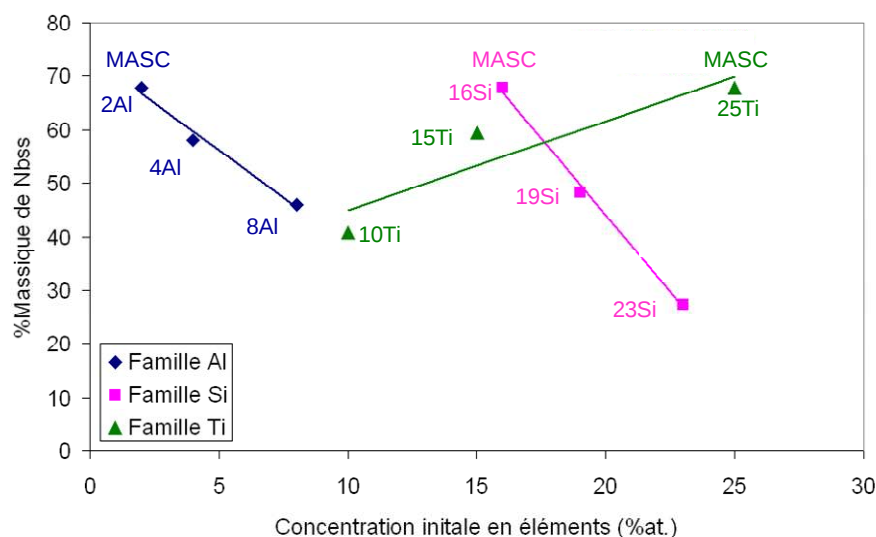


Figure III-10 : Evolution des fractions massiques de solution solide lors de la modification des teneurs initiales en Al, Si et Ti.

- Il faut dès lors noter que la fraction de phase siliciure a tendance à être surestimée lors de l'analyse quantitative par diffraction des rayons X. En effet, en considérant une solubilité du silicium nulle dans la solution solide, la teneur en solution solide devrait se situer entre 64,5 et 46% massique correspondant respectivement aux alliages à 16 et 23at%Si.

- L'ajout d'aluminium conduit à l'augmentation de la fraction massique de la phase γ -(Nb-Ti)₅Si₃ (de 32 à 38%) et à la formation de la phase α -(Nb-Ti)₅Si₃. Cette dernière est observée à hauteur d'environ 6% massique pour l'alliage contenant 8%at. d'aluminium. Une diminution de la proportion de la phase solution solide par rapport à un alliage MASC accompagne l'apparition de cette phase. Ceci résulte de la redistribution de l'aluminium sur le site du silicium de la phase γ -(Nb-Ti)₅Si₃. L'addition d'aluminium augmente donc la teneur en équivalent silicium dans l'alliage.

- La somme des concentrations [Si+Al] dans le siliciure γ -(Nb,Hf)₅Si₃ atteint une valeur constante de 38,2%at. [21,22].
- La concentration en aluminium dans les phases (Nb,Ti)_{ss} et Nb₅Si₃ atteint respectivement 10,2 et 4 %at. pour la nuance 8Al. L'esquisse de section isotherme Nb-Al-Si établie à 1500°C [23], indique que les solubilités limites de l'aluminium dans (Nb,Ti)_{ss} et dans Nb₅Si₃ sont approximativement de 8 et 12%at. Au regard des résultats obtenus, sa solubilité semble affectée par la présence des autres éléments d'addition.
- L'ajout de silicium de 16 à 23% réduit de manière drastique la proportion de la phase solution solide, de 68 à 27% respectivement. Il ne modifie pas la nature des siliciures observés qui sont principalement du type γ -(Nb-Ti)₅Si₃.
- L'effet de l'ajout de titane est beaucoup moins direct. La somme [Ti+Hf] contrôle la nature du siliciure 5/3 rencontré. En effet, une somme [Ti+Hf]~20% correspond à un siliciure de type α -(Nb,Ti)₅Si₃ alors qu'une concentration [Ti+Hf]~33% est systématiquement observée pour les siliciures de M₅Si₃ de type γ . De faibles teneurs en titane conduisent à privilégier la forme α -(Nb-Ti)₅Si₃ au détriment de la phase solution solide et de la phase γ .
- Toute augmentation de la proportion de siliciure a pour conséquence l'enrichissement de la solution solide en chrome, ce dernier étant particulièrement insoluble dans les siliciures formés [24,25,26]. A la teneur en chrome utilisée dans ce travail (2%at. en nominal), la limite de solubilité du chrome dans la solution solide de niobium, 5%at. d'après Zelenitsas *et al.* [27], n'est pas atteinte puisque la formation de la phase de Laves NbCr₂ n'a pas été observée. Ces phases tendraient à réduire la ténacité de ces alliages à la température ambiante [28].

III.3. Effet d'ajouts d'étain à la solution solide de niobium

Si la présence d'hafnium et d'aluminium dans ces alliages se justifie au regard de la sensibilité au phénomène de peste aux moyennes températures, l'effet de ces éléments est limité et généralement temporaire. L'optimisation des propriétés en oxydation passe donc par l'ajout d'autres éléments d'addition et notamment d'étain.

Ce paragraphe présente une étude préliminaire de l'effet de l'étain sur la solution solide prise séparément car c'est principalement en modifiant l'affinité de cette phase vis-à-vis de l'oxygène que la peste de ces alliages pourra être évitée. Cinq nuances d'alliages Nb-25Ti-XSn (X =0, 2, 4, 6, et 8 %at.) ont été préparées par fusion à arc suivie d'un recuit d'une semaine à 1200°C. Ce recuit a pour rôle d'assurer une bonne homogénéité de composition et l'établissement des équilibres entre les phases présentes. Les compositions cibles et la nomenclature des échantillons sont données dans le Tableau III-4.

A l'issue de l'élaboration, les échantillons massifs ont été analysés par diffraction des rayons X. Pour les nuances (Nb,Ti)_{ss}-HT contenant 0, 2 et 4at%Sn, seule la solution solide de niobium est détectée (Figure III-11). L'élargissement des pics de diffraction observé sur

certaines clichés suggère que même après un traitement d'homogénéisation, l'équilibre n'est pas totalement atteint. L'ajout de titane au niobium entraîne une réduction du paramètre de maille qui passe de 3,311Å pour le Nb pur à 3,302 Å pour Nb-25Ti. D'après les résultats publiés, l'application de la loi de Végard à ces paramètres de maille de la solution solide Nb_{1-x}Ti_x conduit à $x=0,28$, valeur voisine de 0,25 qui est attendue.

Tableau III-4 : Compositions initiales des alliages Nb-Ti-XSn (en pourcentages atomiques).

Echantillons	Nb	Ti	Sn
(Nb,Ti) _{ss} -HT	75	25	0
(Nb,Ti) _{ss} -2Sn-HT	73	25	2
(Nb,Ti) _{ss} -4Sn-HT	71	25	4
(Nb,Ti) _{ss} -6Sn-HT	69	25	6
(Nb,Ti) _{ss} -8Sn-HT	67	25	8

L'analyse des diagrammes de diffraction des nuances à l'étain montre que l'ajout d'étain ne modifie pas significativement le paramètre de maille de Nb-25Ti, pris comme référence. L'addition d'étain au-delà de 4%at. conduit à la formation d'une seconde phase clairement identifiable sur les diffractogrammes. Cette phase est de type structural A15-Nb₃Sn (cubique-groupe d'espace $Pm\bar{3}n$). Cependant, l'indexation des pics n'est possible qu'au prix d'une forte modification des paramètres de maille ($a = 5,237\text{\AA}$ contre $5,291\text{\AA}$ pour Nb₃Sn [29]).

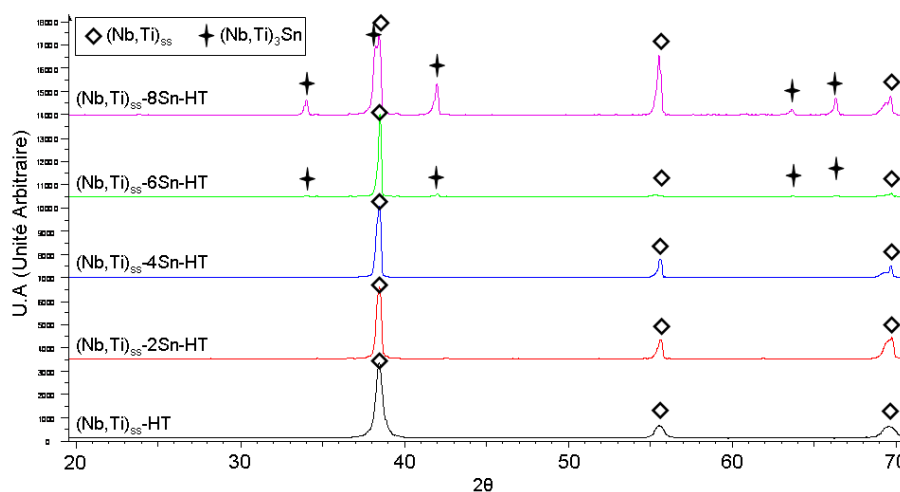
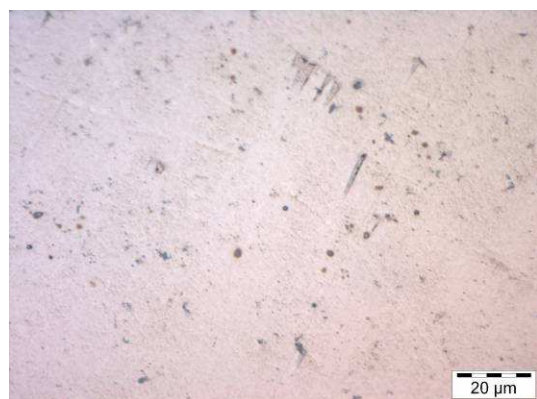


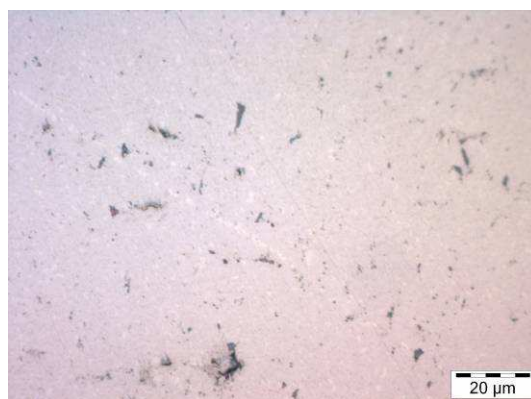
Figure III-11 : Diffractogrammes obtenus pour les nuances Nb-25Ti-XSn - HT.

Les observations microstructurales confirment ces analyses (Figure III-12). L'ajout d'étain en faible quantité ne modifie pas la microstructure des échantillons et l'étain se dissout dans la solution solide de niobium. Pour des additions supérieures à 4%at., une nouvelle phase en équilibre avec la solution solide de niobium apparaît. Les analyses menées par microsonde ont permis de mettre en évidence la limite de solubilité de l'étain dans la matrice Nb-25Ti. La solubilité de l'étain dans un alliage de composition nominale Nb-25Ti n'excède pas 4,8%at.

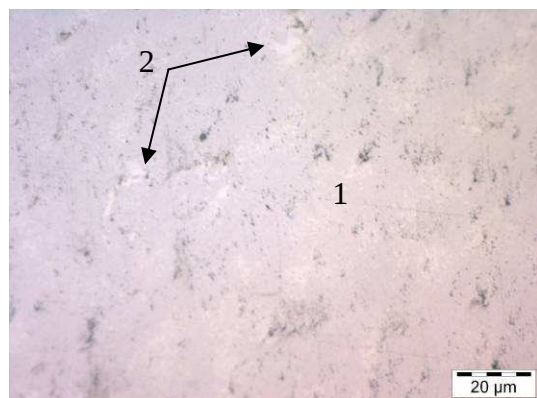
Cette valeur est légèrement inférieure à la limite de solubilité de l'étain dans le niobium mise en évidence par Toffolon *et al.* [30] (6%at. à 1200°C). La présence de titane diminue donc la solubilité de l'étain dans la solution solide de niobium. Au-delà, la phase A15-Nb₃Sn riche en étain se forme ; sa composition est stable, avec des teneurs comprises entre 13 et 13,7%at. Sn et 27%at. de titane.



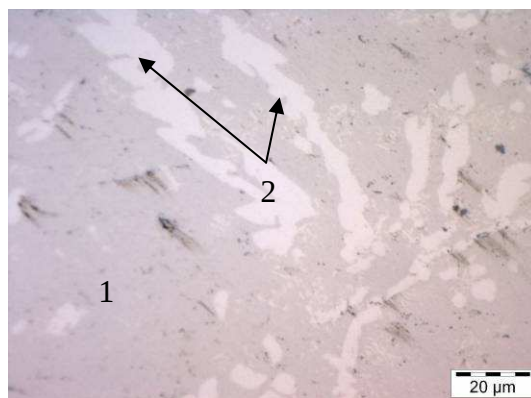
(Nb,Ti)_{ss}-HT



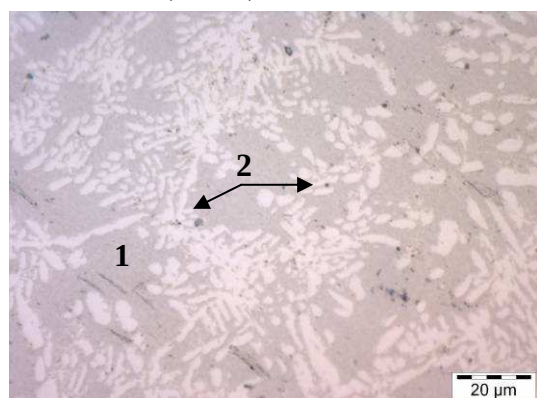
(Nb,Ti)_{ss}-2Sn HT



(Nb,Ti)_{ss}-4Sn HT



(Nb,Ti)_{ss}-6Sn HT



(Nb,Ti)_{ss}-8Sn HT

Tableau III-5 : Compositions de phases déterminées par microsonde (%at.)

Nuance	Nb	Ti	Sn
(Nb,Ti) _{ss}	74,9	25,9	-
(Nb,Ti) _{ss} -2Sn-HT	70,5	27,8	1,8
(Nb,Ti) _{ss} -4Sn-HT	74,3	22,2	3,5
(Nb,Ti) _{ss} -6Sn-HT	1) 70,2	25	4,8
	2) 58,8	26,7	13,7
(Nb,Ti) _{ss} -8Sn-HT	1) 73,1	22,9	4
	2) 58,7	28,2	13

Figure III-12 : Observations optiques des microstructures des alliages Nb-25Ti-XSn après fusion et recuit d'une semaine à 1200°C avec 1) pour Nb_{ss} et 2) pour (Nb,Ti)₃Sn.

III.4. Effet de l'étain sur la microstructure des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃

L'influence de l'étain sur la microstructure des alliages MASC bruts et recuits est décrite en détail dans cette partie.

III.4.1. Caractérisation des alliages bruts

III.4.1.1. Analyses radiocristallographiques

Les échantillons de compositions données dans le Tableau II-3 sont analysés par diffraction des rayons X à l'issue de leur préparation. Les diffractogrammes mettent en évidence la présence systématique de la solution solide de niobium (Nb,Ti)_{ss}. Cette phase est en équilibre avec un ou plusieurs siliciures Nb₅Si₃. La teneur en Sn affecte la nature de ces siliciures. Comme précédemment, seuls les siliciures α -(Nb,Ti)₅Si₃ et γ -(Nb,Hf)₅Si₃ ont été clairement identifiés. α -(Nb,Ti)₅Si₃ est observé à partir de 4%at. Sn pour les nuances brutes.

L'augmentation de la teneur en étain entraîne l'apparition d'une quatrième phase. Comme pour les solutions solides Nb-25Ti-XSn, la phase de structure A15-Nb₃Sn est mise en évidence pour les nuances MASC-(6 et 8)Sn. Une croissance significative des intensités relatives des pics associés à cette phase A15-Nb₃Sn est observée quand la concentration en étain augmente. Cet accroissement se fait au détriment des intensités des pics de la solution solide de niobium. Au-delà de 5%at., l'ajout d'étain se traduit donc par une substitution de la phase (Nb,Ti)_{ss} par la phase A15-Nb₃Sn.

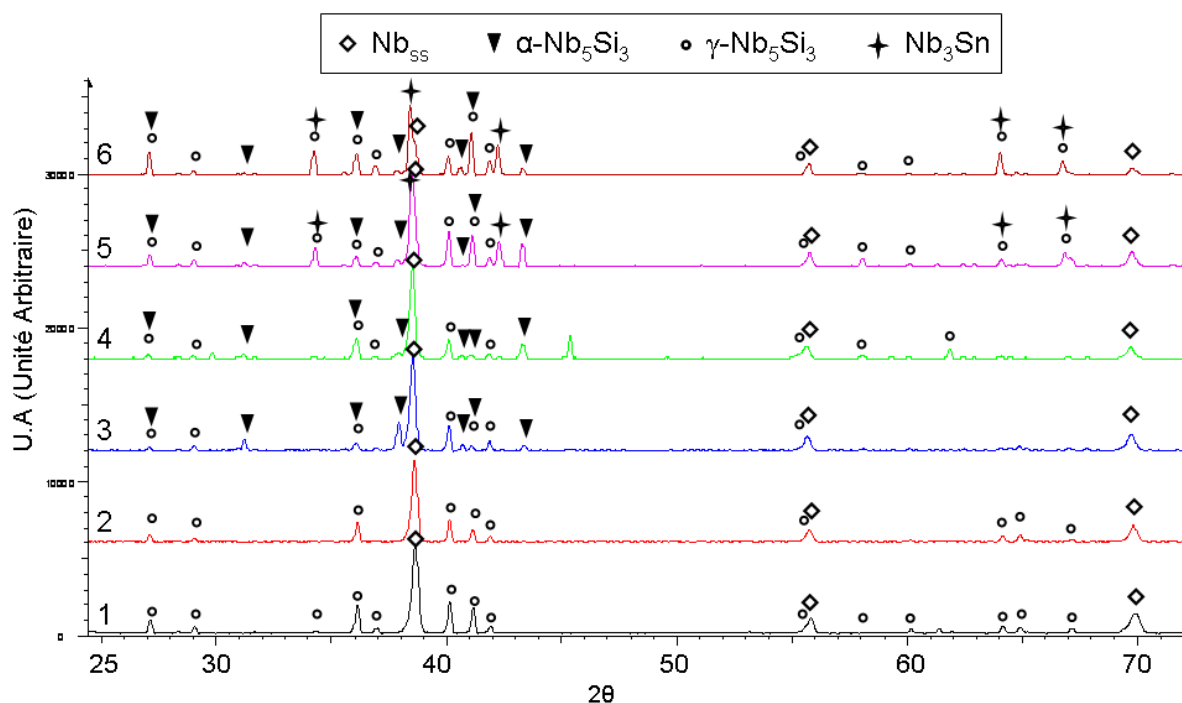


Figure III-13 : Diffractogrammes obtenus pour les échantillons MASC-xSn-AC. 1) MASC, 2) MASC-2Sn, 3) MASC-4Sn, 4) MASC-5Sn, 5) MASC-6Sn, 6) MASC-8Sn.

III.4.1.2. Microstructure des alliages bruts

Les microstructures des alliages composites de niobium substitués à l'étain à l'état brut sont présentées Figure III-14. Les résultats des analyses quantitatives menées par microsonde sur les phases constitutives de ces alliages sont rapportés dans le Tableau III-6.

La microstructure des alliages composites bruts est très imbriquée et les analyses microsonde sont par conséquent difficiles. C'est pourquoi certaines des phases identifiées sur les diffractogrammes décrits ci-dessus n'ont pu être analysées convenablement par microsonde du fait de leur petite taille.

Pour rappel, la microstructure de l'alliage MASC brut consiste en de larges précipités du siliciure $\gamma\text{-(Nb,Hf)}_5\text{Si}_3$ entourés d'un mélange constitué de la solution solide et de ce même siliciure. Les phases intermétalliques présentent de nombreuses fissures transgranulaires. Cette observation a été également rapportée par Geng pour d'autres nuances de compositions proches [4].

La nuance à 2%at.Sn présente une microstructure très proche de celle de l'alliage MASC. Dans ce cas une microstructure eutectique constituée de $(\text{Nb,Ti})_{ss}$ et $\gamma\text{-(Nb,Hf)}_5\text{Si}_3$ est clairement identifiée au côté des larges siliciures primaires. Les analyses de composition montrent que l'étain est localisé principalement dans la solution solide de niobium. De plus, les siliciures ne présentent aucune fissuration visible.

Dès lors que la concentration initiale en étain atteint ou excède 4%at., des précipités primaires de la phase $\alpha\text{-(Nb,Ti)}_5\text{Si}_3$ apparaissent au côté de la solution solide $(\text{Nb,Ti})_{ss}$ et de $\gamma\text{-(Nb,Hf)}_5\text{Si}_3$. La phase $\alpha\text{-(Nb,Ti)}_5\text{Si}_3$ est clairement identifiable (en noir dans les microstructures présentées dans la Figure III-14) du fait de sa faible teneur en hafnium. Les structures eutectiques $(\text{Nb,Ti})_{ss}/(\text{Nb,Hf)}_5\text{Si}_3$ sont à nouveau observées entre les précipités primaires. Toutefois il est difficile d'identifier le type de siliciure constituant cet eutectique.

Pour les nuances à forte teneur en étain (6 et 8%at.), les microstructures (Figure III-14) sont plus complexes du fait de la formation de la phase A15-Nb₃Sn riche en étain. L'analyse de composition de la phase $(\text{Nb,Ti})_{ss}$ est difficile car sa fraction volumique décroît de manière drastique à mesure que la teneur initiale en étain augmente. La phase A15 semble apparaître assez tôt au cours de la solidification ; elle forme des nodules entourés d'un mélange eutectique d'autant plus fin que la teneur en étain augmente.

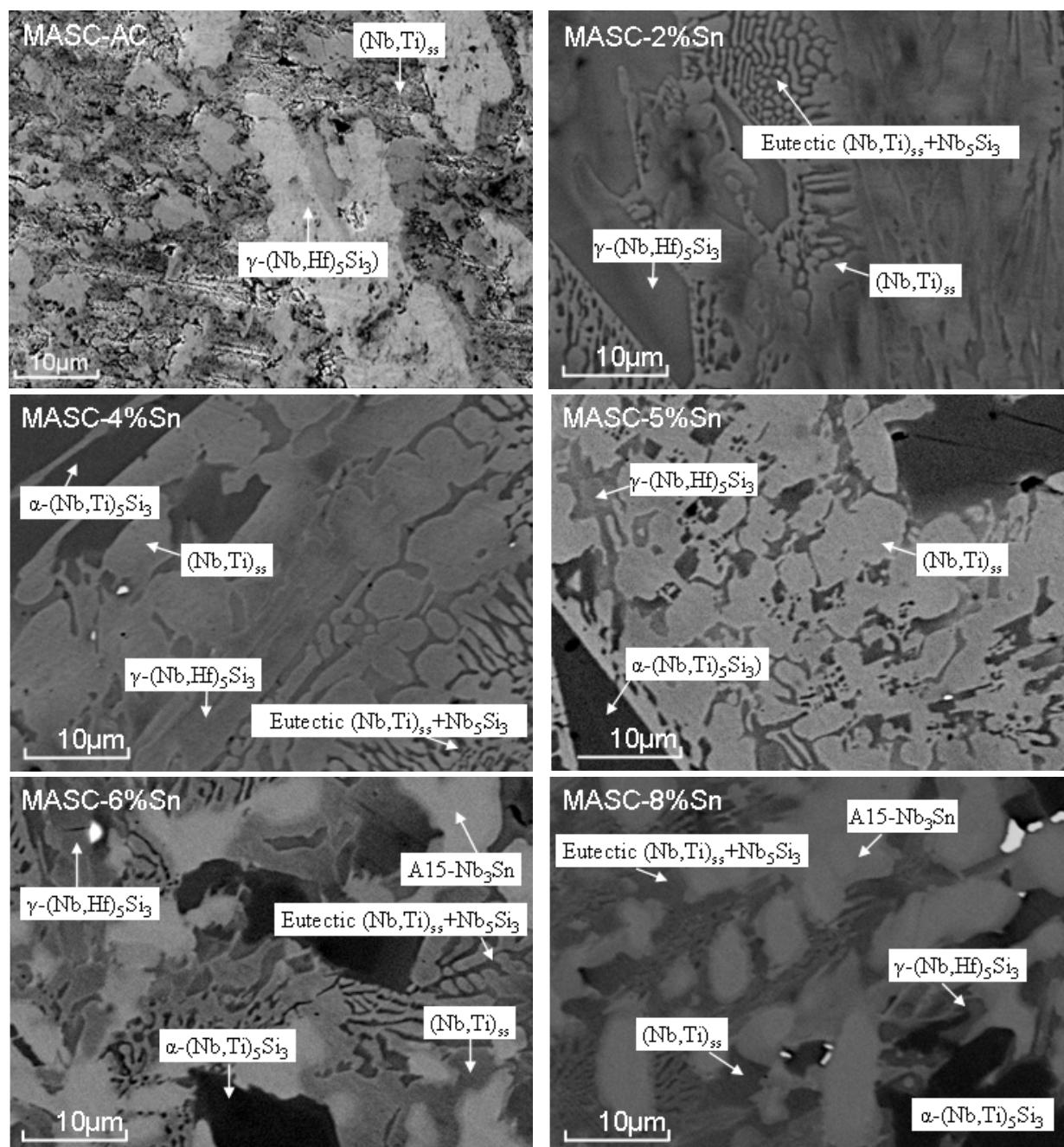


Figure III-14 : Comparaison des microstructures des échantillons MAS-C-XSn bruts de fusion avec celle d'un échantillon MAS-C sans étain.

Tableau III-6 : Compositions chimiques des alliages MASC-XSn-AC déterminées par microsonde (at%).

		Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si	Sn
MASC	(Nb,Ti) _{ss}	55.8±0.5	31.2±0.5	4.9±0.5	3.0±0.5	4.9±0.5	0.2±0.5	-
	γ-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	26.1±	23.7±	12.3±	0.4±	1.5±	36.0±	-
MASC-2%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	62.3±0.6	23.8±0.5	4.6±0.1	2.0±0.2	2.0±0.1	2.9±0.1	2.5±0.1
	γ-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	33.7±0.7	18.4±0.6	9.3±0.2	0.2±0.1	1.2±0.1	37.0±0.3	0.2±0.1
MASC-4%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	57.4±4	26.9±2.2	5.0±0.7	2.1±0.8	2.1±0.2	2.4±0.8	5.2±0.7
	α-(Nb,Ti) ₅ Si ₃	42.5±1.9	13.0±1.5	6.6±0.5	0.1±0.1	0.6±0.1	36.1±0.3	1.3±0.2
MASC-5%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	55.3±3	26.9±1.8	5.0±0.2	2.5±0.7	2.3±0.1	1.5±0.2	6.5±0.4
	α-(Nb,Ti) ₅ Si ₃	43.8±0.1	12.4±0.1	6.3±0.1	0	0.6±0.1	35.5±0.2	1.4±0.1
	γ-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	35.1±0.3	17.3±0.3	9.3±0.2	0.1±0.1	1.1±0.1	36.5±0.3	0.6±0.1
MASC-6%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	50.9±3.9	30.1±1.5	5.5±0.2	3.5±1.3	2.2±0.1	1.2±0.5	6.8±0.4
	α-(Nb,Ti) ₅ Si ₃	42.8±1.3	12.7±0.8	6.6±0.3	0.2±0.1	0.6±0.1	35.6±0.4	1.7±0.2
	A15-Nb ₃ Sn	58.6±0.4	19.4±0.6	3.1±0.2	0.7±0.2	1.9±0.1	5.1±0.2	11.3±0.2
MASC-8%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	51.7±0.1	29.4±0.1	5.6±0.2	2.8±0.1	2.0±0.1	2.0±0.1	6.6±0.2
	α-Nb ₅ Si ₃	43.7±0.3	12.1±0.2	6.3±0.1	0.1±0.1	0.6±0.1	35.2±0.3	2.1±0.1
	A15-Nb ₃ Sn	55.6±1.3	21.5±1.2	3.4±0.2	0.8±0.1	1.8±0.1	4.4±0.2	12.5±0.2

III.4.1.3. Répartitions élémentaires dans les alliages bruts

La formation de la phase A15-Nb₃Sn implique des changements structuraux importants qui modifient la répartition des éléments au sein des phases présentes.

i) L'étain affecte la composition de la solution solide des alliages bruts.

- Le passage d'un alliage MASC sans étain à un alliage contenant 2%at.Sn se traduit par une diminution sensible du rapport Ti/Nb. Par contre, l'augmentation de la teneur en étain (MASC-2Sn-AC à MASC-8Sn-AC) conduit à retrouver progressivement les teneurs en Nb et Ti de l'alliage MASC de référence (Figure III-15.a).
- La concentration en étain dans la phase (Nb,Ti)_{ss} augmente proportionnellement aux ajouts d'étain, jusqu'à atteindre une valeur limite de 6,5%at. pour les nuances MASC-6Sn et MASC-8Sn.
- Les concentrations en Al et Cr dans la solution solide sont affectées de la même manière. Une nette diminution de leur concentration est observée dès que l'étain est présent. La solution solide se stabilise pour des concentrations en Al et Cr voisines de 2%at. (Figure III-15.b).

- La présence d'étain dans les alliages bruts augmente significativement (~0,3%at. à ~2%at.) la solubilité du silicium dans la solution solide de niobium.
- La teneur en hafnium reste globalement inchangée.

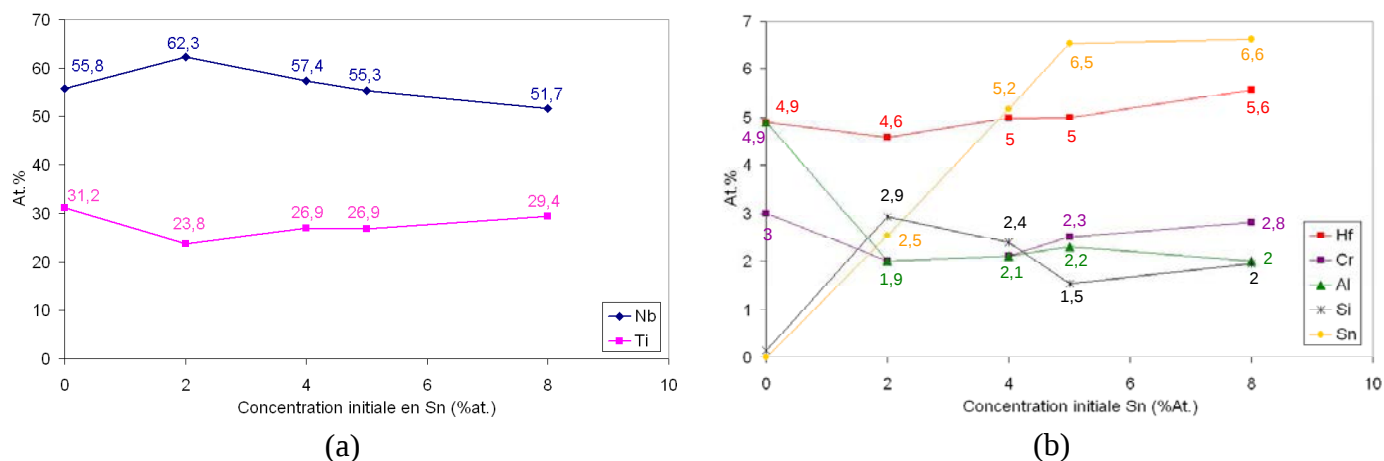


Figure III-15 : Evolution de la composition de la solution solide pour les alliages bruts substitués à l'étain.

ii) La forme quadratique α -(Nb,Ti)₅Si₃ n'est observée qu'à partir d'une teneur initiale en étain de 4%at. et conforte les résultats des analyses par diffraction. La composition chimique de cette phase évolue très peu lors de l'ajout d'étain. La teneur en Sn dans cette phase a tendance à augmenter lorsque la teneur en silicium diminue montrant la substitution d'une faible proportion de silicium par l'étain. Les concentrations en Nb et Ti s'affichent à des valeurs moyennes de 43 et 12,5%at. respectivement (Figure III-16.a). De la même manière, les teneurs en Hf et Al n'évoluent pratiquement pas sur toute la série d'échantillons (Figure III-16.b).

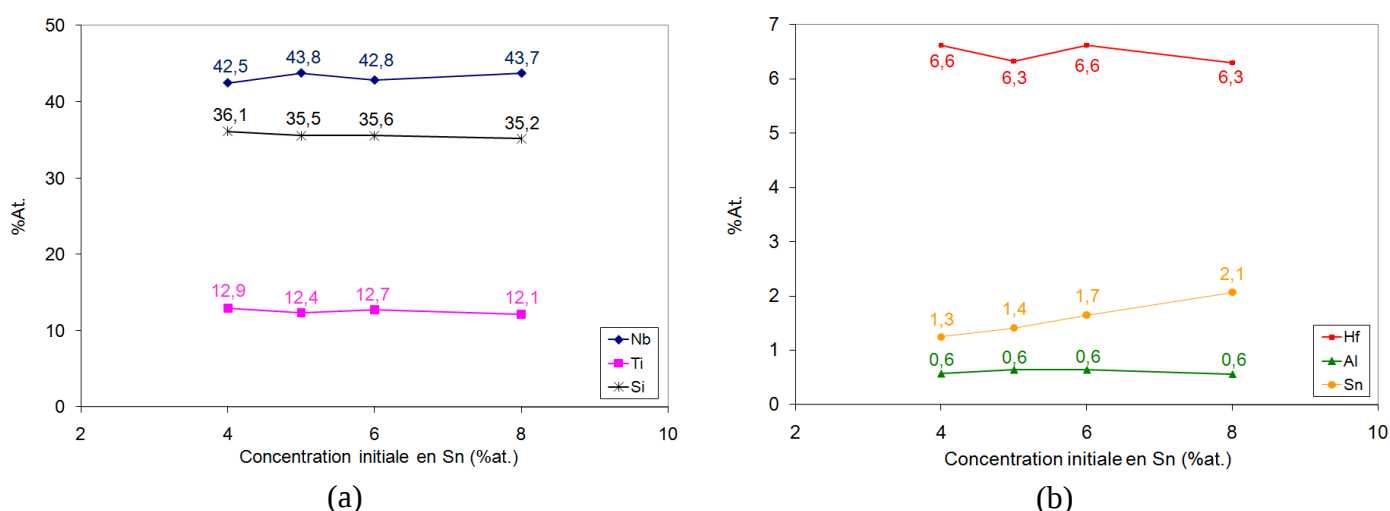


Figure III-16 : Evolution de la composition de la phase α -(Nb,Ti)₅Si₃ des alliages bruts lors de l'ajout d'étain.

iii) Comme ce qui a été observé au paragraphe III.2.2.1, la substitution du silicium par l'aluminium est observée pour la variété hexagonale γ -(Nb,Hf)₅Si₃ alors que la phase α -(Nb,Ti)₅Si₃ se stabilise pour des concentrations en Al inférieures au pourcent. La composition de la phase γ reste globalement inchangée. La solubilité de l'étain dans cette phase reste très faible (max <1%at.).

iv) La composition de la phase A15-Nb₃Sn reste inchangée quelle que soit la composition initiale en étain. La teneur en Hf, Cr et Al y est relativement faible et reste constante sur toute la série (Figure III-17.b). La concentration en silicium dans cette phase est relativement élevée puisqu'elle atteint des valeurs proches de 5%at. Cette fois, le silicium substitue l'étain dans la phase A15-Nb₃Sn. La somme ([Sn] + [Si]) conduit à une valeur proche de 20%at. qui correspond à la limite inférieure du domaine d'existence de la phase Nb₃Sn dans le diagramme binaire Nb-Sn établi par Toffolon *et al.* [30].

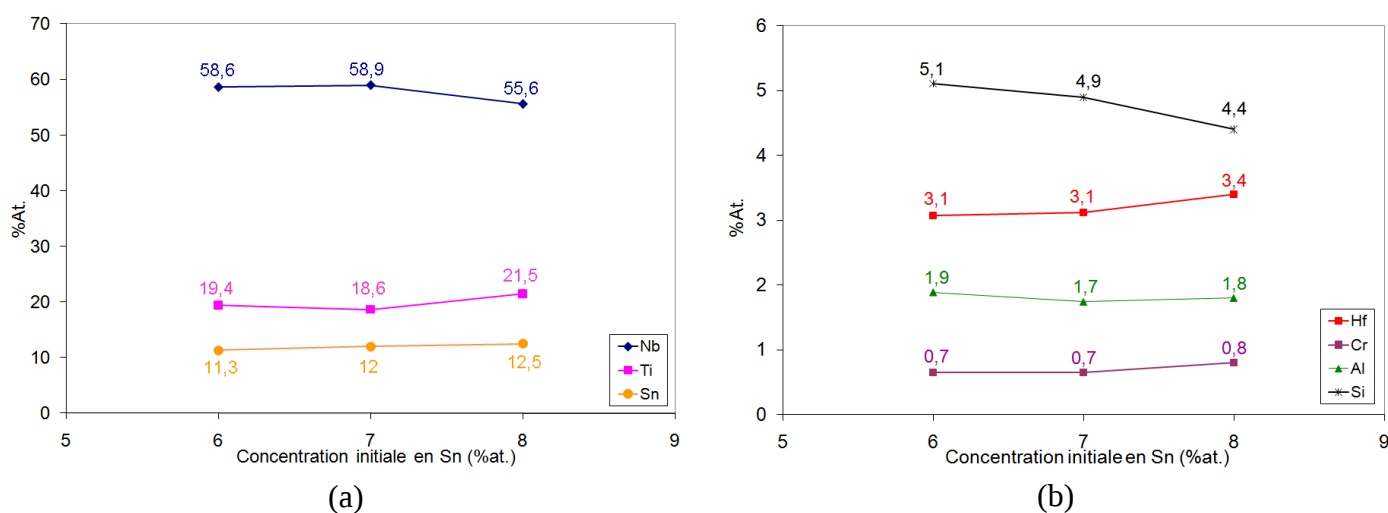


Figure III-17 : Evolution de la composition de la phase A15-Nb₃Sn pour les alliages bruts substitués à l'étain.

III.4.2. Caractérisation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ recuits

III.4.2.1. Analyses radiocristallographiques

Les alliages présentés ci-dessus ont subi un recuit d'homogénéisation d'une semaine à 1200°C sous vide secondaire. Le résultat des mesures par diffraction des rayons X est exposé Figure III-18. Le recuit induit peu de modifications quant à la nature des phases identifiées. Comme précédemment, pour la nuance contenant 2%at. d'étain, seules les phases (Nb,Ti)_{ss} et γ -(Nb,Hf)₅Si₃ sont observées. Pour toutes les autres nuances, la solution solide de niobium et la variété α -(Nb,Ti)₅Si₃ sont systématiquement détectées. Le principal changement concerne la présence de la phase A15-Nb₃Sn qui est mise en évidence à partir de 4%at. d'étain ou bien de 6%at. pour les alliages bruts.

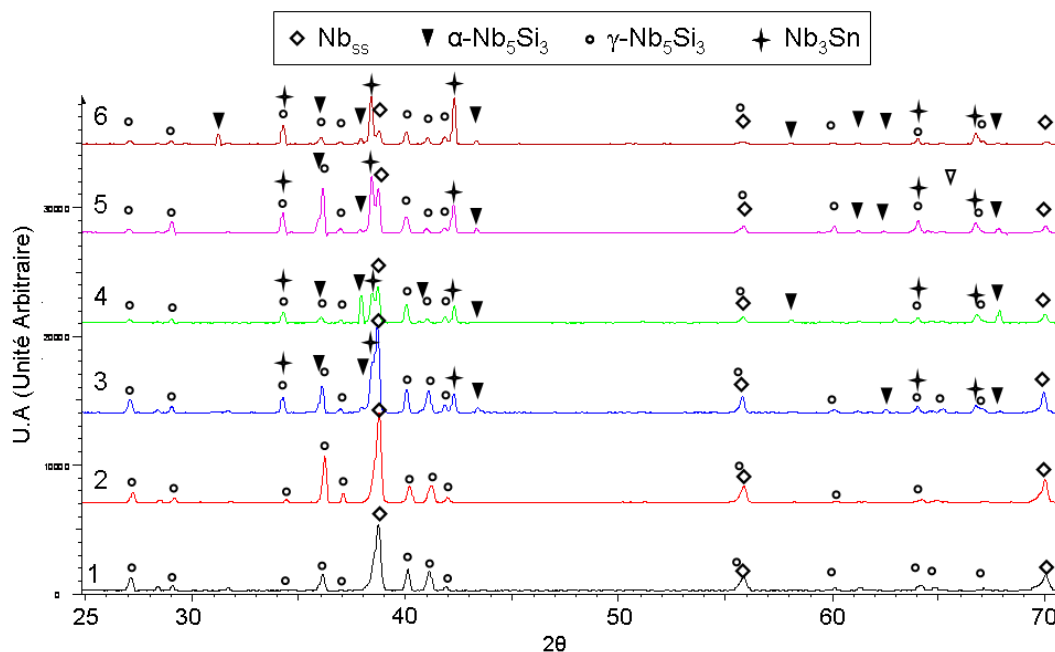


Figure III-18 : Diffractogrammes obtenus pour les échantillons MASC-XSn-HT à l'issue d'un traitement thermique d'une semaine à 1200°C.
1) MASC, 2) MASC-2Sn, 3) MASC-4Sn, 4) MASC-5Sn, 5) MASC-6Sn, 6) MASC-8Sn.

III.4.2.2. Analyse de l'alliage MASC-5Sn par spectrométrie Mössbauer de l'étain

Les nuances MASC-XSn-HT ont fait l'objet d'analyses par spectrométrie Mössbauer de l'étain (Figure III-19). Un large pic d'émission est détecté pour un déplacement isomérique proche de 1,7 mm.s⁻¹. Pour les nuances où la teneur en Sn ≥ 4%at., le pic d'émission peut être déconvolué suivant deux contributions (Figure III-19-gauche) ; la première liée à l'étain contenu dans la phase A15-Nb₃Sn pour laquelle un déplacement isomérique constant et proche de 1,55mm/s est enregistré (Figure III-19-droite) [31]. La seconde contribution correspond à l'étain dissout dans la solution solide de niobium. Cette fois, le déplacement isomérique mesuré croît lorsque la teneur en étain augmente et ce jusqu'à saturation de Nb_{ss}. La solution solide de niobium saturée en étain présente alors un déplacement isomérique ~1,90mm/s [32] et n'évolue plus signe que l'environnement chimique de l'étain est peu modifié au delà. L'utilisation de la signature de ces deux composés a permis le meilleur ajustement des données expérimentales.

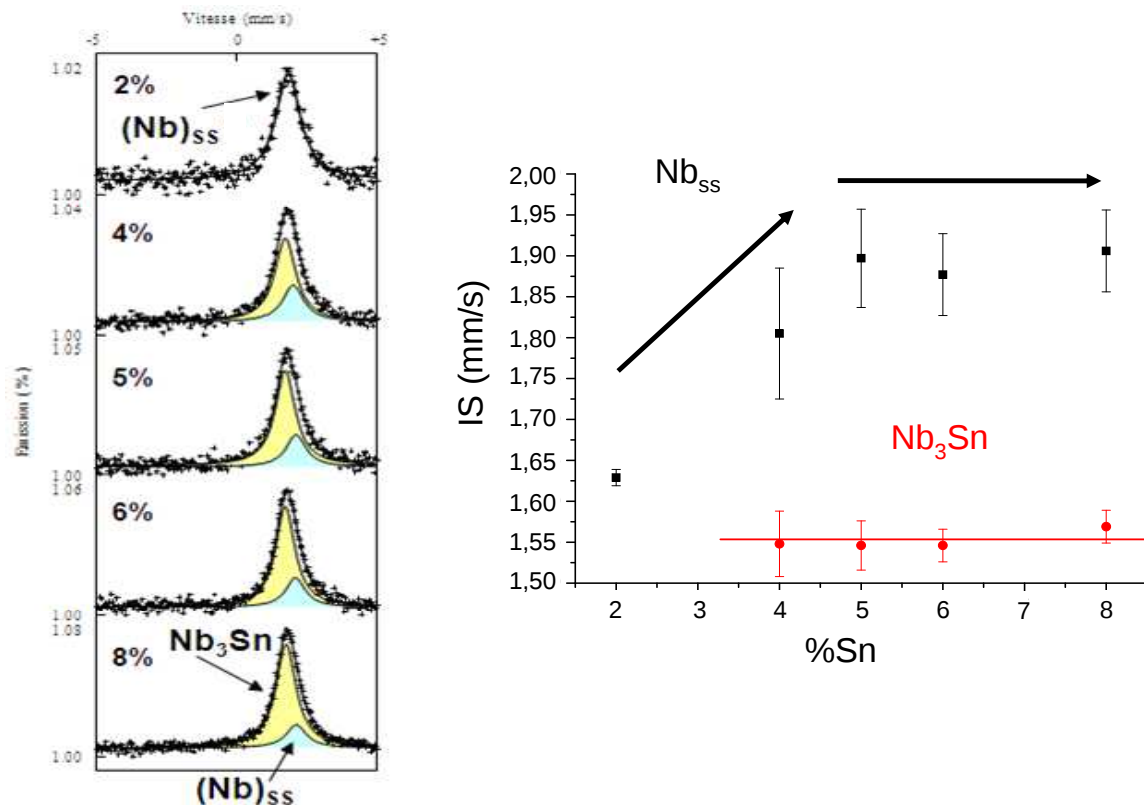


Figure III-19: A droite spectres d'émission Mössbauer de l'étain réalisés pour les nuances MASC-XSn HT. A gauche évolution des déplacements isomériques enregistrés pour Nb_{ss} et Nb₃Sn.

III.4.2.3. Microstructures des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ recuits substitués à l'étain

Après un recuit d'homogénéisation d'une semaine à 1200°C, les microstructures sont beaucoup plus ordonnées (Figure III-20). L'échantillon MASC se compose de la solution solide de niobium (Nb,Ti)_{ss} au sein de laquelle sont dispersées les phases siliciures.

La phase de type A15-Nb₃Sn est effectivement observée pour la nuance MASC-4Sn-HT. Elle se présente dans un premier temps sous une dispersion discrète pour la nuance MASC-4Sn, puis sa fraction volumique augmente avec la concentration initiale en étain. Comme pour les alliages bruts, les additions d'étain entraînent un remplacement progressif de la solution solide (Nb,Ti)_{ss} par la phase A15-Nb₃Sn. Sa proportion surfacique devient très importante (30 à 40%) pour les variétés à 6 et 8%Sn.

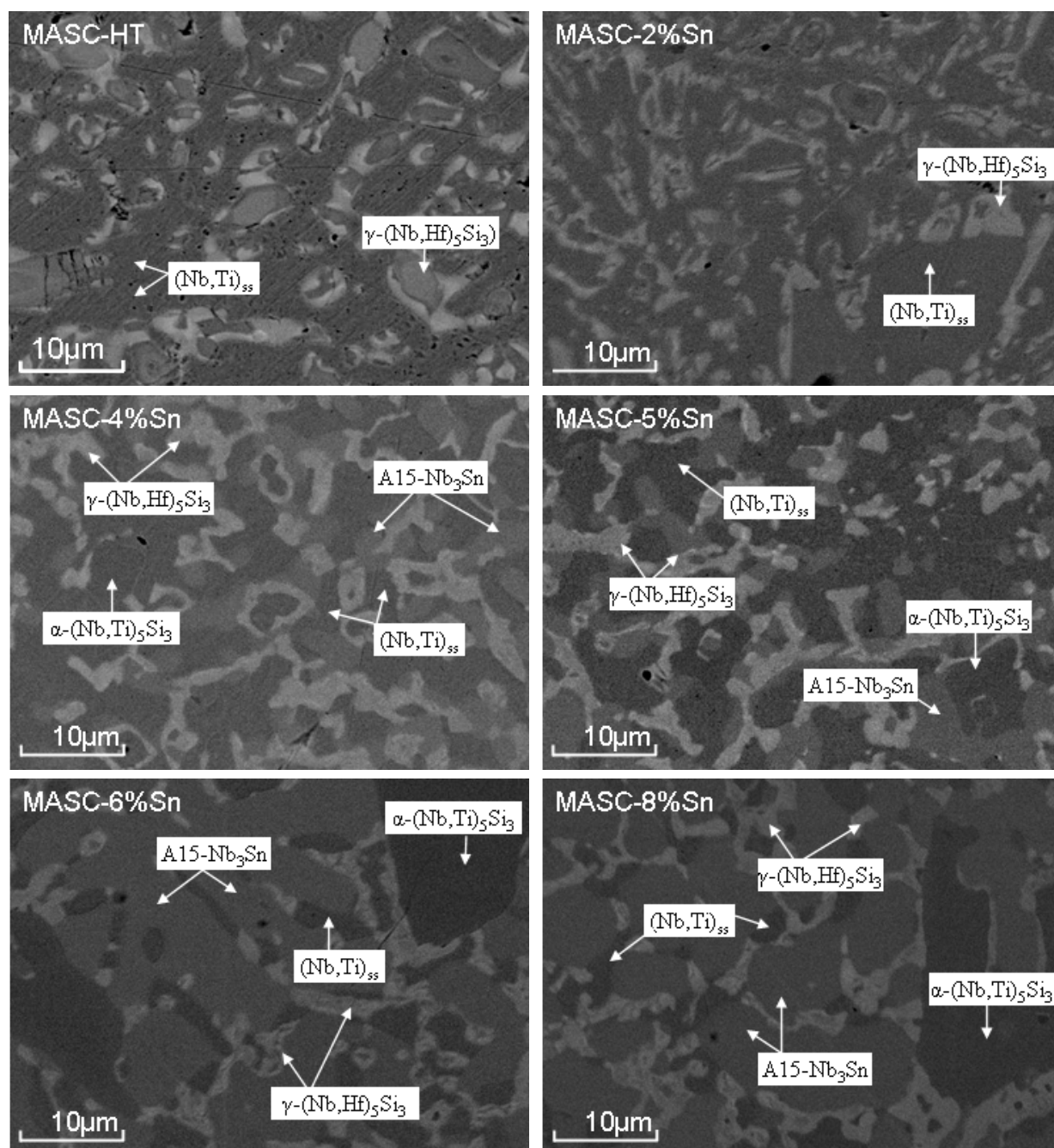


Figure III-20 : Evolution des microstructures des alliages MASC-XSn (x = 0 à 8%at.) après un traitement thermique d'une semaine à 1200°C.

III.4.2.4. Composition des phases après recuit à 1200°C

Dans cette partie est exposé l'effet du traitement thermique sur la répartition des éléments entre les différentes phases constitutives des alliages composites de niobium substitués à l'étain. Les évolutions de compositions pour chacune des phases sont présentées au regard des analyses microsonde (Tableau III-7).

Tableau III-7 : Composition des phases constitutives des alliages composites de niobium recuits relevées par microsonde électronique (%at.).

		Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si	Sn
MASC	(Nb,Ti) _{ss}	62,6±0,7	28,8±0,3	2,7±0,4	3,1±0,1	2,4±0,1	0,3±0,1	-
	γ-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	33,4±1,6	18,4±0,7	9,2±0,2	0,2±0,1	1,5±0,1	36,8±0,5	-
MASC- 2%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	59,8±0,7	28,7±0,3	3,4±0,3	3,3±0,2	2±0,2	0	3,1±0,1
	γ-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	37,1±0,7	17±1,0	9,1±0,7	0,2±0,1	0,9±0,1	36,3±1,7	0,5±0,1
	γ'-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	24,1±4,5	23,8±1,7	14,8±2,9	0,3±0,2	1,2±0,3	38,3±0,6	0,3±0,3
MASC- 4%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	59,6±0,6	27,7±0,3	3,8±0,1	3,6±0,1	1,8±0,1	0±	3,4±0,1
	α-(Nb,Ti) ₅ Si ₃	41,4±0,4	13,3±0,2	7,6±0,1	0,1±0,1	0,6±0,1	38,3±0,7	1,4±0,1
	γ'-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	22,5±1,3	24,5±0,3	16,0±0,5	0,4±0,2	1,3±0,1	37±1,5	0,8±0,1
MASC- 5%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	59,1±1,0	27,1±1,3	3,8±0,4	3,8±0,2	1,6±0,1	1,3±0,5	3,3±0,2
	α-(Nb,Ti) ₅ Si ₃	41,2±0,2	13,1±0,8	7,0±0,1	0,4±0,2	0,6±0,1	36,9±1,2	1,5±0,1
	γ'-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	23,1±1,7	23,9±0,1	16,1±1,1	0,4±0,1	1,2±0,4	37,1±1,0	0,7±0,4
	A15-Nb ₃ Sn	50,7±0,9	28,0±0,2	3,0±0,1	1,9±0,1	2,8±0,2	2,0±0,1	11,6±0,3
MASC- 6%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	60,1±0,2	26,5±0,2	3,9±0,1	4,2±0,1	1,6±0,1	0,5±0,1	3,2±0,1
	α-(Nb,Ti) ₅ Si ₃	42,4±0,3	13,4±0,2	7,1±0,1	0,1	0,5±0,1	37,2±0,5	1,9±0,1
	γ'-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	22,0±0,6	24,7±0,8	16,2±0,4	0,4±0,1	1,2±0,1	37,6±0,5	0,4±0,1
	A15-Nb ₃ Sn	51,6±0,9	26,7±0,6	3,0±0,2	2,0±0,1	1,3±0,2	2,5±1,1	11,6±0,3
MASC- 8%Sn	(Nb,Ti) _{ss}	57,6±1,9	27,2±1,0	4,0±1,4	5,1±0,4	1,4±0,2	1,5±1,0	3,2±0,2
	α-(Nb,Ti) ₅ Si ₃	42,4±1,9	13,0±1,9	7,0±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	37,7±0,3	2,1±0,2
	γ'-(Nb,Hf) ₅ Si ₃	25,3±1,9	24,2±0,3	15,8±1,0	0,7±0,1	1,1±0,1	36,7±0,8	1,6±0,7
	A15-Nb ₃ Sn	51,0±0,9	27,1±0,5	3,2±0,1	2,2±0,2	1,9±0,1	1,6±0,2	13±0,2

i) L'ajout d'étain dans la solution solide de niobium conduit à une légère réduction de la teneur en Ti (-1,6%at.) alors que la teneur en niobium baisse de 4,5% entre la nuance MASC sans étain et la nuance MASC-8Sn-HT (Figure III-21.a). Une légère augmentation des solubilités du Cr et du Hf (+2 et +1%at. respectivement) est observée, alors que la teneur en Al baisse linéairement dans la série. La solubilité du silicium dans (Nb,Ti)_{ss} reste faible et excède difficilement les 1%at. après homogénéisation (Figure III-21.b).

Le profil de concentration en étain contenu dans la solution solide est similaire à celui des alliages bruts. La limite de solubilité de l'étain à l'équilibre à 1200°C atteint 3,2%at.

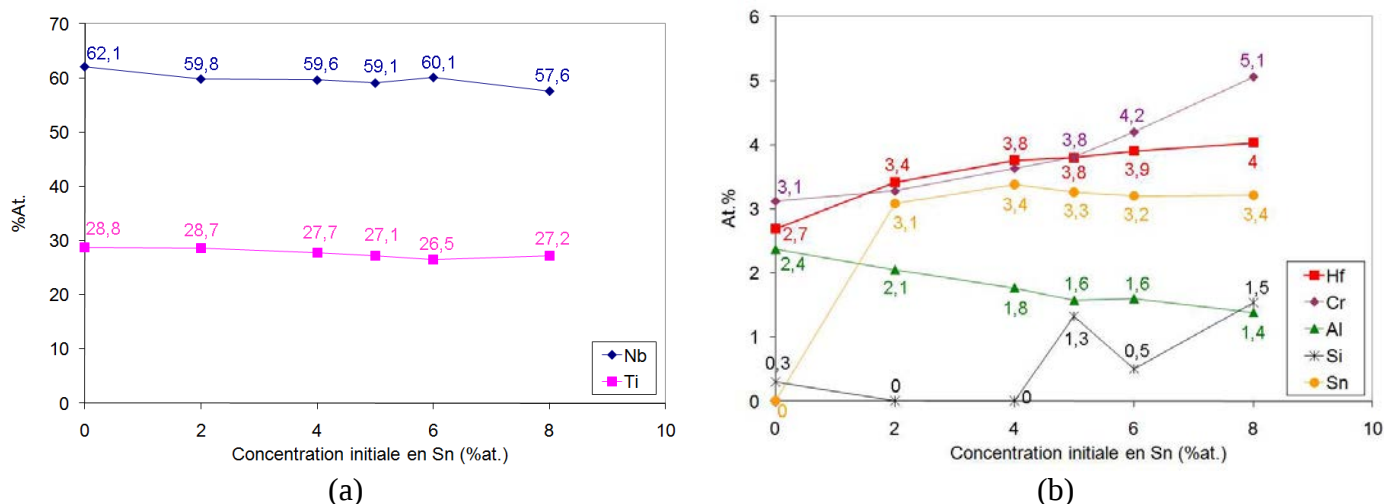


Figure III-21 : Evolution de la composition de la solution solide de niobium pour les alliages composites de niobium substitués à l'étain et recuits.

ii) La phase α -(Nb,Ti)₅Si₃ apparaît à partir de 4%at. L'ajout d'étain tend donc à stabiliser la forme α -(Nb,Ti)₅Si₃. Sa composition est globalement constante de 4 à 8%at.Sn. On note uniquement une augmentation de sa teneur en étain qui passe de 1,4 à 2,1% sur cette gamme. Cette phase contient à la fois très peu de chrome et d'aluminium, choses qui avaient déjà été observées pour les alliages sans étain. Le traitement de revenu a conduit à un enrichissement de la phase α -(Nb,Ti)₅Si₃ en Ti et Hf pour chacune des nuances d'alliage.

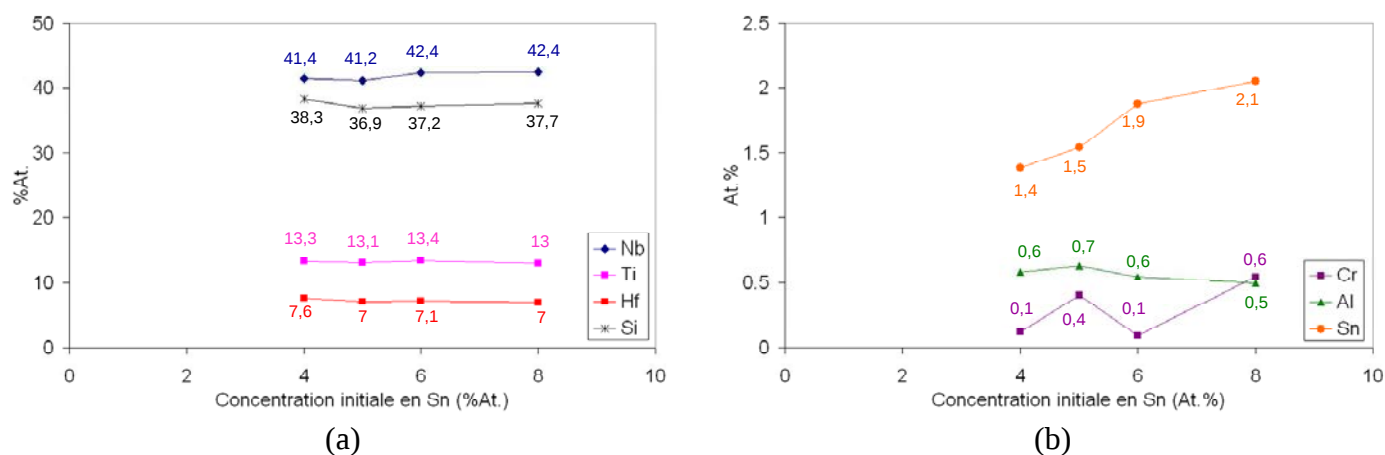


Figure III-22 : Evolution de la composition chimique de la phase α -(Nb,Ti)₅Si₃ contenue dans les alliages composites de niobium substitués à l'étain et recuit.

iii) La phase γ -(Nb,Hf)₅Si₃ est toujours observée quelle que soit la teneur initiale en étain. Toutefois, cette phase connaît des changements de composition importants dès lors que l'étain est additionné au système comme le montre la Figure III-23. En effet, la phase γ -(Nb,Hf)₅Si₃ dans l'alliage MASC se stabilise pour 18 et 9% en Ti et Hf respectivement alors que pour l'alliage à 2% d'étain, deux phases γ -(Nb,Hf)₅Si₃ de compositions différentes sont observées. La première notée γ est identique à celle du MASC alors que la seconde notée γ' accepte

davantage de Ti et Hf, 24 et 15% respectivement. Pour les alliages contenant plus de 2%at.Sn, seule cette seconde variété est observée.

Cette phase, qui admet très peu de chrome (max 0,7%), voit sa teneur en aluminium décroître à mesure que l'étain entre dans sa composition (Figure III-23.b).

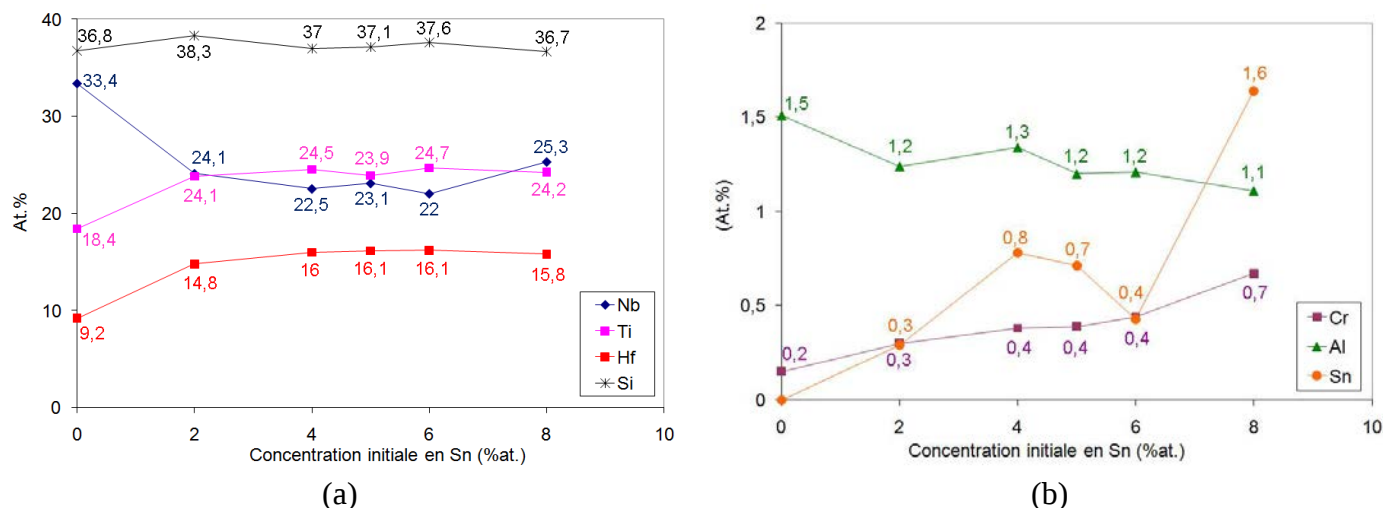


Figure III-23 : Evolution de la composition du siliciure $\gamma(\text{Nb,Hf})_5\text{Si}_3$ contenu dans les alliages composites de niobium substitués à l'étain et recuits.

iv) Par rapport aux alliages bruts, la composition de la phase A15-Nb₃Sn subit peu de modifications lors de l'ajout d'étain. Cette phase apparaît pour une concentration initiale en étain de 4%at.; elle n'est présente sous forme de plages suffisamment grandes pour être analysées qu'à partir de la nuance MASC-5Sn. La teneur en silicium est nettement affectée par le recuit puisqu'elle atteint seulement 2% contre presque 5% dans les alliages bruts. A l'opposé, la teneur en chrome augmente légèrement lors du recuit.

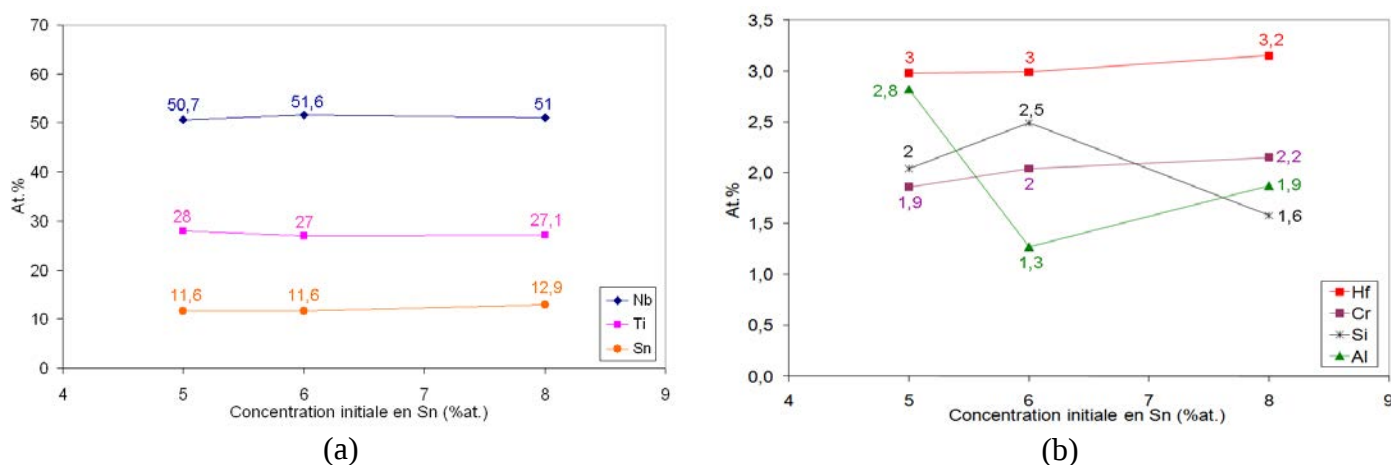


Figure III-24 : Evolution de la composition chimique de la phase A15-Nb₃Sn pour les alliages composites de niobium substitués à l'étain et recuits.

III.4.3. Synthèse sur l'effet des additions d'étain

Les investigations menées au cours de cette seconde partie concernant l'influence de l'étain sur la microstructure des alliages MASC fait ressortir un certain nombre de tendances :

- A l'image de l'alliage MASC, les alliages composites substitués à l'étain se comportent comme des alliages hypereutectiques malgré les 16%at. de silicium initiaux.

- Deux cas se distinguent selon la concentration initiale en étain dans l'alliage:

- a) Si la teneur en étain est inférieure à 4%at., la microstructure est similaire à celle observée pour l'alliage MASC. Les échantillons bruts contiennent des blocs primaires de phase γ -(Nb,Hf)₅Si₃.

- b) Dès lors que la teneur initiale en étain atteint ou excède 4%at., des blocs primaires de phase α -(Nb,Ti)₅Si₃ sont formés lors de la solidification. L'apparition de ces siliciures coïncide avec la saturation de la solution solide en étain et la formation de la phase A15-Nb₃Sn.

- A l'issue de l'élaboration, les microstructures sont très désordonnées et hors équilibre. Le traitement thermique de revenu entraîne une profonde redistribution des éléments Nb, Ti, Sn et Si entre les phases (Nb,Ti)_{ss} et A15-Nb₃Sn.

- Parmi les phases considérées la solution solide subit les changements de composition les plus importants lors des ajouts d'étain. Il peut s'y substituer à hauteur de 3,2%at. à l'équilibre. En parallèle la teneur en chrome dans (Nb,Ti)_{ss} peut atteindre 5%at. pour les nuances les plus riches en Sn.

- Dans le siliciure α -(Nb,Ti)₅Si₃, l'étain tend à substituer le silicium à hauteur de 2%at. maximum. Ainsi, la somme des concentrations en éléments [Si+Sn] doit être considérée et conduit à des valeurs proches de la stœchiométrie M₅Si₃ (37,5%at.).

- La phase γ -(Nb,Hf)₅Si₃ connaît peu de changements lors des ajouts d'étain et accueille environ 1%at. d'aluminium en substitution du silicium.

III.5. Discussion sur la microstructure des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ sans étain

Les résultats obtenus lors de l'étude des microstructures des alliages composites Nb-Nb₅Si₃ sont synthétisés au paragraphe III.3. Cette étude systématique a révélé plusieurs incohérences vis-à-vis des données de la littérature qu'il faut mentionner ici.

- La présence de la phase (Nb,Ti)₅Si₃ sous la forme de précipités primaires dans la microstructure des alliages composites étudiés suggère que leur composition est hypereutectique. Le diagramme binaire Nb-Si [1] indique que pour une teneur de 16%at.Si l'alliage devrait plutôt être hypoeutectique. C'est également vrai au regard de la projection de la nappe liquidus du système Nb-Ti-Si (Figure III-25) [12,33], et de celle du système Nb-Hf-Si [34] dans le domaine de composition considéré. Les éléments d'addition doivent donc diminuer nettement la valeur de la composition

eutectique ou, dit différemment, doivent augmenter la proportion de silicium équivalent. Un des éléments pour lequel ce rôle a été observé est l'aluminium qui, bien qu'il se localise préférentiellement dans la solution solide, est retrouvé dans la phase γ -(Nb,Ti)₅Si₃ où il se substitue au silicium. Ces observations sont en bon accord avec les travaux récents [22,35].

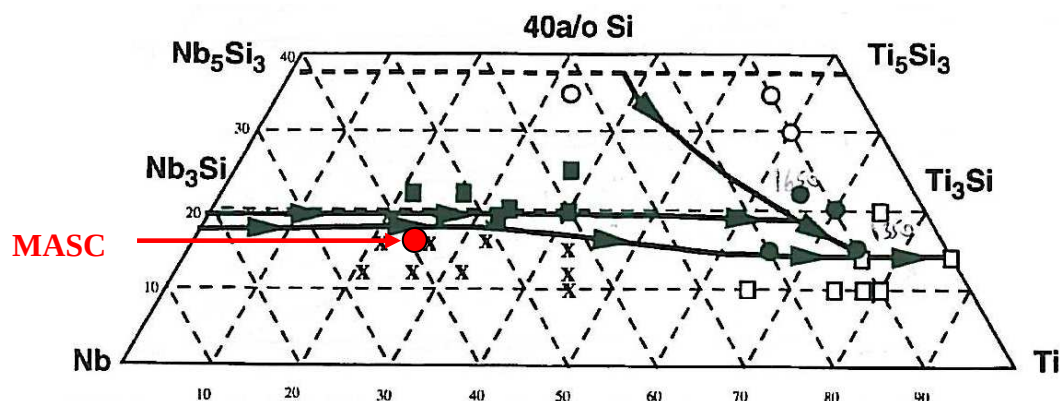


Figure III-25 : Projection de la nappe liquidus du système Nb-Ti-Si [12].

- Le chemin de solidification d'un alliage hypereutectique au regard de la nappe liquidus du système Nb-Ti-Si devrait être le suivant $L \rightarrow L + \beta\text{-(Nb,Ti)}_5\text{Si}_3 \rightarrow (\text{Nb,Ti})_{ss} + \beta\text{-(Nb,Ti)}_5\text{Si}_3$, puis transformation de la phase β en phase α . La formation de la phase $\alpha\text{-(Nb,Ti)}_5\text{Si}_3$ devrait donc être systématique à ces teneurs en niobium alors que l'alliage MASC même recuit en est totalement exempt. C'est la phase $\gamma\text{-(Nb,Hf)}_5\text{Si}_3$ qui est systématiquement détectée dans les alliages MASC 'as-cast' et recuits. Ceci est en désaccord avec les résultats de Yang [13] qui stipulent que les phases présentes pour des échantillons quaternaires de composition Nb-7.5Hf-21Ti-16Si et Nb-8Hf-25Ti-16Si as-cast sont la solution solide Nb_{ss} et la phase (Nb,Ti)₃Si. La phase (Nb,Ti)₃Si identifiée dans la littérature pour des nuances de composition proches n'a pas été observée et Tsakiropoulos *et al.* indiquent que la présence d'aluminium déstabiliserait cette phase [36].
- Ni la section isotherme à 1500°C du système Nb-Ti-Si (Figure III-26), ni celle du système Nb-Hf-Si (Figure III-27) n'indiquent que la composition MASC (25Ti-8Hf-16Si) doit conduire à la formation d'un alliage biphasé Nb_{ss} + $\gamma\text{-(Nb,Hf)}_5\text{Si}_3$. On signalera que la préférence, en vue de bonnes propriétés mécaniques, va à la phase $\alpha\text{-(Nb,Ti)}_5\text{Si}_3$ plutôt qu'à la phase γ hexagonale. Force est de constater que Hf et Ti ont un effet synergique fort sur la microstructure des alliages dans ce domaine de composition. S'il est difficile d'employer les seuls diagrammes ternaires pour expliquer la microstructure des alliages MASC, le diagramme quaternaire proposé par Yang [13] n'est pas satisfaisant non plus.

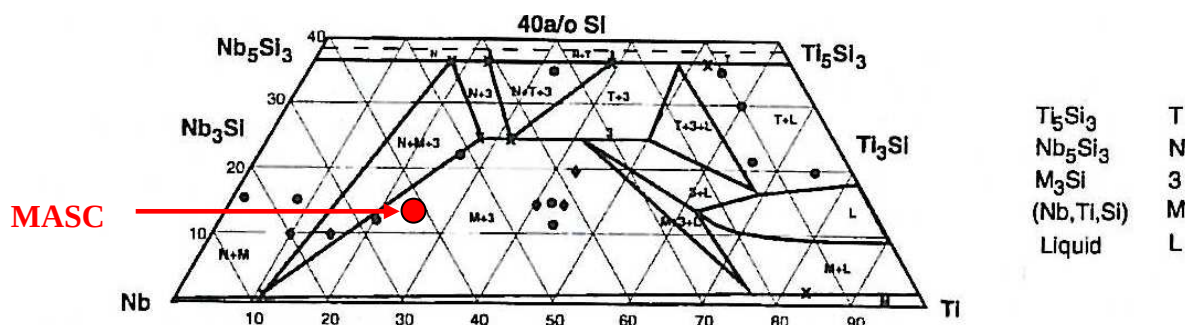


Figure III-26 : Section isotherme du diagramme ternaire Nb–Ti–Si à 1500 °C [12].

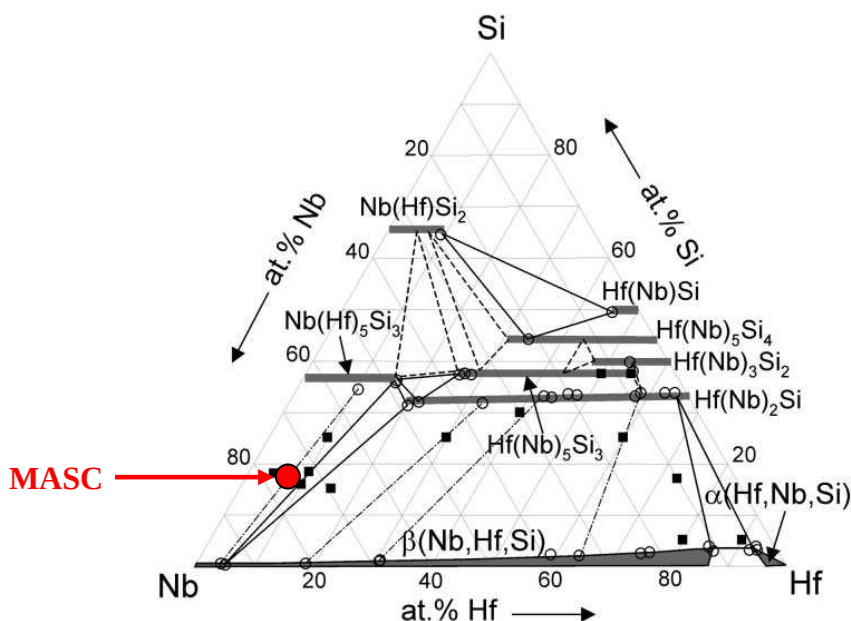


Figure III-27 : Section isotherme du diagramme ternaire Nb–Hf–Si à 1500 °C [15].

- Une variation de quelques pourcents de titane ou d'hafnium peut fortement influencer la nature des phases présentes. Un alliage très appauvri en titane (10%Ti) contenant 8%at.Hf contient 40% de phase α -(Nb,Ti)₅Si₃ mais encore 12% de γ -(Nb,Hf)₅Si₃. Un alliage à 23%Ti mais ne contenant que 4%Hf ne contient plus la phase γ -(Nb,Hf)₅Si₃ à l'issue de son élaboration [16]. Il semble par conséquent possible en réduisant très fortement la teneur en titane, ou plus faiblement celle en hafnium, d'obtenir une microstructure ne comptant que le siliciure α -(Nb,Ti)₅Si₃ sans remanier en profondeur la composition de l'alliage.

Ces constats ont fait naître le besoin d'acquérir de nouvelles données dans le quaternaire Nb-Ti-Hf-Si, pour expliquer la stabilisation de la variété γ dans les systèmes Nb_{ss}-Nb₅Si₃ contenant à la fois du titane et du hafnium. Bien que la Figure III-28 ne soit qu'une représentation schématique des équilibres pouvant être rencontrés dans ce système, l'existence de la forme γ -M₅Si₃ dans les systèmes Ti-Si et Hf-Si pourrait conduire à la formation d'un domaine continu entre γ -Ti₅Si₃ et γ -Hf₅Si₃. Si tel était le cas, il serait possible

de délimiter un domaine quadriphasé (Nb_{ss} - α M₅Si₃ - γ M₅Si₃ - M₃Si) représenté en bleu par le tétraèdre sur la Figure III-28, dont la face triangulaire (A,B,C) représenterait un équilibre à trois phases caractéristique des alliages considérés dans le présent travail.

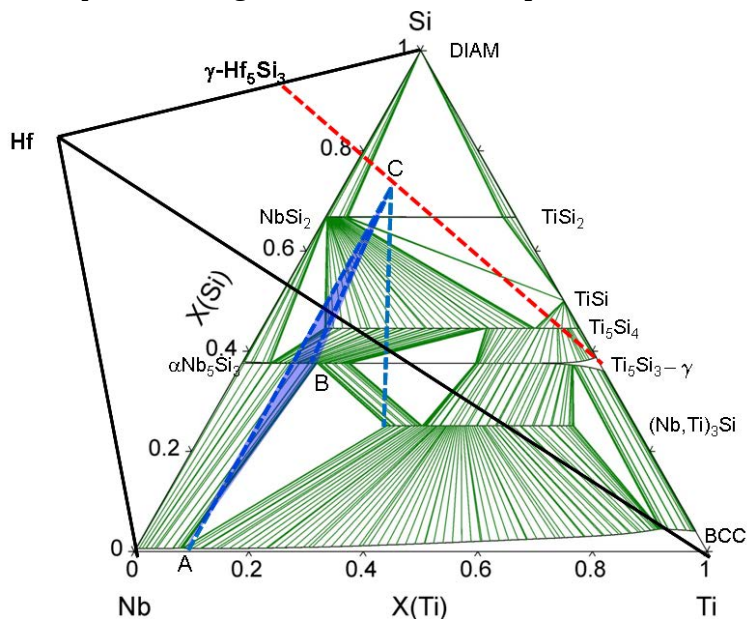


Figure III-28 : Esquisse d'une représentation schématique du quaternaire Nb-Ti-Hf-Si basée sur le quaternaire Nb-Ti-Si [37] lorsque l'hafnium est ajouté au système.

III.6. Discussion sur l'effet de l'étain sur la microstructure des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃

Au regard des résultats obtenus, l'étain joue un rôle prépondérant sur les chemins de solidification, remanie en profondeur les équilibres de phases mis en jeu et la répartition des éléments au sein des différentes phases constitutives comme cela a été décrit de façon détaillée dans la partie III.5.

Le traitement de revenu permet à la microstructure des alliages bruts d'évoluer vers une microstructure d'équilibre où les différentes phases sont dispersées de manière homogène. La solubilité limite de l'étain dans la solution solide d'un échantillon recuit atteint 3,2%at. à 1200°C contre 6,8% pour un alliage brut. L'étain y substitue majoritairement le niobium [4]. Les valeurs déterminées pour les alliages bruts au cours de ce travail sont légèrement supérieures aux données de Vellios *et al.* [38,39] établies pour un alliage Nb-18Si contenant de l'étain. Toutefois, cet écart doit plus tenir de la vitesse de solidification que d'un effet de la composition.

La limite de solubilité de Sn dans (Nb,Ti)_{ss} déterminée à l'équilibre (Figure III-29) est bien inférieure aux 6%at. d'étain que peut accueillir le niobium pur à 1200°C [30].

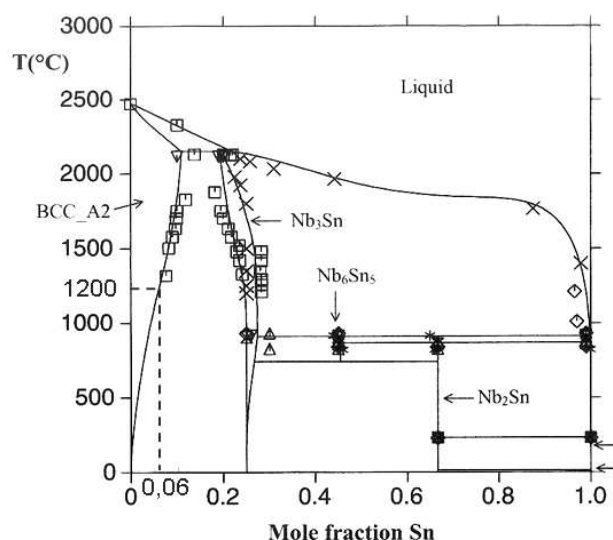


Figure III-29 : Diagramme binaire Nb-Sn établi par Toffolon *et al.* [30]

Ainsi, la présence d'éléments d'addition dans la solution solide de niobium tend à réduire la solubilité de Sn dans cette phase. L'ajout de titane à hauteur de 25%at. semble être majoritairement responsable de ce résultat. En effet, comme cela a été montré au travers de l'étude des alliages Nb-25Ti-XSn, la solubilité de Sn n'excède pas 4%at. dans la solution solide Nb-25Ti.

Les additions d'étain permettent d'accroître très légèrement la solubilité du silicium dans la solution solide [4,40]. Néanmoins, à l'équilibre, la teneur en Si dans (Nb,Ti)_{ss} n'excède pas 1%at. et cette valeur est en accord avec les analyses rapportées par Guo *et al.* [40].

La formation de la phase A15-Nb₃Sn s'accompagne d'un rejet de niobium dans le système et favorise la formation de la phase α -(Nb,Ti)₅Si₃. L'équilibre triphasé (Nb,Ti)_{ss} + A15-Nb₃Sn + M₅Si₃ est prévu par la coupe isotherme établie à 1600°C (Figure III-30) par Waterstrat *et al.* [41]. Dans cette section, le refroidissement d'un liquide de composition M-16Si-xSn avec x allant jusqu'à 8%at. conduit bien à l'équilibre observé.

Ce constat montre que l'étain lorsqu'il est ajouté aux alliages MASC doit être considéré comme un élément majeur régissant les équilibres entre phases. L'équilibre final observé dans les alliages MASC-XSn quand x>4%at. est en effet plus conforme au diagramme Nb-Si-Sn [41] qu'aux diagrammes Nb-Ti-Si [12] ou Nb-Hf-Si [15].

La présence de la phase A15-Nb₃Sn n'a pas été identifiée comme telle dans les études précédentes [4]. Geng *et al.* proposent une démixtion de la solution en une phase pauvre en étain qualifiée de "Sn-poor" et une phase riche nommée "Sn-rich" pour un alliage Nb-24Ti-5Hf-5Cr-5Al-18Si-5Sn-2Mo. Néanmoins, les compositions respectives déterminées par microsonde et mesurées par ces auteurs renvoient aux phases (Nb,Ti)_{ss} et A15-Nb₃Sn établies lors de ce travail.

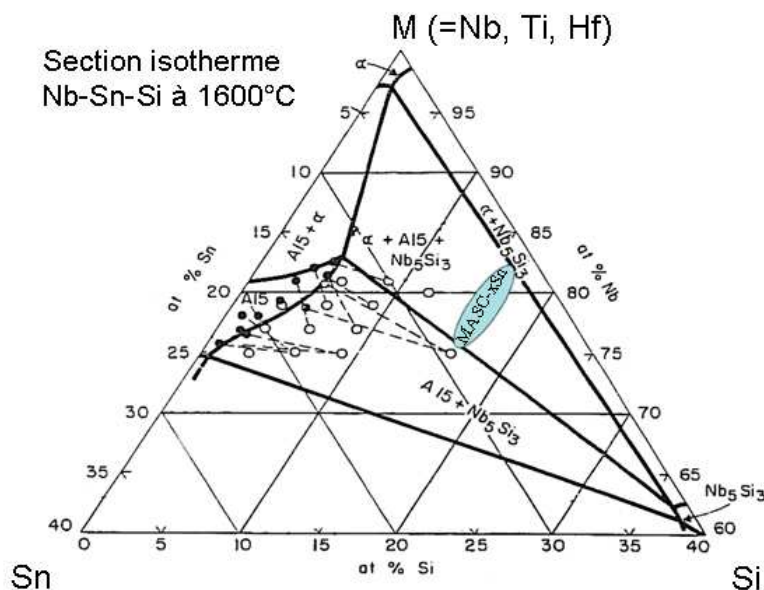


Figure III-30 : Section isotherme du ternaire Nb-Si-Sn à 1600°C proposée par Waterstrat *et al.* [41].

La phase A15-Nb₃Sn est stabilisée pour des teneurs en étain comprises entre 11 et 13%at. Ces valeurs restent loin de la limite basse du domaine d'existence de la phase Nb₃Sn dans le système Nb-Sn évaluée à ~20%at. [27]. Une nouvelle fois, les alliages Nb-25Ti-XSn permettent d'expliquer ce constat. La substitution du niobium par le titane à hauteur de 25%at. tend à stabiliser la phase A15-Nb₃Sn pour de plus faibles concentrations en étain.

III.7. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons tenté de mettre en évidence le lien existant entre la composition et la microstructure des alliages composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃. La répartition des éléments au sein des phases constitutives et le rôle des éléments d'addition (Al, Ti, Si et Sn) sur la nature des phases formées ont été mis en relief. Il en ressort que l'interprétation des équilibres mis en jeu est souvent délicate au regard de la complexité des systèmes envisagés mais surtout du manque de données diagrammatiques. Les microstructures attendues au regard des seuls diagrammes de phases disponibles n'ont d'ailleurs pas été identifiées au cours de ce travail.

Certaines additions (Ti, Hf) peuvent modifier en profondeur la nature des phases formées et leur proportion (Si, Al). D'autres (Al, Ti, Sn) se substituent majoritairement au Nb de la solution solide de niobium. L'étain, à des teneurs supérieures à 2%at., conduit également à la formation d'une phase supplémentaire principalement au détriment de la solution solide.

Ces changements altèrent de façon plus ou moins marquée les propriétés mécaniques et chimiques de ces matériaux composites. Si la détermination des caractéristiques mécaniques ne fait pas l'objet de ce travail, le chapitre IV s'attachera à mettre en évidence les relations entre microstructure et propriétés en oxydation (Figure III-12 et Tableau III-7).

Références bibliographiques

- [1] E.Schlesinger, A.B.Gokhale, R.Addaschian, *The Nb-Si (Niobium-Silicon) system*, J. of Phase Equilibria, Vol.14, N°4, p.502 (1993).
- [2] S.J. Balsone, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R. Subramanian, J.C. Zhao, A. Chatterjee, T.M. Heffernan, *Materials beyond, superalloys – Exploiting High-Temperature composites*, Struct. Inter., p.99, (2001).
- [3] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, M.F.X. Gigliotti, *Niobium silicide high temperature in-situ composite*. In: R.L. Fleisher, J.H. Westbrook, editors. *Intermetallics Compounds: principles and practice*, Vol.3., New York: John Wiley, p.541, (2001).
- [4] M.R. Jackson, B-P. Bewlay, Brevet US 5942055 du 24/08/1999.
- [5] J.Geng, P.Tsakiropoulos, G.Shao, *A study of the effects of Hf and Sn additions on the microstructure of Nb_{ss}/Nb₅Si₃ based in situ composites*, Intermet., Vol.15, p.69, (2007).
- [6] E.S.K. Menon, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *High temperature oxidation in Nb-silicide bearing multicomponent alloys*, Struct. Intermet., TMS, p.591, (2001)
- [7] E.S.K. Menon, M.G. Mendiratta, D.M.Dimiduk, *Oxidation behavior of complex niobium based alloys*, Proc. Int. Sy. Niobium, p.121, (2001).
- [8] J. Geng, P. Tsakiropoulos, G. Shao, *Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions*, Mat. Sci. Eng. Vol.A441, p.26, (2006).
- [9] D.L. Yaney, A. Joshi, *Reaction between niobium and silicon carbide at 1373K*, J. Mat. Res., Vol.5, p.2197, (1990).
- [10] J.O. Willis, R.M. Waterstrat, *Superconductivity in Nb₅Si₃*, J. App. Phy., Vol.50, p.2863, (1979).
- [11] B.P. Bewlay, M.R. Jackson and H.A. Lipsitt, *The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: Evaluation of liquid-solid phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloys*, J. of Phase Eq., Vol.18, p.264, (1997).
- [12] B.P. Bewlay, M.R. Jackson and R.R. Bishop, *The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: Determination of solid-state phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloys*, J. of Phase Eq., Vol.19, p.577, (1998).
- [13] Y.Yang, B.P.Bewlay and Y.A.Chang, *Liquid-Solid Phase Equilibria in Metal-Rich Nb-Ti-Hf-Si Alloys*, J. of Phase Eq. and Diff., Vol.28, p.107, (2007)
- [14] H.J. Seifert, H.L. Lukas, G.Petzow, *Thermodynamic optimization of the Ti-Si system*, Zeit. Met./Mat. Res. Ad. Tech., Vol.87, p.2, (1996).
- [15] J.C. Zhao, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, *Determination of the Nb-Hf-Si phase equilibria*, Intermet., Vol.9, p.681, (2001).
- [16] F. Zamoum, *Nouveaux matériaux à base de niobium et de molybdène pour turbines aéronautiques : Relations de phases et oxydation ; Elaboration de nouveaux revêtements*, Thèse université Henri Poincaré, (2008).
- [17] J. Rodriguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Physics of Condensed Matter, Vol.192, p.55, (1993).
- [18] T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR : A windows tool for powder diffraction pattern analysis*. Materials Science Forum, Barcelone, (2001).
- [19] H.M. Rietveld, *Profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Vol.2, p.65, (1969).
- [20] Y. Zhang, H. Liu, Z. Jin, *Assessment of the Nb-Ti system*, Calphad, Vol.25, p.305, (2001).
- [21] I.Grammenos, P.Tsakiropoulos, *Study of the role of Al, Cr and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Hf base alloys*, Intermet., Vol.18, p.242, (2010).
- [22] S. Qu, Y. Han, Y. Kang, *Effect of Ti, Al and Hf on niobium silicides formation in the Nb-Si in situ composites*, Sci. China Ser. E-Tech Sci, Vol.52, p.37, (2009).

- [23] V.M. Pan, V.I. Latysheva, O.G. Kulik, A.G. Popov, E.N. Litvinenko, *Nb-NbAl₃-Nb₅Si₃ phase diagrams*, Russian metallurgy. Metally, Vol.4, p.233, (1984).
- [24] R. Tewari, H.J. song, A. Chatterjee, V.J. Vasudevan, *Microstructural characterisation of multicomponent Nb-Ti-Si-Cr-Al-X alloys*, Met. Mat. Trans. A, Vol.37A, p.2671, (2006).
- [25] P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, M.A. Stucke, *Advanced intermetallic alloys – beyond gamma titanium aluminides*, Mat. Sci. Eng., Vol.A239-240, p.1, (1997).
- [26] K. Zelenitsas, P. Tsakiroopoulos, *Study of the role of Ta and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si-Al in situ composites*, Intermet., Vol.14, p.639, (2006).
- [27] K. Zelenitsas, P. Tsakiroopoulos, *Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ composites*, Intermet., Vol.13, p.1079, (2005).
- [28] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, *High temperature In situ composites: Processing and Properties*, 3.22, p.579, (2001).
- [29] M. Baier, R. Wordel, F.E. Wagner, T.E. Antonova, V.E. Antonov, *Mössbauer study of the hydrides of Nb₃Me with A15 structure*, J. Less. Com. Met., Vol.172/174, p.358, (1991).
- [30] C. Toffolon, C. Servant, B. Sundman, *Thermodynamic assessment of the Nb-Sn system*, J. of Phase Eq., Vol.19, N°5, p.479, (1998).
- [31] R.H. Herber, *Mössbauer effect studies on 2-MeV proton irradiated Nb₃Sn*, Phy. Rev. B, Vol.5, p.1789, (1977).
- [32] P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *Interpretation of the ¹¹⁹Sn Mössbauer parameters*, Hyperfine Interactions, Vol.126, p.137, (2000).
- [33] H. Liang, Y.A. Chang, *Thermodynamic modelling of the Nb-Si-Ti ternary system*, Intermet., Vol.7, p561, (1999).
- [34] B.P. Bewlay, R.R. Bishop, M.R. Jackson, *The Nb-Hf-Si ternary phase diagram: Liquid-Solid Phase equilibria in Nb- and Hf-rich alloys*, Z.Metallkd. Vol 90, 6, (1999)
- [35] S. Qu, Y. Han, L. Song, *Effect of alloying elements on phase stability in Nb-Si system intermetallics materials*, Intermet., Vol.15, p.810, (2007).
- [36] K. Zelenitsas, P. Tsakiroopoulos, *Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ composites*, Intermet., Vol.13, p.1079, (2005).
- [37] T. Geng, C. Li, J. Bao, X. Zhao, Z. Du, C. Guo, *Thermodynamic assessment of the Nb-Si-Ti system*, Intermet., Vol.17, p.343, (2009).
- [38] N. Vellios, P. Tsakiroopoulos, *The role of Sn and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si alloys*, Intermet., Vol.15, p.1518, (2007).
- [39] N. Vellios, P. Tsakiroopoulos, *The role of Fe and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Sn alloys*, Intermet., Vol.15, p.1529, (2007).
- [40] J.T.Guo, Y.X.Tian, L.Y.Sheng, L.Z.Zhou, H.Q.Ye, *Microstructure and room temperature mechanical properties of Hf and Sn-doped Nb-20Ti-5Cr-3Al-18Si alloy*, Int. J. Mat. Res., Vol.99, p.1275, (2008).
- [41] R.M.Waterstrat, J.Muller, *Ternary A15-Phase regions in the Nb-Sn-Si and Nb-Sn-As systems*, J. of Less-Common Metals, Vol.52, p.271, (1977).

Chapitre IV : Comportement en oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃

Dans le chapitre précédent, l'influence des éléments d'addition Al, Ti, Si et Sn sur la microstructure des alliages Nb-Nb₅Si₃ a été montrée. Ils tendent notamment à modifier de manière importante les proportions de phases et la répartition des éléments dans celles-ci.

La compréhension des propriétés en oxydation des alliages composites base niobium requiert la prise en compte de ces différents changements. L'oxydation des alliages base niobium est caractérisée par une récession rapide du métal, une forte desquamation des oxydes et une importante dégradation structurale de la zone affectée. Il est communément admis que la dissolution de l'oxygène dans la solution solide de niobium est un point clé de la résistance à l'oxydation de ces matériaux. Zamoum [1] a récemment montré que la proportion de solution solide conditionne la résistance à l'oxydation des alliages. Toutefois, ce dernier n'a pu faire le lien nécessaire avec la microstructure car les alliages utilisés n'étaient pas tous élaborés de la même manière et se trouvaient hors équilibre. L'objectif de ce chapitre est de montrer la relation microstructure-propriétés en oxydation sur des échantillons parfaitement comparables puisque élaborés dans des conditions identiques.

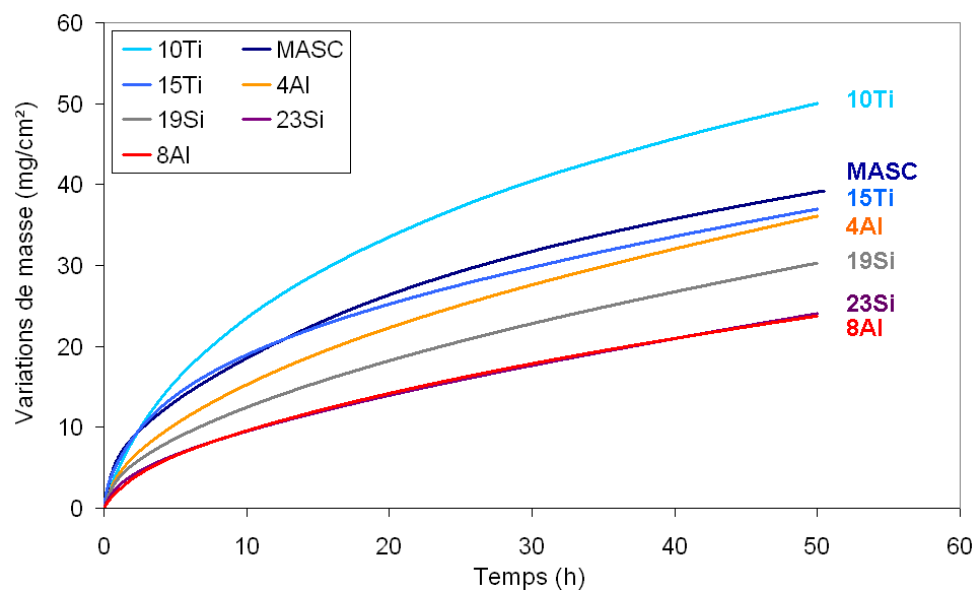
La première partie de ce chapitre présentera l'effet des éléments Al, Ti et Si sur la résistance à l'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ aux températures de service (1100°C et 1200°C). La seconde partie a pour objet de montrer l'effet de l'étain sur la cinétique d'oxydation à moyenne (815°C) et à haute température (1100°C et 1200°C). On rappellera que les ajouts d'étain ont été envisagés pour limiter la dégradation catastrophique dont font l'objet ces alliages composites aux moyennes températures, températures auxquelles les pièces peuvent temporairement être soumises lors de leur utilisation.

IV.1. Effet des éléments Al, Si et Ti sur le comportement en oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ aux températures de service

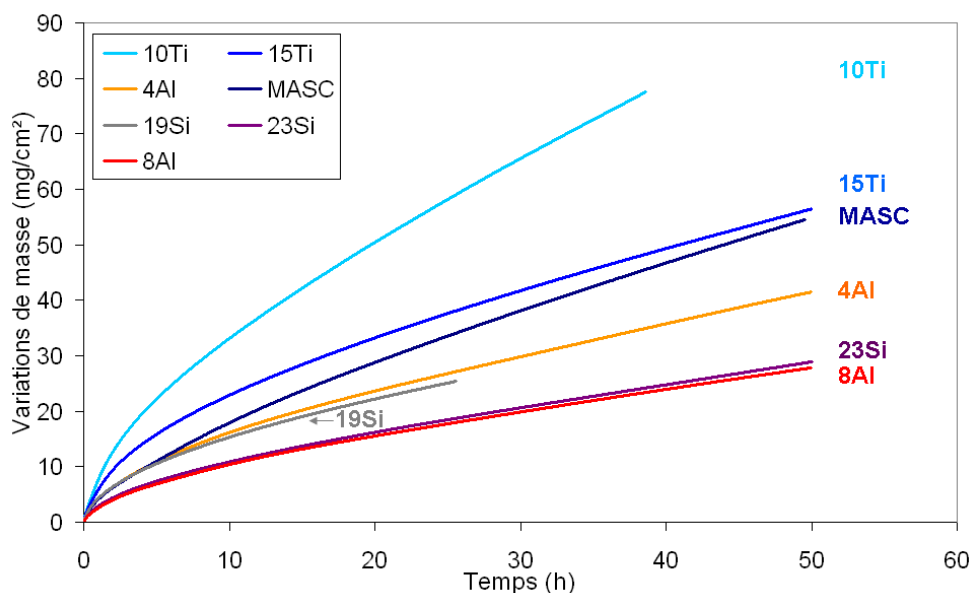
Les cinétiques d'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ ont été évaluées de manière systématique par thermogravimétrie à 1100 et 1200°C. Avant oxydation, les échantillons sont préalablement polis au papier SiC jusqu'au grade 1200 et les angles sont arrondis pour limiter l'effet des contraintes générées lors de la croissance de couches d'oxydes épaisses. La zone superficielle des échantillons oxydés a ensuite été caractérisée par DRX, MEB et microsonde en vue de déterminer les mécanismes d'oxydation et le rôle des différents ajouts.

IV.1.1. Données cinétiques

Les sept échantillons dont les compositions sont données dans le Tableau III-1, avec l'alliage MASC pris comme référence, contenant des quantités définies d'Al, de Ti et de Si ont subi un traitement d'oxydation isotherme de 50 h à 1100°C et à 1200°C sous air sec. Les courbes thermogravimétriques obtenues sont reportées Figure IV-1.a-b.



(a)



(b)

Figure IV-1 : Courbes thermogravimétriques enregistrées lors de l'oxydation isotherme des alliages composites de niobium à (a) 1100°C et (b) 1200°C.

Les résultats présentés dans cette première partie, concernant des alliages sans étain, ont été traités comme suit.

- A 1100°C, l'ensemble des thermogrammes enregistrés présente un comportement en oxydation de type parabolique et la prise de masse en fonction du temps évolue conformément à l'Equation IV- 1. La représentation de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps permet de déterminer une constante parabolique k_p .

$$\left(\frac{\Delta m}{S} \right) = \sqrt{k_p \times t} + C \quad (\text{Equation IV- 1})$$

- A 1200°C, le traitement des cinétiques d'oxydation nécessite l'utilisation d'un modèle d'oxydation paralinéaire, associant une première contribution liée à la diffusion en phase solide (de type parabolique comme à 1100°C) et une seconde (de type linéaire) résultant de la réaction directe de l'oxydant avec le substrat ou avec des oxydes de degré d'oxydation intermédiaire (réaction interfaciale). Le régime parabolique domine pour des temps d'exposition courts alors que le régime linéaire régit la prise de masse aux temps longs.

Les courbes thermogravimétriques ont été analysées à l'aide du modèle proposé par Haycock [2] et Loriers [3] initialement développé pour décrire les cinétiques d'oxydation des métaux de transition du groupe V (Nb, Ta) ainsi que celle du cérium. La vitesse d'oxydation des alliages Nb-Nb₅Si₃ étant très majoritairement contrôlée par la résistance à l'oxydation de la solution solide de niobium, ce modèle semble particulièrement adapté. Il a en outre pour avantage de rendre compte des observations microstructurales post-oxydation.

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1) Le réseau de l'oxyde M₂O_b se forme à l'interface métal-oxyde. Sa croissance est régie par la diffusion en phase solide et peut être caractérisée par une constante k_p.
- 2) La dégradation de l'oxyde M₂O_b en un oxyde M₂O_{b'}, poreux et non protecteur à l'interface M₂O_b/M₂O_{b'}. La vitesse de transformation de l'oxyde M₂O_b en M₂O_{b'} est contrôlée par la réaction d'interface de constante linéaire k_l.

Si les variations de masse Δm₁ correspondent à l'oxygène fixé lors de la formation de l'oxyde M₂O_b et Δm₂ à celles liées à la transformation M₂O_b vers M₂O_{b'}, les vitesses de croissance des différentes couches peuvent s'écrire :

- Pour la croissance de l'oxyde M₂O_b par diffusion et sa dégradation à l'interface M₂O_b/M₂O_{b'} :

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

En posant t_i = 0 et Δm_i = 0 l'origine des thermogrammes lorsque le palier de température est atteint, l'intégration de l'Equation IV-2 devient :

$$\Delta m_1 = -\frac{k_p}{2k_l} \ln\left(1 - 2\frac{k_l}{k_p}\Delta m_1\right) - k_l t \quad (\text{Equation IV-3})$$

- Pour la couche poreuse qui se développe suite à la réaction à l'interface M₂O_b/M₂O_{b'} :

$$\frac{d(\Delta m_2)}{dt} = f k_l \quad (\text{Equation IV-4})$$

avec f le rapport entre les teneurs en oxygène des oxydes M₂O_b et M₂O_{b'}.

Après intégration, l'Equation IV-4 devient :

$$\Delta m_2 = f k_l t \quad (\text{Equation IV-5})$$

A chaque instant, la variation de masse totale correspond donc à

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{d(\Delta m_1)}{dt} + \frac{d(\Delta m_2)}{dt} = \frac{k_p}{2\Delta m_1} + (f-1)k_l \quad (\text{Equation IV-6})$$

Et la prise de masse totale en oxygène correspond à :

$$\Delta m = \Delta m_1 + \Delta m_2 = -\frac{k_p}{2k_l} \ln \left[1 - 2 \frac{k_l}{k_p} \Delta m_1 \right] + (f-1)k_l t$$

$$\text{soit } \Delta m = -\frac{k_p}{2k_l} \ln \left[1 - 2 \frac{k_l}{k_p} (\Delta m - fk_l t) \right] + (f-1)k_l t \quad (\text{Equation IV-7})$$

Il convient de constater que la courbe représentative de Δm est asymptotique à la droite d'équation :

$$\Delta m = fk_l t + \frac{k_p}{2k_l} \quad (\text{Equation IV-8})$$

De plus, un développement en série de l'Equation IV-7 montre que la période initiale est bien représentée par une expression du type :

$$\Delta m = \sqrt{k_p t} + fk_l t \quad (\text{Equation IV-8})$$

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

Les constantes d'oxydation k_p et k_l ont été déterminées à partir des courbes thermogravimétriques de manière à trouver les facteurs du polynôme $\Delta m = \sqrt{k_p t} + k_l t$ tels que les courbes $\Delta m/S = f(t)$ soient ajustées au mieux. On notera que la constante k_l obtenue comprend le terme multiplicateur f mentionné ci-dessus.

Les données cinétiques ainsi déterminées sont rassemblées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Tableau de synthèse regroupant les constantes k_p et k_l déduites des courbes thermogravimétriques obtenues pendant l'oxydation isotherme des alliages base niobium pour une exposition isotherme de 50h à 1100 et 1200°C.

T°(C)		MASC	4Al	8Al	19Si	23Si	10Ti	15Ti
1100°C	$k_p(\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1})$	8×10^{-9}	$7,1 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-9}$	6×10^{-9}	$3,6 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$6,8 \times 10^{-9}$
1200°C	$k_p(\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1})$	$6,8 \times 10^{-9}$	6×10^{-9}	2×10^{-9}	$5,2 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-8}$
	$k_l(\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1})$	$1,2 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-8}$	5×10^{-8}	$3,8 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-8}$

Plusieurs commentaires généraux peuvent être formulés au regard de ces différents résultats :

- Les prises de masse de ces alliages sont élevées comparativement aux alliages (chromine et alumine formeurs) utilisés pour les applications à haute température.
- A 1100°C, l'ensemble des courbes a pu être traité sans faire intervenir de contribution linéaire. Le phénomène d'oxydation y est donc régi par un processus diffusionnel. Les

valeurs des constantes paraboliques déterminées rendent compte d'un mécanisme global qui fait intervenir à la fois la diffusion à travers la/les couche(s) d'oxyde(s) formée(s) et la diffusion de l'oxygène en volume dans la solution solide de l'alliage.

- L'alliage MASC présente un comportement globalement parabolique à 1100°C et évolue vers un comportement paralinéaire au-delà. Cependant sa constante d'oxydation k_p évolue peu entre 1100°C et 1200°C.
- L'ajout d'aluminium de 2 à 8%at. fait chuter les vitesses d'oxydation ; la prise de masse finale est réduite de 39,2 mg.cm⁻² à 23,7 mg.cm⁻² après 50 h d'exposition à 1100°C entre l'alliage MASC (2%Al) et l'alliage 8Al. A 1200°C le constat est encore plus significatif, la nuance MASC présente une prise de masse finale de 54,5 mg.cm⁻² contre 41,5 mg.cm⁻² pour la nuance 4Al et 27,8 mg.cm⁻² pour la nuance 8Al.
- Les constantes cinétiques relevées montrent que l'addition d'aluminium affecte principalement la valeur de la constante k_p qui passe de $6,8 \times 10^{-9}$ g².cm⁻⁴.s⁻¹ pour la nuance MASC à 2×10^{-9} g².cm⁻⁴.s⁻¹ pour la nuance 8Al à 1200°C. Une évolution similaire est constatée à 1100°C.
- L'augmentation de la concentration en silicium tend à réduire les prises de masse enregistrées que ce soit à 1100°C ou à 1200°C. Cette diminution est du même ordre de grandeur que dans le cas des ajouts d'aluminium. Ainsi, les vitesses d'oxydation décroissent d'un facteur 2,2 lors de l'augmentation de la teneur en silicium de 16 à 23%at.
- Pour ces deux séries (Al et Si), les constantes d'oxydation paraboliques à 1100°C et 1200°C sont affectées. Par contre, la constante k_i déterminée à 1200°C est la même pour tous les échantillons de ces séries ; cette étape semble donc indépendante de la composition de l'alliage.
- La réduction de la teneur en titane fait chuter la résistance à l'oxydation de ces alliages. Parmi les nuances testées, la nuance 10Ti présente les gains de masse les plus importants avec 50 mg.cm⁻² après 50 heures à 1100°C et 77,5 mg.cm⁻² après 40 heures à 1200°C. Si l'alliage 15Ti se comporte globalement comme l'alliage MASC (25%Ti) à 1100°C ($k_p = 6,8 \times 10^{-9}$ g².cm⁻⁴.s⁻¹), il s'en éloigne à 1200°C.
- La constante k_i , déterminée à 1200°C, augmente d'un facteur quatre dans le cas de l'alliage 10Ti indiquant une modification significative de la réaction d'interface.

IV.1.2. Caractérisation des produits d'oxydation

IV.1.2.1. Analyses radiocristallographiques

A l'issue des traitements d'oxydation, les couches d'oxydes superficielles desquament au refroidissement. La couche d'oxydes de chaque échantillon est collectée puis broyée pour être caractérisée par diffraction des rayons X (Figure IV-2). Seuls les diffractogrammes nécessaires à l'exposé sont présentés.

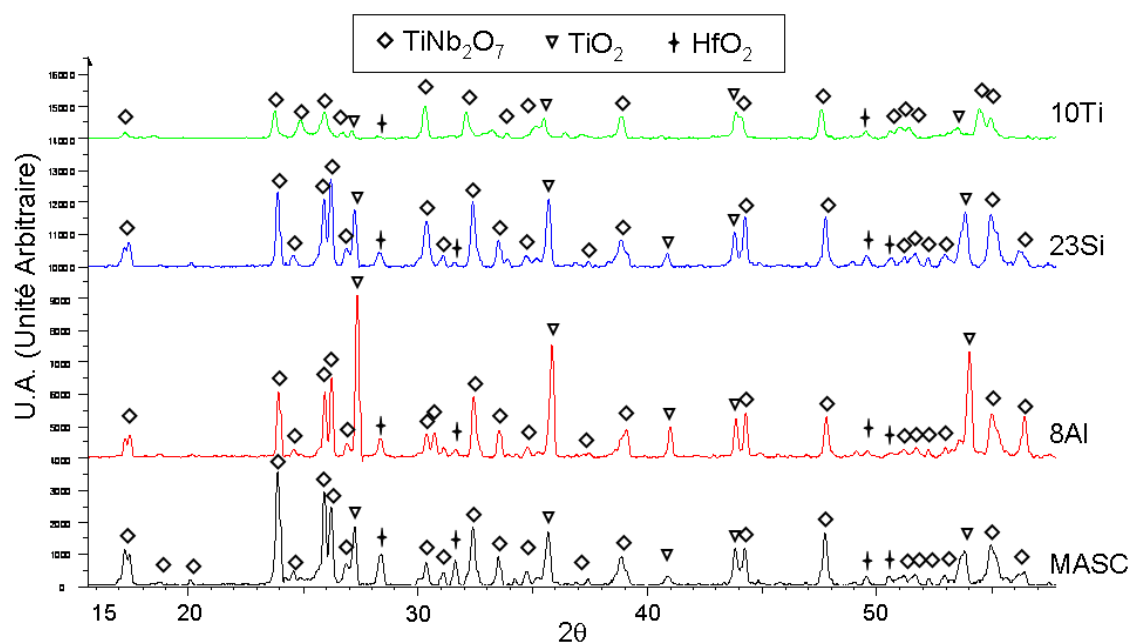
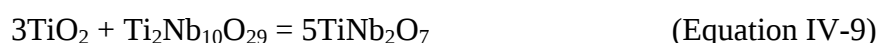


Figure IV-2 : Diffractogrammes des produits d'oxydation développés sur les alliages composites après un traitement d'oxydation isotherme de 50 h à 1100°C.

Quelle que soit la nuance, le produit d'oxydation principalement observé est TiNb_2O_7 (fiche PDF : 01-072-0158). Cet oxyde est couramment observé lors de l'oxydation d'alliages de niobium contenant une proportion importante de titane [4,5]. Il résulte de l'oxydation simultanée du niobium et du titane sous forme de Nb_2O_5 et TiO_2 respectivement et se forme majoritairement à l'interface oxyde/gaz. Selon Felten [4,5], l'oxydation d'une solution solide de niobium contenant du titane conduit tout d'abord à la formation d'un oxyde de composition $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. Par la suite, ce même oxyde réagit avec TiO_2 suivant l'équation IV-9 pour former TiNb_2O_7 .



Si les travaux rapportés par Roth *et al.* [6] et Forhany [7] mettent clairement en évidence l'existence d'une structure propre à l'oxyde TiNb_2O_7 , quelques auteurs remettent en cause l'existence de cet oxyde mixte [8,9] et préfèrent considérer l'oxyde TiNb_2O_7 comme deux phases indépendantes TiO_2 - Nb_2O_5 résultant du large domaine de solubilité entre ces deux oxydes.

L'oxyde TiNb_2O_7 est toujours associé aux raies de diffraction de la phase TiO_2 rutile (PDF : 00-021-1276). Toutefois cette phase n'est pas nécessairement présente à la surface des pièces car ces raies peuvent également correspondre à celles d'un oxyde mixte de stœchiométrie NbCrO_4 (PDF : 01-074-1941) possédant la même structure cristalline et des paramètres de maille très proches de ceux de TiO_2 .

La troisième phase systématiquement détectée dans les produits d'oxydation est l'oxyde d'hafnium HfO_2 .

Globalement :

- Les oxydes formés à la surface des échantillons MASC et 23Si sont rigoureusement les mêmes. Ils sont présents dans des proportions également comparables.
- L'ajout d'aluminium (échantillon 8Al) favorise nettement la formation de la phase TiO₂/NbCrO₄ devant celle de TiNb₂O₇, oxyde majoritaire dans tous les autres cas.
- La réduction de la concentration en titane (10Ti) entraîne un changement dans la nature des oxydes formés avec des diminutions significatives des quantités d'oxydes TiNb₂O₇ et TiO₂/NbCrO₄.

On notera que les résultats obtenus lors de ce travail sont en bon accord avec ceux rapportés par Samarin [10] pour l'oxydation d'alliages binaires et ternaires à base de niobium alliés à des éléments tels que Ti, Al, Si et Cr.

IV.1.2.2. Caractérisation des coupes transverses des échantillons oxydés

Le faciès d'oxydation des échantillons d'alliages base niobium est globalement identique quelle que soit la nuance considérée (Figure IV-3) et quelle que soit la température. Une couche résiduelle d'oxydes surplombe une épaisse zone d'oxydation interne (300 µm) après 100 h d'exposition à 1100°C.

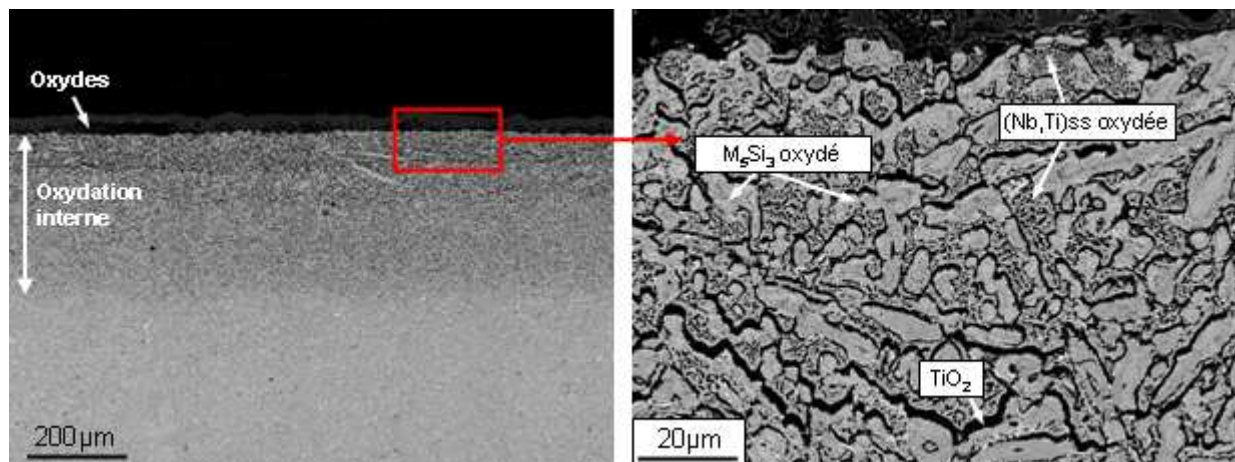


Figure IV-3 : Faciès d'oxydation de l'alliage MASC après 100 h d'oxydation à 1100°C.

La microstructure de cet oxyde reflète parfaitement la microstructure initiale de l'alliage, chacune des phases menant à des blocs d'oxydes distincts, l'un issu de l'oxydation de (Nb,Ti)_{ss} et l'autre des phases Nb₅Si₃ (Figure IV-4). Par conséquent, ces oxydes se forment suite au transport de l'oxygène dans le substrat, la diffusion des éléments métalliques dans l'alliage étant négligeable devant celle de l'oxygène.

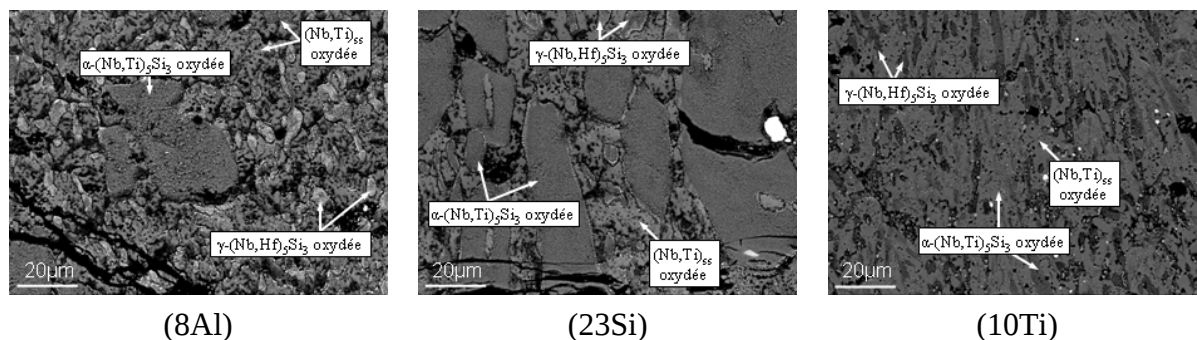


Figure IV-4 : Observation en coupe transverse des couches d'oxydes formées sur les nuances 8Al, 23Si et 10Ti après 50 h d'exposition à 1100°C.

Ces couches d'oxydes non compactes et non protectrices vis-à-vis de l'oxydation se forment à l'aplomb d'un substrat déjà très affecté par l'oxydation interne. L'épaisseur de cette zone d'oxydation interne est particulièrement liée à la composition des échantillons. Elle varie de 500 μm environ pour la nuance 10Ti à moins de 170 μm pour les nuances 8Al et 23Si les plus résistantes (Tableau IV-2). Ces valeurs rendent particulièrement bien compte de l'évolution des valeurs de k_p évaluées précédemment et justifient l'attribution dans ce cas de la contribution parabolique majoritairement liée à la diffusion de l'oxygène dans le substrat. Les concentrations initiales des éléments Al, Ti, Si dans l'alliage modifient donc la vitesse de diffusion de l'oxygène au travers de la solution solide de niobium.

Tableau IV-2 : Profondeur de pénétration de l'oxygène (en micromètres) après un traitement d'oxydation isotherme de 50 h à 1100°C

	MASC	4Al	8Al	19Si	23Si	10Ti	15Ti
Epaisseur de la zone d'oxydation interne en (μm)	306	181	167	168	142	476	381

L'observation des coupes transverses met également en évidence le comportement intrinsèque de chacune des phases de l'alliage au cours de l'oxydation. Au cœur de la zone affectée par l'oxydation interne, la solution solide de niobium se gorge d'oxygène sans toutefois mener à des oxydes ou sous-oxydes de niobium. Les siliciures présents dans cette même zone peuvent paraître plus résistants (Figure IV-5). Les interfaces (Nb,Ti)_{ss}/M₅Si₃ sont surlignées en noir (TiO₂ en imagerie BSE) du fait du rejet du titane de la solution solide lors de l'oxydation.

La diffusion de l'oxygène s'opère rapidement au travers de la solution solide de niobium. Le front de propagation de l'oxygène conduit à la précipitation de nombreux oxydes en fonction de la teneur locale en oxygène. La phase (Nb,Ti)_{ss} contient de nombreux éléments (Al, Ti, Cr, Si et Hf) capables de former des oxydes thermodynamiquement plus stables que NbO, NbO₂ ou Nb₂O₅ comme le montre la comparaison des enthalpies libre de formation (ΔG_f) des différents oxydes :

$$\Delta G_{HfO_2} < \Delta G_{Al_2O_3} < \Delta G_{TiO_2} < \Delta G_{SiO_2} < \Delta G_{NbO} < \Delta G_{Cr_2O_3} < \Delta G_{NbO_2} < \Delta G_{Nb_2O_5}$$

Les oxydes vont donc se former graduellement, du plus stable, HfO₂, qui apparaît pour les plus faibles activités en oxygène dans la solution solide de niobium et donc le plus profondément dans l'alliage, jusqu'aux oxydes de niobium. Ainsi, les différents oxydes précipités au sein de la solution solide de niobium renseignent sur l'activité locale en oxygène.

Les phases siliciures (Figure IV-5) subissent un retard à l'oxydation par rapport aux éléments de la solution solide mais se consomment néanmoins inexorablement lorsque l'oxygène pénètre dans l'alliage. L'oxydation de ces siliciures ne mène en aucun cas au développement d'oxydes protecteurs, le silicium n'étant pas disponible dans ces phases thermodynamiquement très stables.

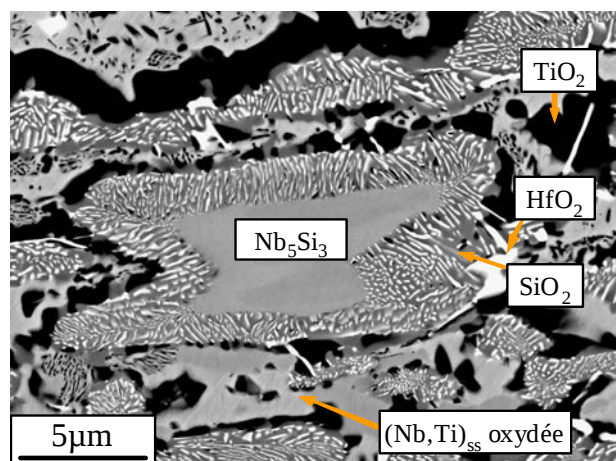


Figure IV-5 : Morphologie typique d'un grain de phase M₅Si₃ observé dans la zone d'oxydation proche de la surface.

Dans les régions avoisinantes des siliciures, l'oxygène est en forte teneur et réagit sélectivement avec les éléments réactifs Hf, Ti, Al, et Si. Les siliciures sont progressivement oxydés de leur périphérie vers le cœur en formant un halo où les oxydes HfO₂ (en blanc) sont englobés dans un oxyde vitreux (gris). Seul HfO₂ ne semble pas soluble dans ce mélange vitreux.

IV.1.3. Discussion sur l'effet des éléments Al, Ti et Si

Avec des variations de masse légèrement supérieures à 25 mg.cm⁻² après 50 h d'exposition à 1200°C, les échantillons 8Al et 23Si présentent une résistance accrue à l'oxydation à haute température comparativement à l'alliage MASC. Toutefois, celle-ci reste médiocre et d'autres améliorations notables doivent encore être apportées à ces alliages composites pour envisager le remplacement des superalliages base nickel.

Le problème majeur intrinsèque à ces alliages composites réside dans leur incapacité à développer des couches d'oxydes adhérentes et protectrices à la surface du substrat. L'absence de protection efficace rend possible l'adsorption, la dissolution et la diffusion de l'oxygène en profondeur au travers de la solution solide de niobium dont la limite de solubilité envers l'oxygène est particulièrement élevée.

Dans le chapitre précédent, l'étude de l'influence des éléments Al, Ti et Si a mis en avant le rôle de chacune de ces additions sur la microstructure des alliages Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si. Les échantillons ayant été élaborés suivant un procédé commun, les microstructures et donc les propriétés qui en découlent peuvent être comparées. Il a été montré que les ajouts d'Al, Ti et Si influencent à la fois la proportion des phases solution solide (Nb,Ti)_{ss} et siliciures (M₅Si₃), et la distribution des éléments au sein de chacune des phases. Au cours de cette discussion nous nous efforcerons de montrer le lien étroit entre la microstructure et les propriétés en oxydation à haute température qui en résultent.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que l'oxydation des alliages Al, Si et Ti obéit à une cinétique de type parabolique à 1100°C et paralinéaire à 1200°C. Dans chacun des cas, la contribution parabolique est associée à la fois à la diffusion de l'oxygène au travers de la solution solide de niobium et à travers l'oxyde superficiel. Si, à 1100°C, les oxydes superficiels croissent majoritairement par diffusion en phase solide (prise de masse fonction de la racine carrée du temps), à 1200°C, la vitesse de formation de ces oxydes est constante au cours du temps et la valeur de la constante k_l associée ($5.10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ne dépend pas de la composition de l'alliage.

Par conséquent, il semblerait que l'étape limitante cinétiquement soit majoritairement la diffusion de l'oxygène à travers la solution solide de niobium. Différents auteurs [1,11,12] se sont attachés à montrer que la faible résistance à l'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ résulte de la grande réactivité de la phase (Nb,Ti)_{ss} vis-à-vis de l'oxygène. La fraction volumique de solution solide contenue dans ces alliages doit donc conditionner au premier ordre la résistance à l'oxydation de ces alliages.

Les Figure IV-6.a et IV-6.b confrontent les résultats des proportions de phases présentées au chapitre III et les constantes d'oxydation k_p respectivement à 1100 et 1200°C dans un graphique où la valeur de la constante parabolique k_p est représentée en ordonnée et le taux de solution solide en abscisse.

Les résultats obtenus démontrent, à l'exception de ceux déterminés sur les alliages contenant une faible teneur en titane, la relation directe entre constante d'oxydation parabolique et proportion de solution solide dans chacune des séries étudiées (Al et Si). Par contre, la relation entre prise de masse finale, ou profondeur de pénétration, et paramètre de maille de la solution solide n'a pas été établie. Il apparaît clairement que les valeurs de k_p les plus faibles ont été déterminées pour les alliages où la contamination par l'oxygène est la plus faible. k_p traduit donc très majoritairement la diffusion de l'oxygène dans Nb_{ss}.

Ces résultats mettent aussi clairement en évidence l'importance de la composition des phases. En effet, à teneur en solution solide identique, les valeurs de k_p peuvent être notablement différentes selon la distribution élémentaire dans la solution solide.

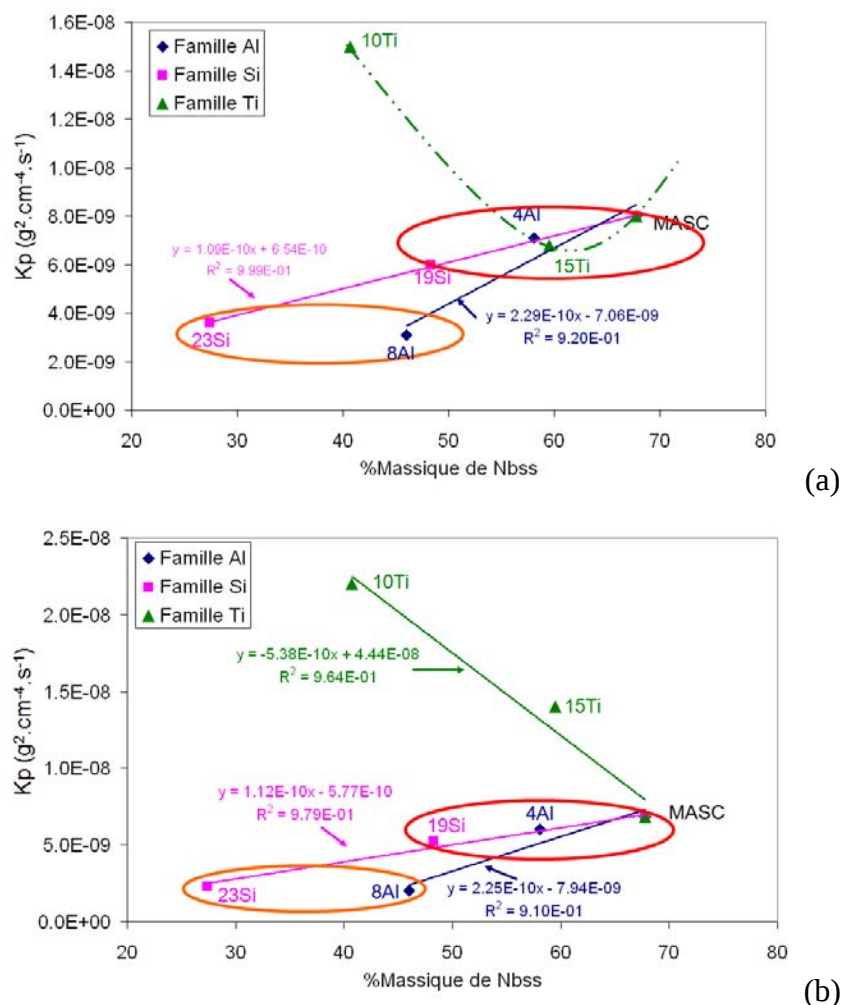


Figure IV-6 : Représentation des constantes d'oxydation paraboliques déterminées a) à 1100°C et b) à 1200°C en fonction de la proportion de solution solide contenue.

Le tracé des constantes d'oxydation paraboliques obtenues à 1100 et 1200°C en fonction de la concentration initiale en Al montre bien le lien entre cette teneur et la vitesse d'oxydation des alliages (Figure IV-7). L'aluminium, ajouté à la composition initiale de l'alliage MASC, se répartit principalement dans la solution solide et, en se substituant au silicium dans γ -(NbTi)₅Si₃, augmente la proportion en siliciures. Ce dernier effet doit toutefois être limité puisque 4%at. seulement de silicium est substitué par Al. Ainsi, les quelques 10%at. Al présents en solution solide dans l'alliage 8Al expliqueraient principalement la résistance à l'oxydation élevée observée pour cette nuance. Le paramètre cristallin de la solution solide de niobium de l'alliage 8Al est réduit et on peut supposer que la taille des sites interstitiels rend plus difficile la diffusion de l'oxygène. Cette tendance a également été observée par d'autres auteurs [13,14,15] dont Menon [11] qui rapporte que la substitution de 7%at. de niobium par l'aluminium s'accompagne d'une réduction des vitesses d'oxydation en comparaison au niobium pur. Cette baisse est attribuée par l'auteur à la nature de l'oxyde formé, l'aluminium étant retrouvé en forte proportion en solution solide dans Nb₂O₅. La substitution du Nb (+V) par l'aluminium de valence inférieure (+III) modifie les équilibres de défauts au sein de

l'oxyde Nb₂O₅ et améliore sa plasticité et par conséquent sa résistance aux contraintes mécaniques générées lors de la croissance des oxydes. L'oxyde Nb₂O₅ ne se formant pas sur les alliages testés, le rôle de l'aluminium doit être différent. Ce dernier n'a pas été mis en évidence lors de la caractérisation des couches d'oxydes au cours de ce travail.

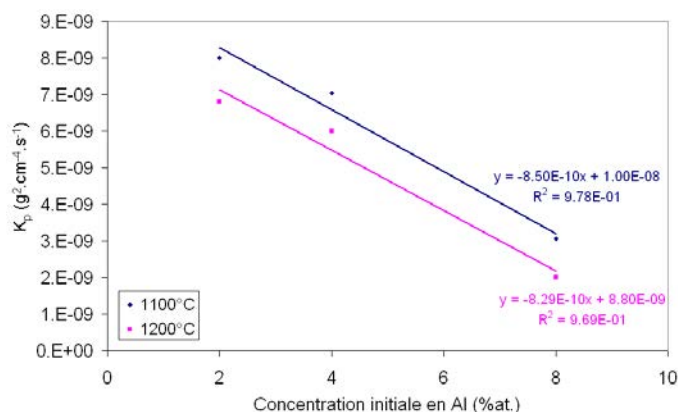


Figure IV-7 : Relation entre la concentration initiale en Al et les constantes d'oxydation paraboliques déterminées à 1100°C et 1200°C.

L'accroissement de la teneur en silicium dans les alliages permet d'augmenter significativement la fraction volumique de siliciures contenue dans l'alliage composite. Les cinétiques d'oxydation diminuent à mesure que la fraction volumique de siliciures augmente mais cet effet est également couplé à la modification de la composition de la solution solide. La Figure IV-8 représente l'évolution des constantes d'oxydation paraboliques en fonction de la concentration initiale en silicium et montre que ces deux paramètres sont liés. L'augmentation de la proportion de siliciures s'accompagne de l'augmentation de la teneur en chrome et de l'aluminium dans la solution solide, rendant la diffusion de l'oxygène plus difficile (distance de pénétration plus faible). Dans ce cas, l'augmentation de la teneur en chrome peut favoriser la formation d'un oxyde plus protecteur NbCrO₄ à l'aplomb de la solution solide. Cet oxyde a été identifié au cours de ce travail par spectroscopie Raman.

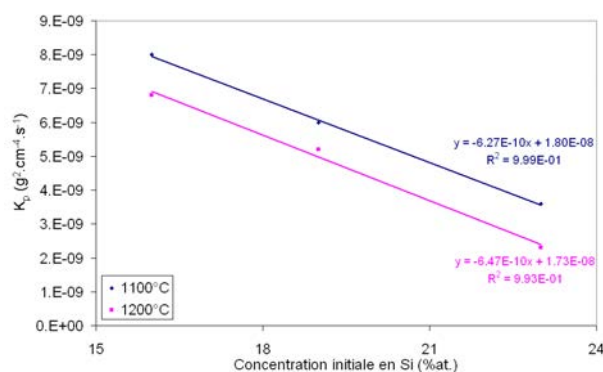


Figure IV-8 : Relation entre la concentration initiale en Si et les constantes d'oxydation paraboliques déterminées à 1100°C et 1200°C.

Les travaux rapportés par Svedberg [16] concernant l'oxydation de nombreux composés binaires et ternaires à base de niobium ont montré que les plus résistants étaient caractérisés par la formation d'oxydes de structure rutile. Le caractère bénéfique du chrome sur la résistance des alliages composites de niobium a été confirmé au travers de plusieurs études [15,17,18].

Une concentration minimale en chrome est néanmoins nécessaire pour l'établissement d'une couche d'oxyde NbCrO₄ protectrice et continue [19]. Globalement, pour les nuances étudiées au cours de ce travail, la concentration en chrome est insuffisante pour qu'une couche de NbCrO₄ continue puisse s'établir.

La résistance à l'oxydation des alliages composites à haute température semble étroitement liée aux modifications de la teneur en titane. La réduction de la teneur de ce dernier fait drastiquement croître les cinétiques d'oxydation enregistrées. Les analyses quantitatives présentées au chapitre III ont montré que, curieusement, la diminution de la teneur en Ti dans l'alliage a pour effet une diminution de la fraction volumique de solution solide.

Bien que ce résultat ne puisse être expliqué au regard des diagrammes de phases disponibles, il n'en reste pas moins que la baisse de la teneur globale en titane dans la solution solide se traduit par l'augmentation de l'épaisseur de la zone d'oxydation interne. De plus l'oxydation de la phase (Nb,Ti)_{ss} pauvre en titane conduit à la formation préférentielle d'oxyde Nb₂O₅ plutôt que TiNb₂O₇. L'augmentation des cinétiques d'oxydation lorsque la teneur en titane baisse semble donc liée à la fois à une diffusivité plus élevée de l'oxygène au travers de la solution solide et à la nature des oxydes développés. Comme l'aluminium, le titane réduirait la taille des sites interstitiels du niobium, d'autres auteurs ayant montré l'influence bénéfique d'ajouts de titane sur la résistance à l'oxydation du niobium pur [4,5,20] et des alliages composites [12,21]. L'ajout de 25%at. de titane au niobium peut réduire la diffusivité de l'oxygène dans le niobium d'un facteur 20 [22].

Une autre interprétation est proposée par Perkins *et al.* [23] pour expliquer la diminution de la diffusion dans la solution solide. Ces auteurs ont montré, sur la base d'un alliage Nb-Zr, comment l'ajout d'éléments plus oxydables que Nb peut modifier la diffusivité de l'oxygène au travers de la solution solide de niobium. Si la déformation de la maille cristalline est mentionnée, ces auteurs attribuent le rôle de pièges (getter) ou d'ancres à ces éléments réactifs, conduisant à un ralentissement global de la diffusion de l'oxygène au travers de la solution solide de niobium.

Bien qu'il ait été rapporté que les phases siliciures restent spectatrices lors de l'oxydation des alliages composites, l'observation fine des faciès d'oxydation a montré que ces phases s'oxydent également et qu'aucun oxyde protecteur ne peut se former dans ces conditions. La forte activité de l'oxygène dans (Nb,Ti)_{ss} assure en effet l'oxydation des éléments constitutifs des siliciures.

La présence de siliciures en grande quantité dans 19Si et 23Si contribue à un ralentissement global de la diffusion de l'oxygène dans l'alliage et ces derniers participent donc directement ou indirectement à l'amélioration des propriétés en oxydation.

A l'image des éléments réactifs dissous dans (Nb,Ti)_{ss} qui peuvent agir comme des pièges à oxygène à l'échelle atomique, les siliciures jouent un rôle similaire à l'échelle macroscopique.

On notera que le halo d'oxyde formé autour des siliciures s'avère plus développé pour les nuances où l'aluminium est présent en forte concentration. La substitution partielle du silicium par un élément plus oxydable, en l'occurrence l'aluminium, contribue à diminuer la résistance à l'oxydation des siliciures à haute température. Des observations similaires rapportées par Bewlay *et al.* [21] confirment que les ajouts d'aluminium améliorent la résistance à l'oxydation de (Nb,Ti)_{ss} mais peuvent être néfastes à celle des siliciures.

Pour résumer, l'oxydation du niobium pur met en jeu des processus complexes pouvant se dérouler simultanément. Des étapes telles que l'adsorption de l'oxygène, la dissolution et la diffusion de l'oxygène sont dépendantes de la gamme de températures d'exposition ainsi que de la pression d'oxygène.

Le processus d'oxydation des alliages composites dérive des étapes caractéristiques de l'oxydation du niobium, à ceci près que ; i) la solution solide contient beaucoup d'autres éléments réactifs, ii) l'alliage composite présente de nombreux courts-circuits de diffusion (interfaces Nb/Nb₅Si₃, fissures dans les siliciures) et iii) les siliciures freinent globalement l'oxydation de ces alliages. Cette caractéristique diffère notablement des conclusions des travaux de Zamoum [1] où le rôle des siliciures sur le mécanisme d'oxydation était peu mis en avant.

Il n'est donc pas si simple d'établir avec certitude les mécanismes d'oxydation mis en jeu dans ces systèmes aussi complexes où les proportions de phases et leur composition chimique jouent des rôles clés à différentes étapes élémentaires.

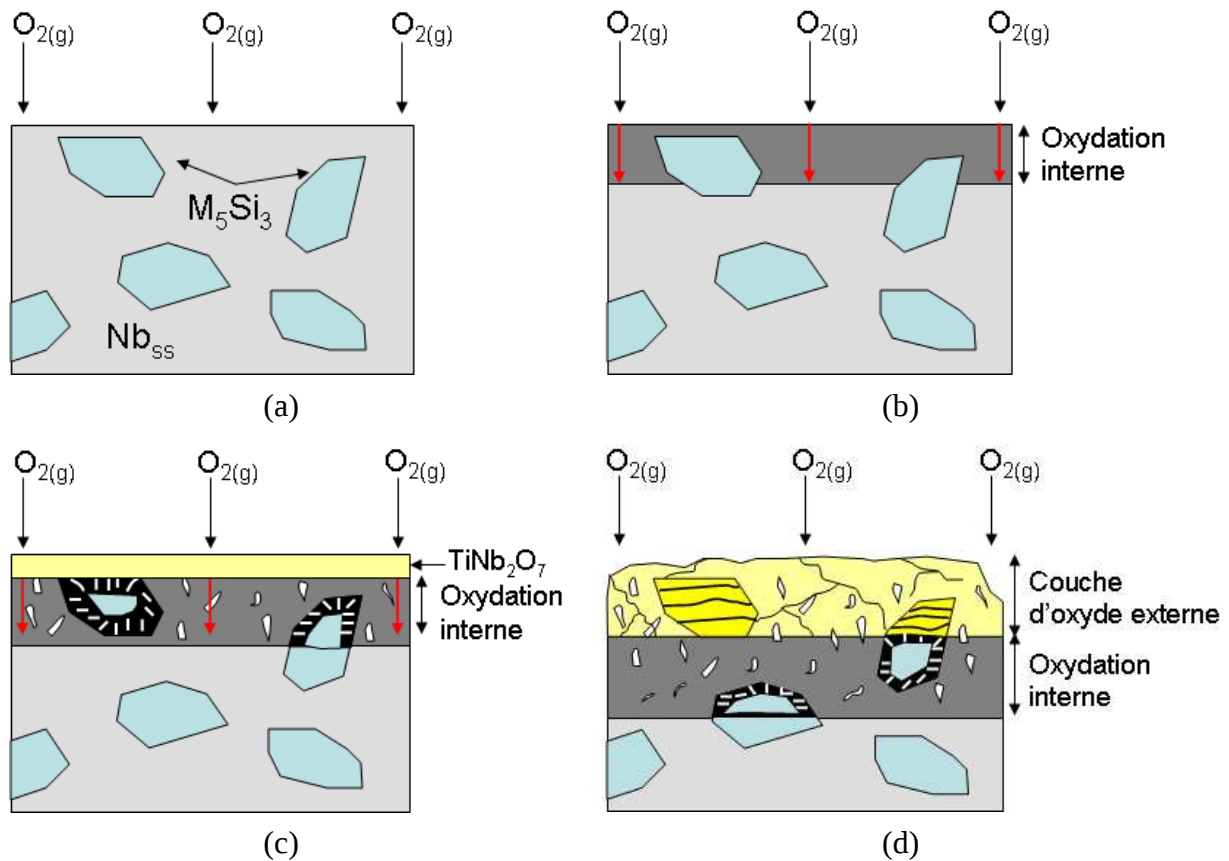
- L'oxydation débute par l'adsorption de l'oxygène au niveau de la solution solide de niobium. Ce dernier s'y dissout et y diffuse plus ou moins rapidement selon la composition de la solution solide.
- En fonction de l'activité locale en oxygène dans la solution solide, différents oxydes précipitent selon la séquence :

$$\Delta G_{HfO_2} < \Delta G_{Al_2O_3} < \Delta G_{TiO_2} < \Delta G_{SiO_2} < \Delta G_{NbO} < \Delta G_{Cr_2O_3} < \Delta G_{NbO_2} < \Delta G_{Nb_2O_5}.$$

- La diffusion en volume est associée à la diffusion de l'oxygène aux interfaces (Nb,Ti)_{ss}/M₅Si₃, ces interfaces agissant comme des courts-circuits et favorisant une contamination des échantillons en profondeur.
- A proximité de la surface, les teneurs en oxygène dans (Nb,Ti)_{ss} sont telles que les siliciures s'oxydent. Une fois les siliciures oxydés, l'activité en oxygène est suffisante pour que les oxydes superficiels de type TiNb₂O₇ se développent.
- Ces oxydes non protecteurs ne gênent que peu l'accessibilité de l'oxygène à l'interface réactionnelle. La microstructure initiale y est parfaitement retranscrite, les produits d'oxydation des deux phases (Nb,Ti)_{ss} et M₅Si₃ ne s'y mélangeant pas.
- La cinétique d'oxydation globale est donc régie par l'étape la plus lente qui reste la diffusion de l'oxygène dans les oxydes et dans le substrat.

Une ébauche de mécanisme d'oxydation des alliages composites base niobium est proposée au travers de la Figure IV-9 ci-dessous. Les différentes étapes qui y sont représentées sont récapitulées ci-dessous :

- (a) Etat initial de l'alliage.
- (b) Dissolution de l'oxygène dans la solution solide de niobium puis saturation. Le titane et surtout l'hafnium s'oxydent préférentiellement. Des grains de HfO₂ (blancs sur la Figure IV-9) précipitent.
- (c) Oxydation des siliciures en interne jusqu'à leur consommation totale.
- (d) Après oxydation des phases siliciures, le niobium présent dans la solution solide saturée en oxygène peut s'oxyder à son degré d'oxydation maximal. Il se combine avec TiO₂ déjà formé pour constituer la couche d'oxyde superficielle TiNb₂O₇. Cette dernière étape induit alors le mouvement de l'interface substrat-oxyde.



IV.2. Comportement en oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃ substitués à l'étain

Dans cette partie, le comportement en oxydation de différentes nuances d'alliages composites de niobium substitués à l'étain a été étudié. Seuls les résultats concernant les alliages traités thermiquement seront exposés. On rappelle que dans ces alliages le niobium a été substitué par l'étain pour des concentrations comprises entre 2 et 8%at.

Les ajouts d'étain ont été envisagés pour limiter le phénomène de peste dont font l'objet ces alliages composites aux moyennes températures. Nous présenterons donc le comportement en oxydation de ces alliages substitués à l'étain à 815°C, température où le phénomène de peste est le plus virulent. Les propriétés en oxydation aux températures de service (1100 et 1200°C) seront exposées dans un second temps.

IV.2.1. Effet de l'étain sur le comportement en oxydation de Nb-25Ti à 815°C

L'étude des propriétés en oxydation des alliages simplifiés (Nb-25Ti-XSn) (Tableau III-4) est tout d'abord rapportée pour comprendre le rôle de l'étain sur la réactivité de la solution solide à 815°C.

IV.2.1.1. Données cinétiques à 815°C

Les nuances (Nb,Ti)_{ss} à (Nb,Ti)_{ss}-8Sn ont subi un traitement d'oxydation isotherme de 24 h à 815°C. Les courbes thermogravimétriques obtenues sont données Figure IV-10. Les cinétiques d'oxydation sont comparées à la nuance sans étain Nb-25Ti.

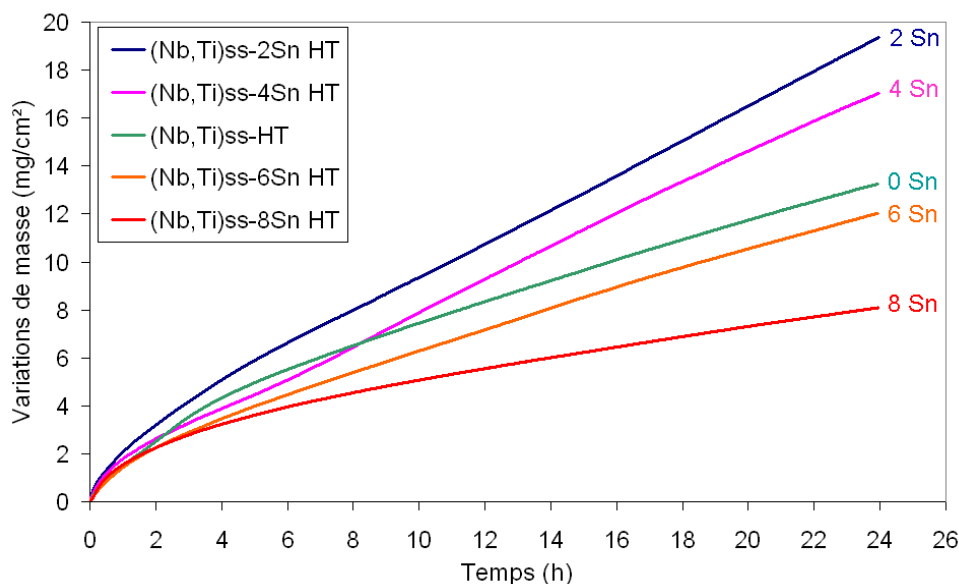


Figure IV-10 : Courbes thermogravimétriques enregistrées pour les nuances Nb-25Ti-XSn lors d'une exposition isotherme de 24 h à 815°C.

Les prises de masse enregistrées pour chacun des alliages restent inférieures à 20 mg/cm² après 24 heures d'exposition à 815°C. La nuance (Nb,Ti)_{ss} sans étain présente une variation de masse intermédiaire avec un gain de 13,3 mg/cm². L'ajout d'étain à la solution solide de niobium conduit à des prises de masses plus importantes pour les nuances contenant 2 et 4%at. d'étain, les gains de masses finaux étant respectivement de 19,4 et 17 mg.cm⁻² après 24h d'exposition à 815°C. Pour (Nb,Ti)_{ss}-6Sn HT, la morphologie de la courbe thermogravimétrique reste identique à celle des trois nuances à 0, 2 et 4% mais la prise de masse finale est cette fois inférieure à la nuance sans étain (12,1 vs 13,3 mg.cm⁻²). La nuance (Nb,Ti)_{ss}-8Sn, la plus riche en étain, présente la plus faible prise de masse à l'issue du traitement d'oxydation avec une valeur de 8,1 mg.cm⁻².

L'évolution de la masse en fonction du temps suit une loi du type paralinéaire pour les 4 premières nuances, associant une contribution parabolique aux temps courts et une contribution linéaire dominante pour les temps d'exposition longs. Les constantes d'oxydation paraboliques et linéaires déterminées à partir des courbes thermogravimétriques pour la solution solide sans étain sont respectivement de 1,5x10⁻⁹ g².cm⁻⁴.s⁻¹ et 3,3x10⁻⁸ g.cm⁻².s⁻¹. Les constantes paraboliques et linéaires ont tendance à diminuer entre les nuances 2 et 8%Sn. Par contre, la comparaison avec la solution solide sans étain est plus difficile.

Pour la nuance (Nb,Ti)_{ss}-8Sn, l'utilisation d'une loi parabolique suffit pour rendre compte de l'évolution de la masse en fonction du temps sur les 24h de traitement.

Tableau IV-3 : Constantes d'oxydation déterminées pour l'oxydation isotherme des nuances Nb-25Ti-XSn à 815°C.

	(Nb,Ti) _{ss}	(Nb,Ti) _{ss} - 2SnHT	(Nb,Ti) _{ss} - 4SnHT	(Nb,Ti) _{ss} - 6SnHT	(Nb,Ti) _{ss} - 8SnHT
k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	1,5x10 ⁻⁹	2,5x10 ⁻⁹ t < 4h15	1,9x10 ⁻⁹ t < 5h	1,15x10 ⁻⁹ t < 4h30	7,69x10 ⁻¹⁰
k _l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	3,3x10 ⁻⁸	2x10 ⁻⁷ t > 4h15	1,8x10 ⁻⁷ t > 5h	1,1x10 ⁻⁷ t > 4h30	-

Quelques essais ont été menés en conditions cycliques à 815°C sur une durée de 52 h. Les résultats obtenus sont présentés Figure IV-11. Les pesées entre les cycles sont manuelles.

Toutes les nuances présentent des prises de masse voisines de 5 mg.cm⁻² après 5h d'exposition. Pour les deux compositions les plus riches en étain (Nb,Ti)_{ss}-6 et 8Sn HT, les prises de masse stagnent à environ 5,5 mg.cm⁻² jusqu'à 20 heures à 815°C. Au-delà de cette limite, toutes les nuances connaissent des pertes de masse plus ou moins marquées à l'exception de la nuance la plus riche en étain qui, après avoir perdu une quinzaine de milligrammes entre le 20^{ème} et le 25^{ème} cycle, présente peu de desquamations pendant la deuxième période de l'essai.

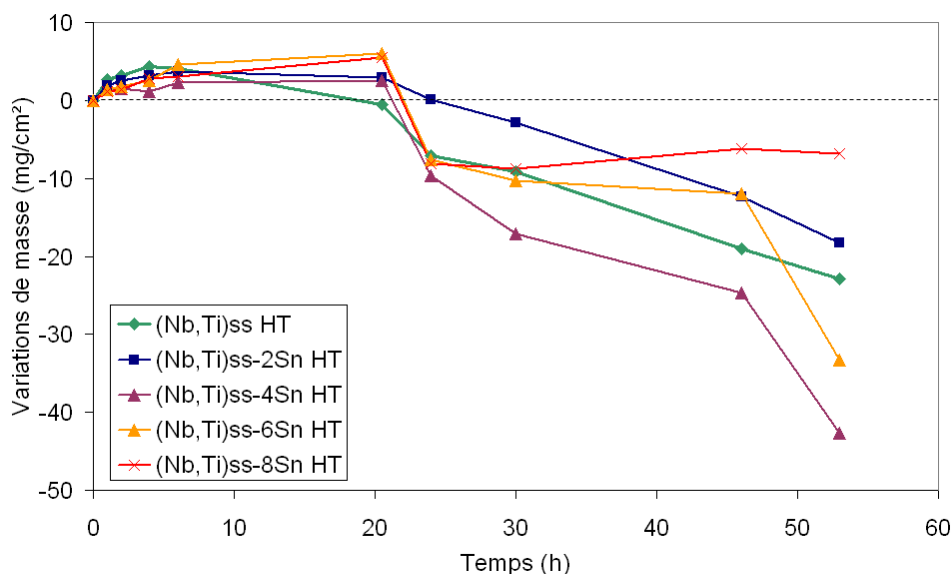


Figure IV-11 : Variations de masse enregistrées en conditions cycliques pour l'oxydation des nuances Nb-25Ti-XSn à 815°C.

IV.2.1.2. Observations microstructurales des échantillons Nb-25Ti-XSn après 50 h d'oxydation cyclique à 815°C

Comme l'ont révélé les variations de masse enregistrées en conditions cycliques, les couches d'oxydes formées à la surface des échantillons lors d'une exposition à 815°C sont très fragiles (Figure IV-12).



(Nb,Ti)_{ss} HT (Nb,Ti)_{ss}-2Sn HT (Nb,Ti)_{ss}-4Sn HT (Nb,Ti)_{ss}-6Sn HT (Nb,Ti)_{ss}-8Sn HT

Figure IV-12 : Observation des échantillons après un traitement d'oxydation de 50h à 815°C, dans ce cas ils ont été sortis régulièrement du four pour être pesés.

A l'issue du traitement d'oxydation, les couches d'oxydes pour chacune des nuances sont collectées, puis broyées pour être caractérisées par diffraction des rayons X.

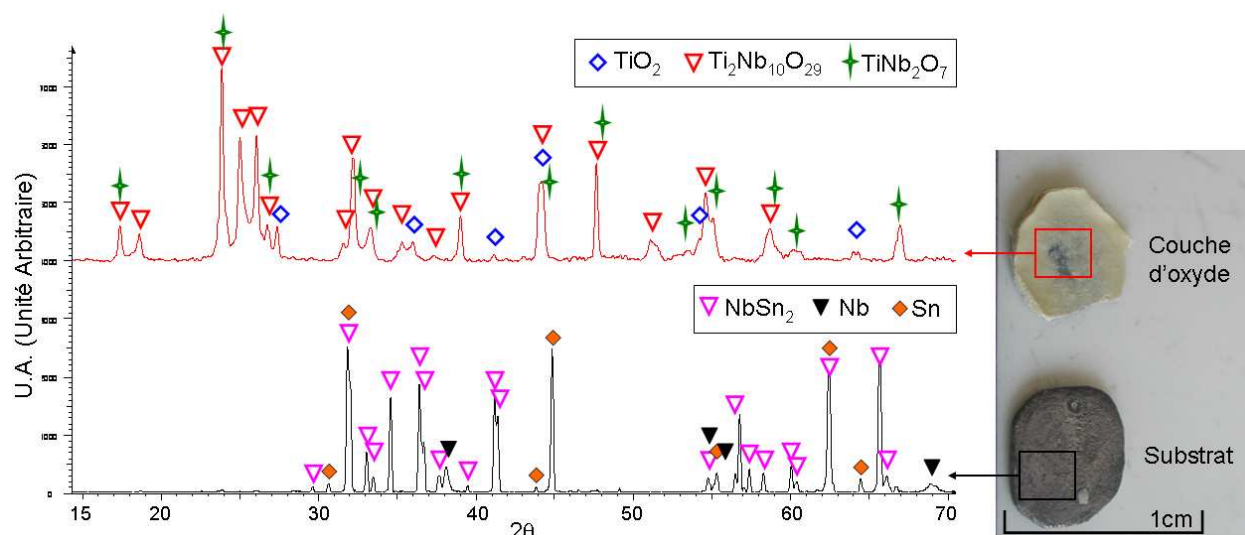


Figure IV-13 : Diffractogrammes obtenus sur les produits d'oxydation collectés sur un alliage Nb-25Ti-8Sn après un traitement de 50h à 815°C, ainsi que sur le substrat où la couche d'oxyde a été retirée.

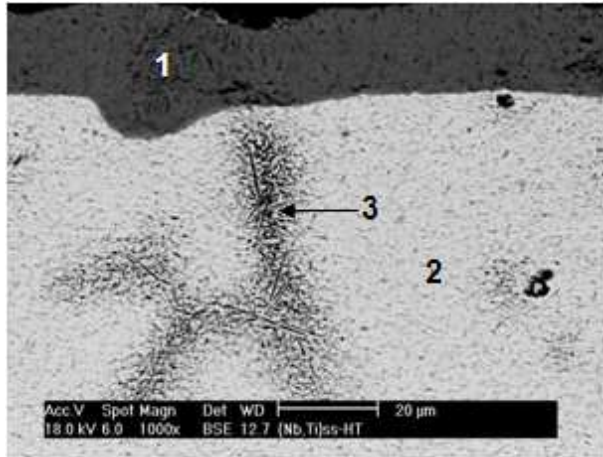
Pour la nuance (Nb,Ti)_{ss}-HT les produits d'oxydation identifiés sont TiO₂ de structure rutile et l'oxyde mixte TiNb₂O₇ (Figure IV-13). Pour les nuances contenant de l'étain, les analyses par diffraction des rayons X ont révélé la présence des deux oxydes cités plus haut, auxquels vient s'ajouter un troisième oxyde de stœchiométrie Ti₂Nb₁₀O₂₉ dont la composition est très proche de TiNb₂O₇ et qui semble être un intermédiaire réactionnel comme mentionné plus haut.

Après avoir enlevé les oxydes de surface, le substrat a été de nouveau caractérisé par diffraction des rayons X. Ces derniers révèlent, outre la solution solide de niobium qui reste visible, la présence de NbSn₂ en surface ainsi que d'étain métallique. Cette dernière observation est plutôt surprenante dans le sens où les observations métallographiques présentées ci-après ne mettent pas en évidence la fusion de la surface de l'échantillon (Figure IV-14).

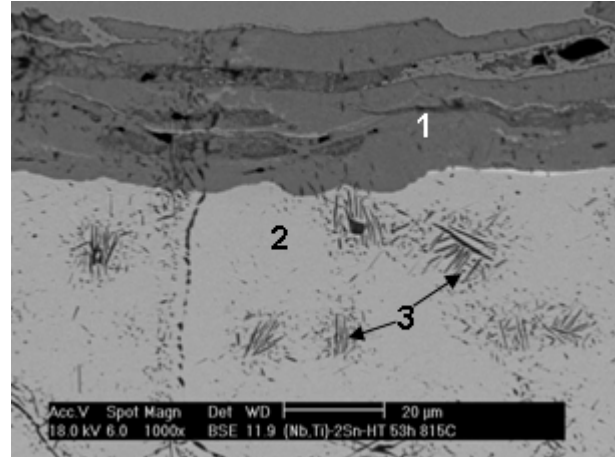
La Figure IV-14 présente les faciès d'oxydation observés pour les solutions solides Nb-25Ti enrichies en étain. Une fine couche d'oxyde est encore présente en surface des échantillons, les analyses microsonde ont confirmé la présence d'un oxyde mixte de composition proche de TiNb₂O₇ (noté 1 sur la Figure IV-14). Cette couche d'oxyde surplombe une zone d'oxydation interne (2), où de nombreux oxydes de titane sont observés sous forme d'aiguilles (3). L'enthalpie libre de formation de TiO₂ étant bien inférieure à celle des oxydes de niobium (NbO, NbO₂ ou Nb₂O₅), leur précipitation est possible au sein de (Nb,Ti)_{ss}. Ces oxydes de titane révèlent les joints de grains tout proches. L'oxydation se propage profondément dans l'échantillon par l'intermédiaire de ces joints de grains.

L'oxydation de la nuance (Nb,Ti)_{ss}-4Sn HT mène à la formation d'une sous-couche riche en étain à l'interface oxyde/oxydation interne notée 4 dans les Figure IV-14-c, d et e. La nuance contenant initialement 4%at. d'étain forme un fin liseré continu dont l'épaisseur ne dépasse pas 1 à 2 μm. L'épaisseur de cette couche augmente avec la teneur initiale en étain. Cette

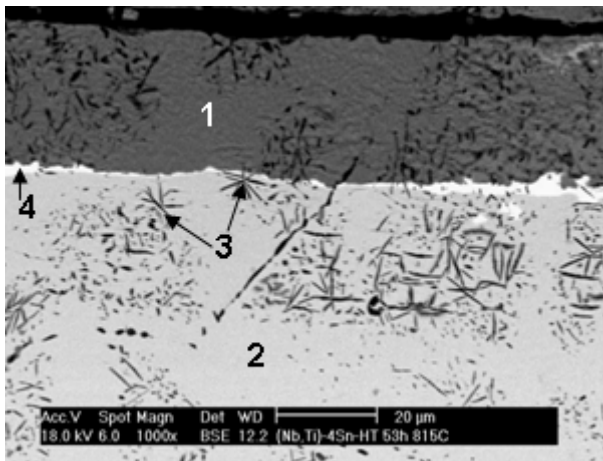
phase présente des concentrations en étain élevées (62-73 %at.) et une faible teneur en Ti. En accord avec le diffractogramme présenté à la Figure IV-13, de telles concentrations en étain laissent penser à la formation de phase NbSn₂ à l'interface oxyde/substrat. L'échantillon à 8%Sn semble beaucoup moins affecté par l'oxydation à cœur et la microstructure initiale est observée.



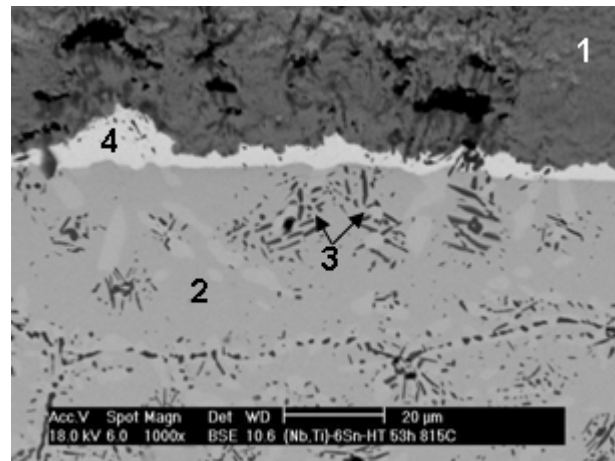
(a) - (Nb,Ti)_{ss}-HT



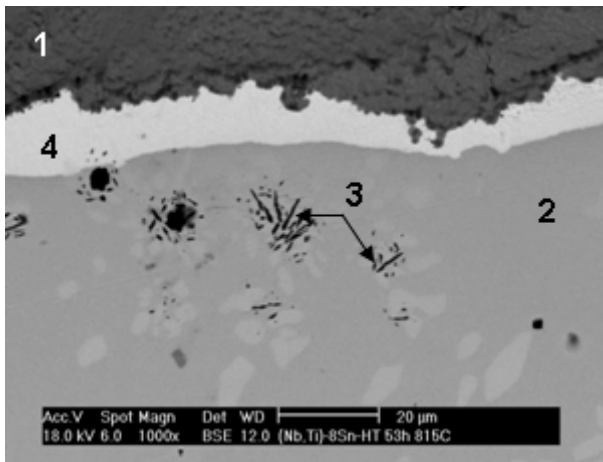
(b) - (Nb,Ti)_{ss}-2Sn-HT



(c) - (Nb,Ti)_{ss}-4Sn-HT



(d) - (Nb,Ti)_{ss}-6Sn-HT



(e) - (Nb,Ti)_{ss}-8Sn-HT

Figure IV-14 : Faciès d'oxydation observés pour les échantillons Nb-25Ti-XSn après oxydation cyclique de 50h à 815°C. a) (Nb,Ti)_{ss} HT ; b) (Nb,Ti)_{ss}-2Sn HT ; c) (Nb,Ti)_{ss}-4Sn HT ; d) (Nb,Ti)_{ss}-6Sn HT ; e) (Nb,Ti)_{ss}-8Sn HT.

Les analyses microsonde ont révélé des concentrations en oxygène élevées dans la solution solide de niobium, comprises entre 32,5 et 13,8%at. allant de la nuance (Nb,Ti)_{ss} à la nuance (Nb,Ti)_{ss}-8Sn HT. Ces valeurs semblent très élevées au regard du diagramme binaire Nb-O [24], où la solubilité de l'oxygène n'excède pas 9%at. à 1915°C. Le dosage de l'oxygène dans le niobium par cette technique reste problématique et cette difficulté semble principalement liée à de mauvais facteurs de correction de matrice. La pénétration de l'oxygène a été évaluée par microdureté Vickers (charge 100 g, temps d'application 5 s). Les résultats sont présentés Figure IV-15. Les résultats des essais sur l'échantillon contenant 8%Sn ne sont pas présentés du fait de la forte proportion de la phase A15-Nb₃Sn dans cet échantillon qui ne permet pas la mesure rigoureuse de la dureté de la solution solide.

Ces mesures révèlent plusieurs résultats importants :

- L'étain augmente significativement la dureté de la solution solide et ce dès que 2%Sn sont ajoutés (180 Hv pour Nb pur, 270 Hv pour Nb-25Ti, 340 Hv pour Nb-25Ti-2Sn). A saturation la valeur de la dureté atteint 375 Hv.
- Plus la teneur en étain dans la solution solide est élevée et plus la profondeur affectée par la pénétration de l'oxygène est faible.
- La pénétration de l'oxygène dans la solution solide se traduit par une nette augmentation de la dureté, elle atteint 800 Hv sous la surface de l'alliage Nb-25Ti.
- La présence d'étain dans la solution solide augmente encore davantage la dureté de la surface.
- Dans le cas de la nuance Nb-25Ti-8Sn, la dureté de la sous-couche enrichie en Sn (NbSn₂) a été évaluée à environ 550 Hv.

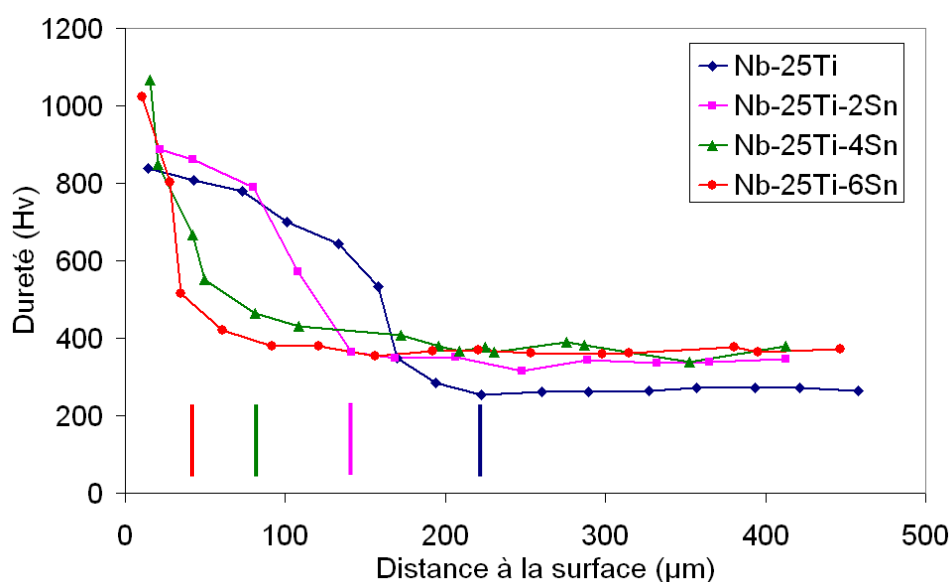


Figure IV-15 : Filiation (Hv100) à travers la zone d'oxydation interne formée sous la surface des alliages Nb-25Ti-XSn après 50 h d'oxydation à 815°C.

IV.2.2. Oxydation des alliages Nb-Nb₅Si₃ substitués à l'étain

IV.2.2.1. Données cinétiques à 815°C

Les oxydations isothermes à 815°C ont été réalisées en thermobalance (Figure IV-16) et les cinétiques d'oxydation pour chacune des nuances ont été établies et comparées à l'alliage MASC (Tableau IV-4).

Pour l'ensemble des échantillons, les variations de masse sont comprises entre 11,8 mg.cm⁻² pour la nuance MASC présentant la résistance la plus médiocre et 3,5 mg.cm⁻² pour la nuance la meilleure (MASC-8%Sn). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées précédemment par Geng *et al.* [25]. Par contre, les courbes thermogravimétriques évoluent de manière continue et non par paliers comme l'ont présenté ces auteurs.

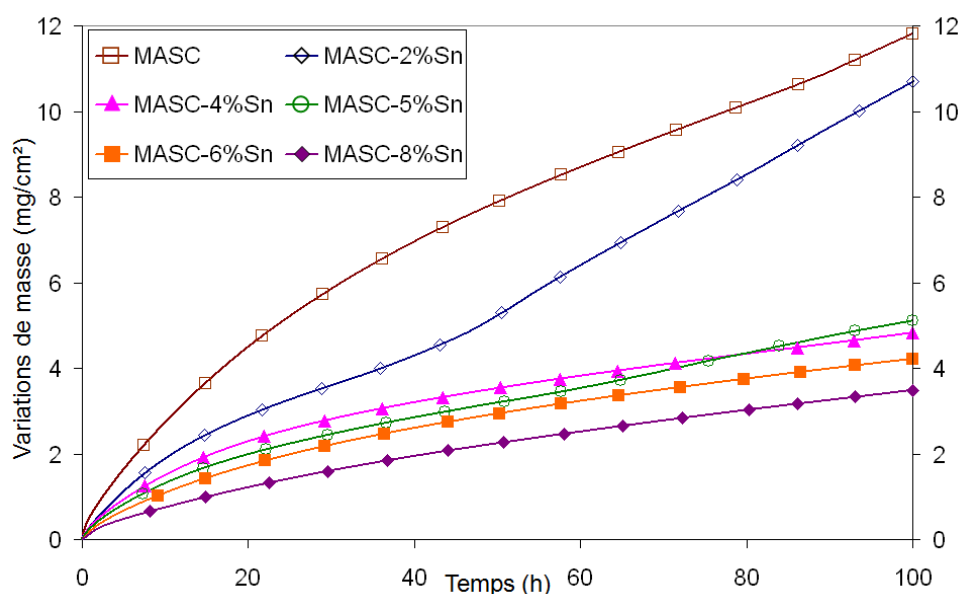


Figure IV-16 : Courbes thermogravimétriques enregistrées lors de l'oxydation isotherme à 815°C d'alliages composites de niobium substitués à l'étain traités thermiquement (HT).

Dans le cas des nuances MASC, MASC-2 et 5%Sn, un régime d'oxydation contrôlé par la diffusion est mis en évidence respectivement pour les 90, 45 et 60 premières heures d'exposition (Tableau IV-4). Ces trois nuances voient ensuite leur masse évoluer linéairement en fonction du temps jusqu'à la fin du traitement. La masse de ces échantillons augmente suivant une loi du type $(\Delta m/S) = (k_l \cdot t)$ et les constantes d'oxydation linéaires sont répertoriées avec les constantes d'oxydation paraboliques dans le Tableau IV-4. Ce type de comportement est caractéristique d'un comportement de type « breakaway » où l'oxyde n'est pas capable de cicatriser ; le caractère protecteur de l'oxyde est perdu et s'ensuit une oxydation linéaire du substrat. Ce type de comportement est typique de l'oxydation du niobium et des solutions solides de niobium [26].

Pour les nuances MASC-4, 6 et 8%Sn, les variations de masse évoluent selon un régime d'oxydation parabolique sur les 100 premières heures d'exposition. Les prises de masse

suivent une loi parabolique du type $(\Delta m/S) = (k_p.t)^{1/2}$. La constante k_p diminue à mesure que la teneur en étain augmente. Elle est moins d'un ordre de grandeur inférieure pour l'alliage à 8%Sn comparativement à l'alliage MASC.

Tableau IV-4 : Constantes d'oxydation déterminées pour l'oxydation d'alliages composites substitués à l'étain exposés en condition isotherme 100h à 815°C.

T = 815°C	MASC	MASC-%2Sn	MASC-%4Sn	MASC-%5Sn	MASC-%6Sn	MASC-%8Sn
k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	4,65x10 ⁻¹⁰	1,5x10 ⁻¹⁰	7x10 ⁻¹¹	6,56x10 ⁻¹¹	5,1x10 ⁻¹¹	4,4x10 ⁻¹¹
k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	(t>95h) 2,5x10 ⁻⁸	(t>45h) 3x10 ⁻⁸		(t>60h) 1,1x10 ⁻⁸		

La température de 815°C a été choisie pour ces essais car elle correspond à celle où le phénomène de peste est le plus sévère pour ces alliages base niobium. Afin d'amplifier la sévérité de l'essai, les alliages composites de niobium contenant de l'étain ont été soumis à des cycles d'oxydation : 1 h à 815°C puis 10 min à la température ambiante. La Figure IV-17 compare les résultats obtenus à l'alliage MASC de référence.

Le constat est sans équivoque : l'étain, à partir de 4%at. dans l'alliage, permet d'éviter l'apparition du phénomène de peste sur les 200 cycles de l'essai. Alors que la nuance MASC voit sa masse chuter brutalement après 25 cycles, les nuances les plus riches en étain (MASC-4,5 et 8%Sn) ne subissent pas de perte de masse au cours de l'essai. Les prises de masse sont continues et linéaires et leur amplitude reste faible (entre 5,2 et 2,8 mg.cm⁻² pour les nuances MASC-5 et 8%Sn).

L'ajout d'étain tend à améliorer l'adhérence des couches d'oxydes à la surface du substrat et permet d'éviter l'écaillage des oxydes lors de l'oxydation à 815°C. Des teneurs en étain élevées conduisent à une réduction des cinétiques d'oxydation en conditions cycliques.

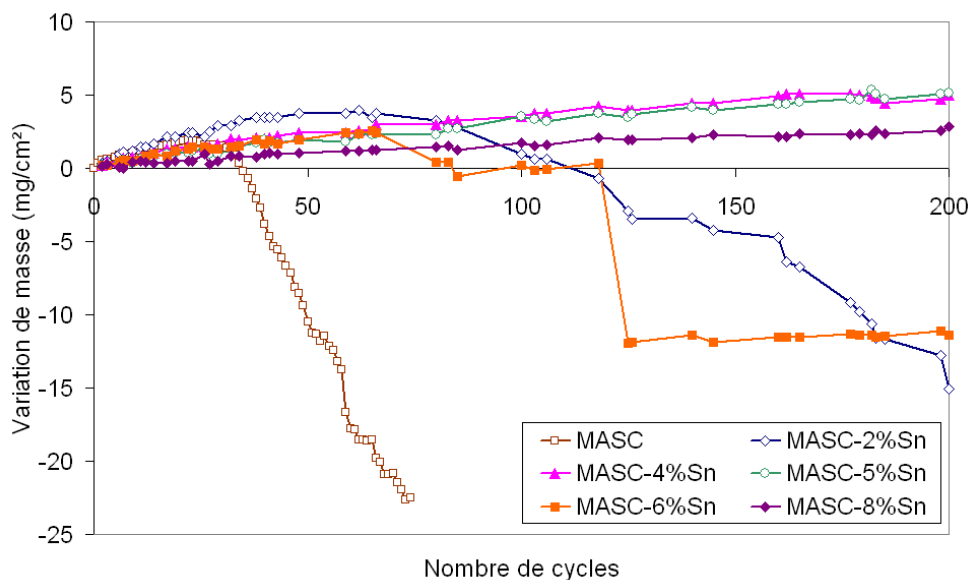
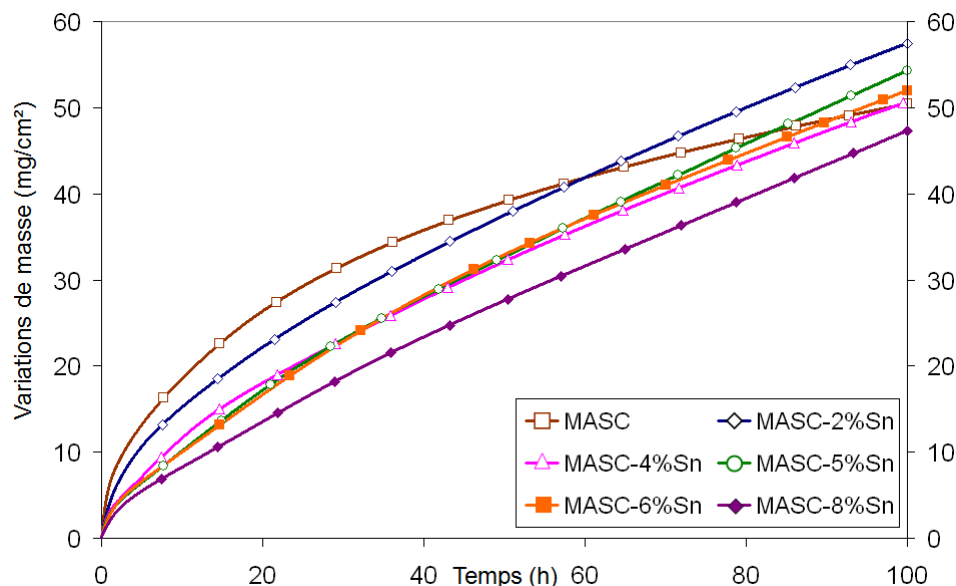


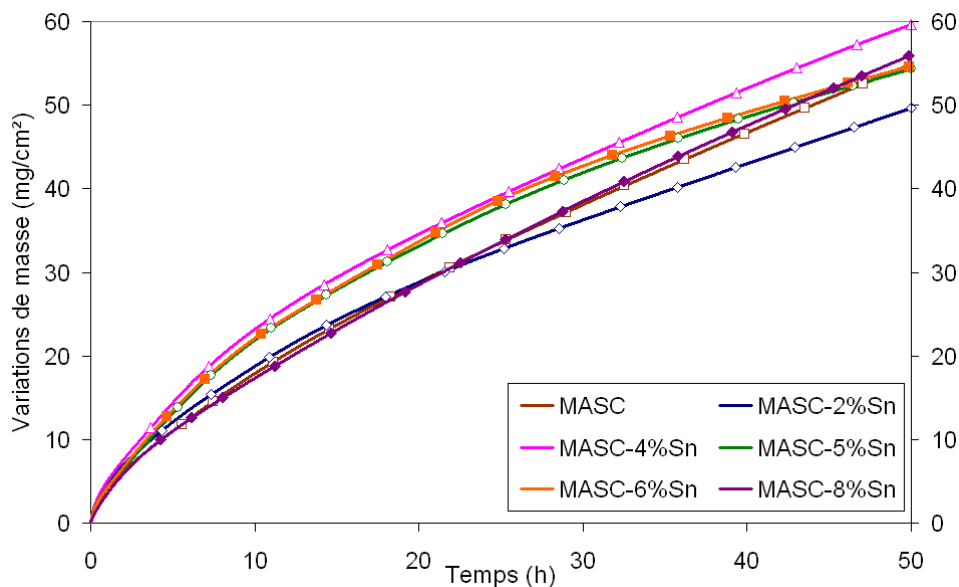
Figure IV-17 : Courbes d'oxydation cyclique des alliages composites de niobium.
 Les cycles correspondent à 1 h d'exposition à 815°C et 10 min à température ambiante.
 Les données relevées pour la nuance MASC sont issues de [1].

IV.2.2.2. Données cinétiques à haute température

Les alliages substitués à l'étain ont été oxydés à 1100°C et 1200°C dans le but de vérifier si le caractère bénéfique des ajouts étain est conservé jusqu'au domaine des températures de service. Les échantillons ont été oxydés sur des durées de 100 heures à 1100°C et de 50 heures à 1200°C. Les résultats des essais thermogravimétriques sont regroupés Figure IV-18.



(a) - 100h 1100°C



(b) - 50h 1200°C

Figure IV-18 : Courbes thermogravimétriques enregistrées pour l'oxydation isotherme des alliages composites de niobium substitués à l'étain, (a) 100 h 1100°C et (b) 50 h 1200°C.

A l'opposé des résultats obtenus à 815°C ou à 1100°C sur les échantillons sans Sn issus des familles Al, Si et Ti, toutes les courbes thermogravimétriques ont dû être traitées à l'aide du modèle paralinéaire. Les valeurs de k_p et k_l sont rassemblées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Constantes d'oxydation paraboliques (k_p) et linéaires (k_l) déterminées à partir des courbes thermogravimétriques enregistrées à 1100 et 1200°C d'après le modèle paralinéaire.

T = 1100°C	MASC	MASC-2%Sn	MASC-4%Sn	MASC-5%Sn	MASC-6%Sn	MASC-8%Sn
k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	1.1x10 ⁻⁸	4.7x10 ⁻⁹	3x10 ⁻⁹	2.5x10 ⁻⁹	2.5x10 ⁻⁹	1x10 ⁻⁹
k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	-3.5x10 ⁻⁸	4.5x10 ⁻⁸	5x10 ⁻⁸	6.5x10 ⁻⁸	6x10 ⁻⁸	8x10 ⁻⁸
T = 1200°C	MASC	MASC-2%Sn	MASC-4%Sn	MASC-5%Sn	MASC-6%Sn	MASC-8%Sn
k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	7x10 ⁻⁹	7.5x10 ⁻⁹	1x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻⁸	(t<30h) 8x10 ⁻⁹	4x10 ⁻⁹
k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	1,2x10 ⁻⁷	7x10 ⁻⁸	9,4x10 ⁻⁸	4,5x10 ⁻⁸	(t<30h) 1.3x10 ⁻⁷ (t>30h) 1.6x10 ⁻⁷	1.6x10 ⁻⁷

A haute température, les cinétiques d'oxydation sont nettement plus importantes qu'à 815°C. Les prises de masse atteignent 50 mg/cm² en moyenne après 100 h à 1100°C quel que soit l'alliage. A 1200°C, cette valeur est atteinte après seulement 50 h. L'augmentation de la teneur en Sn dans les échantillons ne conduit cette fois qu'à une très légère diminution des prises de masse finales à 1100°C. Aucun effet bénéfique n'est relevé à 1200°C. L'ajout d'étain modifie essentiellement les valeurs des constantes paraboliques k_p que ce soit à 1100 ou à 1200°C. Par contre, l'évolution de la constante k_l avec la teneur en étain est beaucoup plus erratique et aucune tendance ne s'affirme.

IV.2.2.3. Nature des oxydes formés à la surface des échantillons oxydés

Après le traitement d'oxydation isotherme de 100 heures à 815°C, la couche d'oxyde développée sur l'alliage MASC est épaisse et d'aspect jaune foncé. La partie la plus externe tend à se séparer facilement du substrat. A l'opposé, sur les alliages contenant de l'étain, la fine couche d'oxyde formée à la surface du substrat reste bien adhérente. A 1100°C et plus, les couches d'oxydes desquament lors du retour à la température ambiante pour toutes les nuances traitées.

Les produits d'oxydation ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Quelle que soit la température d'exposition, l'oxyde principalement détecté est l'oxyde mixte de stœchiométrie TiNb₂O₇. D'autres produits d'oxydation ont été également identifiés (Nb₂O₅ et HfO₂) mais en faible quantité relative (Figure IV-19). On rappellera que les pics de diffraction attribués à TiO₂-rutil peuvent aussi correspondre à l'oxyde NbCrO₄, mais distinguable par spectroscopie Raman.

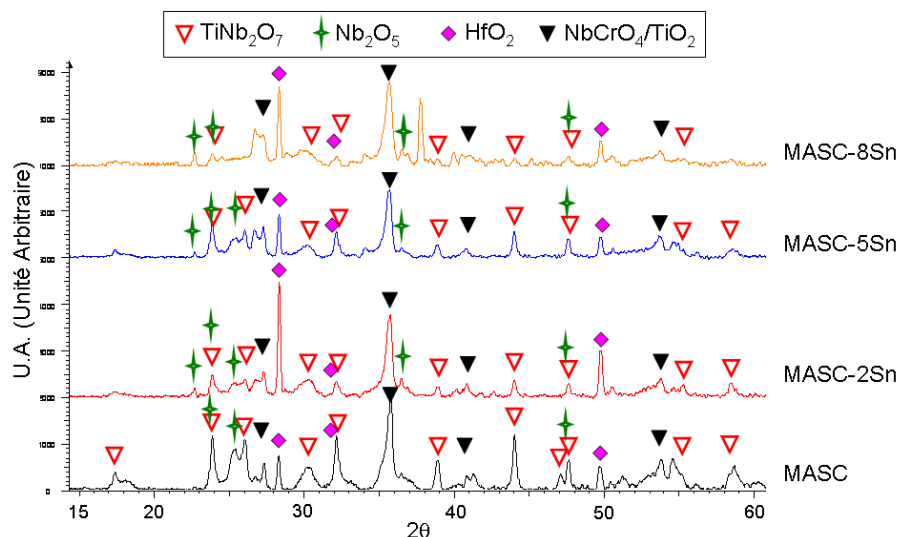
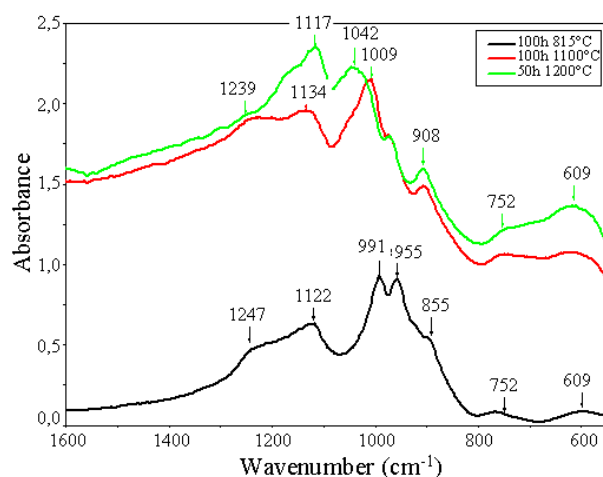


Figure IV-19 : Produits d'oxydation caractérisés par diffraction des rayons X pour des alliages MASC, MASC-2Sn, MASC-5Sn et MASC-8Sn oxydés 100 h à 815°C.

Les analyses réalisées par spectroscopie Raman mettent en effet clairement en évidence la présence des oxydes TiNb_2O_7 et NbCrO_4 à la surface des échantillons oxydés. Les oxydes issus de l'oxydation des siliciures et contenant Nb, Ti, Hf et des quantités importantes de silicium y sont présents mais ne diffractent pas.

De plus amples informations sur la nature des produits d'oxydation ont pu être obtenues grâce à une collaboration avec le Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen dans le cadre du projet européen HYSOP. La spectrométrie infrarouge a confirmé ces observations en mettant en évidence la formation de silicates (épaulements obtenus pour des fréquences comprises entre $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) [27,28,29] à toutes les températures (Figure IV-20.a). La gamme de fréquences comprises entre 1000 et 800 cm^{-1} correspond à la probable formation de silicates mixtes (liaisons Si-O-Nb, Si-O-Hf et Si-O-Ti). Ils se formeraient donc, à l'aplomb des siliciures, des silicates amorphes de métaux de transition. Cependant, des analyses complémentaires sont requises pour permettre l'indexation exacte des différentes raies d'absorption dans cette zone. La dernière zone regroupe les signaux enregistrés pour des fréquences inférieures à 800 cm^{-1} et sont caractéristiques de liaisons métal-oxygène (M-O) avec $M = \text{Hf, Ti, Nb et Sn}$. Dans cette dernière gamme, des bandes d'absorption relativement larges mettent en évidence la superposition de nombreuses contributions liées à des liaisons M-O. La raie d'absorption identifiée pour une fréquence de 609 cm^{-1} est liée à la présence de liaisons Sn-O en accord avec les résultats de Rai *et al.* [32].



(a)

Liaison	Position (cm ⁻¹)	référence
Si-O	1040, 920, 630	[27,28,29]
Nb-O	905, 625	[29,30,31]
Sn-O	650, 610	[32]
Si-O-Ti	960	[28,29,30]
Si-O-Nb	960	[29,33]
Si-O-Hf	940	[29,34]

(b)

Figure IV-20 : (a) Représentation schématique des spectres d'absorption infrarouge obtenus pour la caractérisation des oxydes de surface formés sur la nuance MASC-5%Sn pour des traitements d'oxydation de 100 h à 815°C et 1100°C et 50 h à 1200°C. (b) Positions caractéristiques des bandes d'absorption IR relevées dans la littérature et liaisons associées [29].

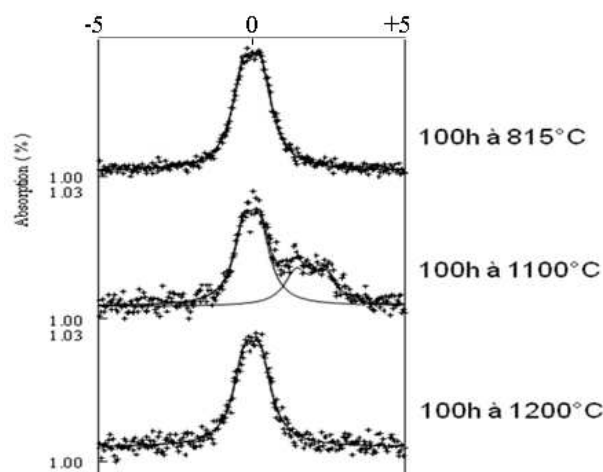


Figure IV-21 : Spectres d'absorption Mössbauer réalisés pour l'étain et obtenus sur la nuance MASC-5%Sn oxydée pour différentes températures.

Les analyses menées par spectrométrie Mössbauer de l'étain sur les surfaces des échantillons oxydés montrent que le déplacement isomérique du pic d'absorption est proche de 0 mm/s. L'étain présent dans l'oxyde se trouve donc au degré d'oxydation +IV. Les mesures menées par spectroscopie Raman mettent en évidence la présence de pics caractéristiques liés à SnO₂ et confirment ainsi la présence d'étain à la surface des échantillons oxydés.

A 1100°C une seconde signature a été mise en évidence avec un déplacement isomérique (IS) de 1,71 mm/s et un éclatement quadripolaire (SQ) de 0,616 mm/s. Cette signature particulière est révélée lors de l'analyse de la surface d'un substrat oxydé où la couche d'oxyde s'est totalement décollée.

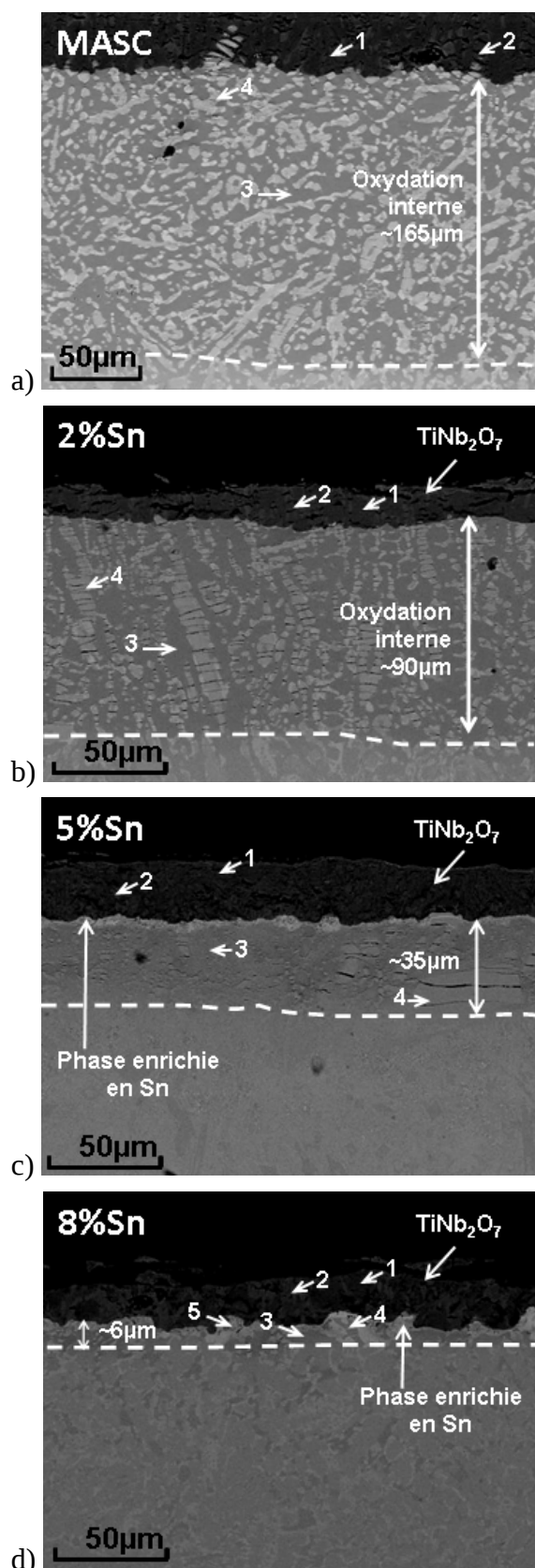
IV.2.2.4. Faciès d'oxydation à 815°C

Seuls les faciès d'oxydation observés pour les alliages MASC, MASC-2, 5 et 8%Sn seront exposés ci-dessous, ces quatre nuances suffisant à mettre en évidence l'influence de l'ajout d'étain sur les faciès d'oxydation. Les coupes transverses des échantillons oxydés 100 heures à 815°C sont rassemblées Figure IV-22 ; les analyses moyennes de composition menées à la microsonde sur ces sections leur sont associées. Le lecteur devra considérer la teneur en oxygène dans ces tableaux comme une indication toute relative, la proportion d'oxygène en solution solide étant nécessairement erronée. La section transverse après 100 h d'oxydation de la nuance MASC-8%Sn a été également cartographiée par EDX (Figure IV-23).

La microstructure des alliages est, comme dans le cas des alliages Nb-Nb₅Si₃ précédemment décrits, parfaitement retranscrite dans les couches d'oxydes formées. Les analyses à la microsonde montrent d'ailleurs que les oxydes formés à l'aplomb de chacune des phases conservent leurs ratios initiaux. Les images X confirment la présence, localement, des oxydes de type NbCrO₄. L'interface oxyde/oxydation interne s'avère parfaitement rectiligne, justifiant que la transition oxydation interne vers oxyde de surface se produit simultanément pour toutes les phases.

Les oxydes formés surplombent une zone d'oxydation interne dont l'épaisseur décroît avec la teneur en étain (Figure IV-24). La présence d'oxygène dans cette zone assombrit la solution solide en mode BSE par rapport à la solution solide saine. Seule cette phase semble affectée par la dissolution de l'oxygène, les siliciures n'étant pas affectés par l'oxygène. Il est important de noter qu'à cette température et pour toutes les nuances étudiées aucun oxyde n'est sélectivement formé dans la zone d'oxydation interne, pas même les oxydes d'hafnium. Dans cette zone, les siliciures sont parcourus par de nombreuses fissures transgranulaires parallèles à la surface qui ne s'étendent pas à la solution solide. La fissuration des siliciures est observée pour les nuances MASC et MASC-2 à 5%Sn et n'est plus observée pour les alliages contenant respectivement 6 et 8%at. d'étain.

L'épaisseur de la zone affectée par la dissolution de l'oxygène après 100 h d'oxydation est reportée en fonction de la teneur nominale en étain dans l'alliage pour toutes les nuances testées (Figure IV-24). L'épaisseur de la zone de diffusion diminue fortement lors du passage des nuances MASC à MASC-2%Sn (165 µm vs 88 µm), puis plus modérément avec les ajouts supplémentaires d'étain.



MASC 100h 815°C	1 (Nb,Ti) _{ss} oxyde	2 M ₅ Si ₃ oxyde	3 (Nb,Ti) _{ss} oxydation interne	4 M ₅ Si ₃ oxydation interne
Nb	18,9	9,7	39,4	30,5
Ti	8,2	7,1	16,3	18,1
Hf	1,2	3,9	1,9	10,4
Cr	1,1	0,1	2,3	0,4
Al	0,7	0,4	1,4	1,2
Si	0,8	11	0	34
O	69,3	67,7	38,8	5,6

MASC- 2%Sn	1 (Nb,Ti) _{ss} oxyde	2 M ₅ Si ₃ oxyde	3 (Nb,Ti) _{ss} oxydation interne	4 M ₅ Si ₃ oxydation interne
Nb	18,2	7,4	37,3	31,7
Ti	9,4	8,5	17,8	18
Hf	1,4	5,8	2,1	9,3
Cr	1,0	0,0	1,9	0,2
Al	0,7	0,6	1,4	1,0
Si	1,1	11,7	0	33,7
Sn	0,2	0,4	2,1	0,5
O	68,0	65,6	37,5	5,7

MASC- 5%Sn	1 (Nb,Ti) _{ss} oxyde	2 M ₅ Si ₃ oxyde	3 (Nb,Ti) _{ss} oxydation interne	4 M ₅ Si ₃ oxydation interne
Nb	16,5	10,8	39,5	39,2
Ti	7,7	8,2	17,4	12,5
Hf	2,1	4	2,4	6,7
Cr	0,3	4,6	2,5	0,1
Al	0,4	0,4	1,2	0,6
Si	5	9	0	32,9
Sn	0,2	0,3	2,3	1,6
O	67,9	66,2	35,1	6,5

MASC- 8%Sn	1 (Nb,Ti) _{ss} oxyde	2 M ₅ Si ₃ oxyde	3 (Nb,Ti) _{ss} oxydation interne	4 M ₅ Si ₃ oxydation interne	5 Interface claire
Nb	18,0	9	31,4	39,2	39
Ti	9,3	9,1	18,1	12,5	5,3
Hf	1,0	4,7	2,0	7,1	2,7
Cr	1,2	0,4	1,3	0,1	0,1
Al	0,7	0,6	1,4	0,6	1,6
Si	0,5	8,5	1,1	33,3	2,2
Sn	0,1	0,3	8,1	2,1	32,3
O	69,2	67,4	36,7	5,2	16,7

Figure IV-22 : Coupes transverses de l'alliage MASC et de ses dérivés à l'étain après 100 h d'oxydation isotherme à 815°C avec nature et compositions des phases détectées, a) MASC ; b) MASC-2%Sn ; c) MASC-5%Sn; d) MASC-8%Sn. Dans la seconde colonne sont rassemblés les résultats des mesures issues des analyses quantitatives, les compositions sont données en %at.

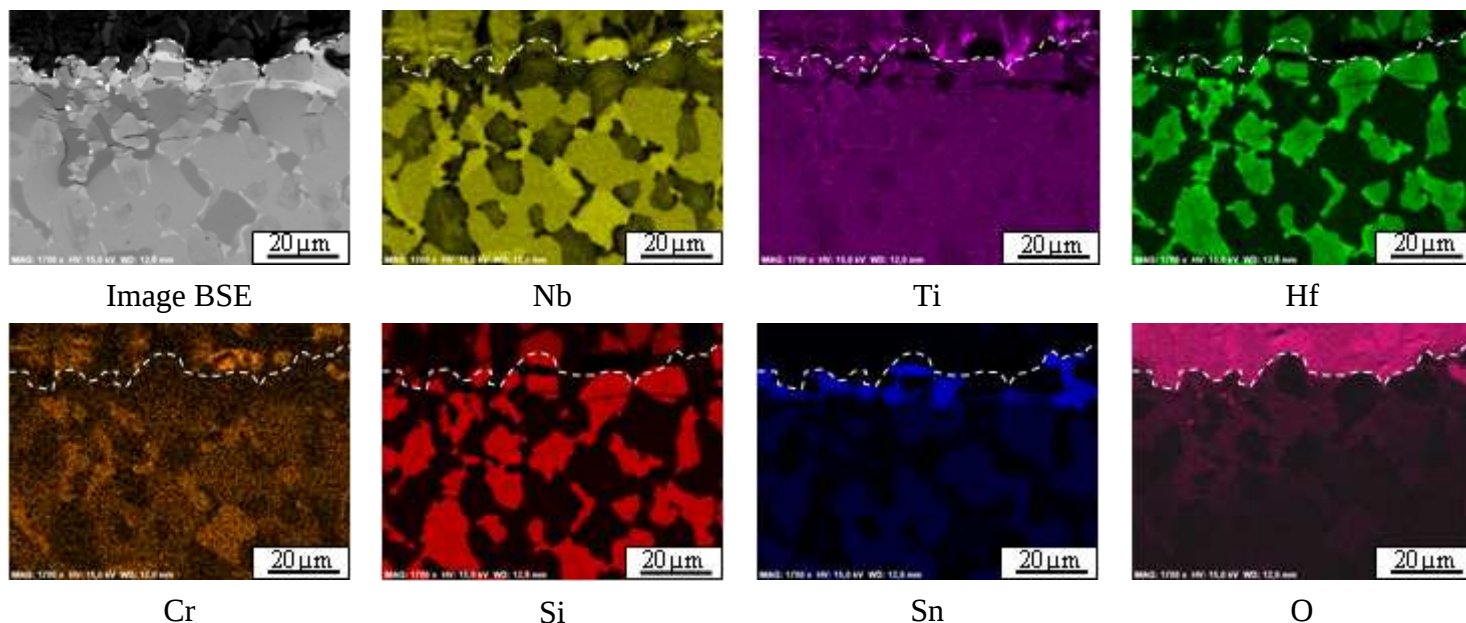


Figure IV-23 : Cartographies X des éléments réalisées sur le faciès d'un échantillon MASC-8%Sn oxydé en condition isotherme pendant 100 h à 815°C.

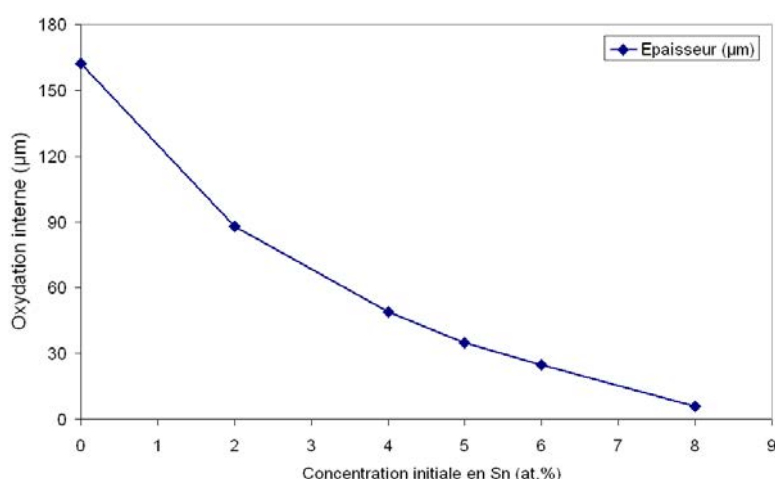


Figure IV-24 : Evolution de l'épaisseur de la zone d'oxydation interne relevée pour différentes nuances d'alliages composites de niobium substitués à l'étain oxydées 100h à 815°C.

La réduction de la pénétration de l'oxygène dans l'alliage s'accompagne pour les nuances les plus riches en étain de la formation d'un liseré très riche en étain à l'interface oxyde/oxydation interne. Cette phase, bien visible sur les images EDX de l'échantillon à 8%Sn, forme une sous-couche discontinue pour la nuance MASC-4%Sn qui devient progressivement continue, son épaisseur augmentant progressivement avec la teneur initiale en Sn. De plus, elle a tendance à remplir les vides laissés par l'apparition de fissures dans les siliciures superficiels.

Le liseré est majoritairement constitué de niobium et d'étain (jusqu'à 30%at.) et les autres éléments y sont présents en très faibles quantités, le Cr et le Ti étant même totalement absents de cette zone. La nature de cette phase n'a pas pu être identifiée par DRX.

La présence d'oxygène au-delà du liseré riche en étain révèle que la diffusion de l'oxygène reste possible mais en beaucoup plus faible quantité.

La caractérisation d'échantillons oxydés jusqu'à 500 h a permis de suivre l'évolution de l'épaisseur affectée au cours d'une exposition isotherme (Figure IV-25). La pénétration de l'oxygène se poursuit pour l'alliage MASC-2%Sn pour atteindre 168 μm après 500 h à 815°C, signe que la vitesse de diffusion de l'oxygène est principalement affectée puisque l'épaisseur déterminée sur l'alliage MASC après 100 h à la même température est de 162 μm . Par contre, l'épaisseur de la zone de diffusion atteint une limite après une cinquantaine d'heures d'exposition pour les alliages contenant plus de 2% Sn. Elle demeure particulièrement faible (20 μm) pour l'alliage à 8%Sn.

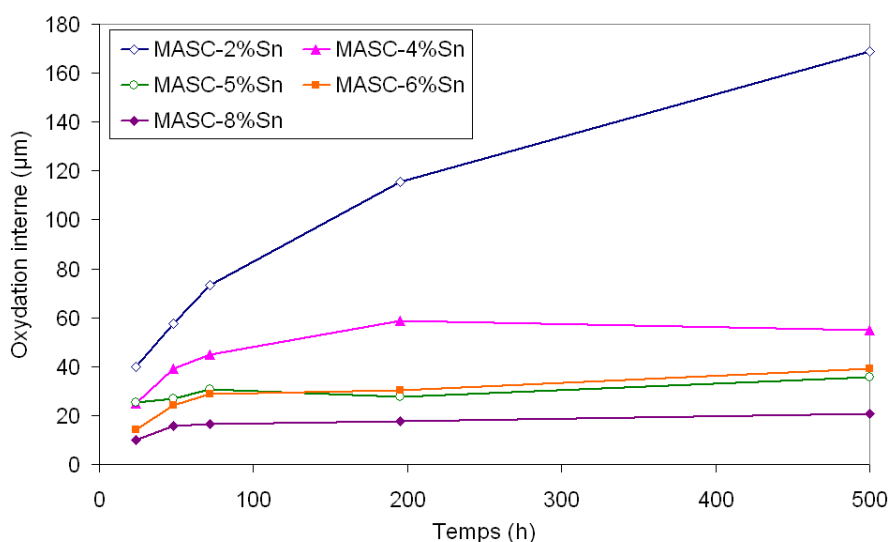


Figure IV-25 : Evolution de l'épaisseur de la zone d'oxydation pour des temps d'exposition à 815°C allant de 24 à 500 heures.

IV.2.2.5. Faciès d'oxydation pour $T > 1100^\circ\text{C}$

A 1100°C et au-delà, la nuance MASC perd la majeure partie de sa couche d'oxyde lors du refroidissement. Par contre, les alliages contenant de l'étain sont moins sujets à cette desquamation et une couche d'oxyde assez épaisse est encore présente à la surface.

Les analyses quantitatives réalisées par microsonde révèlent la formation de deux oxydes distincts issus respectivement de l'oxydation de (Nb,Ti)_{ss} et M₅Si₃ identiques à ceux rencontrés à 815°C. L'oxyde majoritairement formé adopte une composition proche de TiNb₂O₇. Les oxydes issus de l'oxydation des siliciures conduisent à la formation de silicates non cristallisés. Les liaisons Si-O, Si-O-Nb et Si-O-Ti ont à nouveau été mises en évidence lors des mesures par spectrométrie d'absorption infrarouge.

Les faciès d'oxydation des alliages après 100 h d'exposition à 1100°C ont été caractérisés par microscopie électronique et par microsonde. Ils sont comparés à celui de l'alliage MASC décrit plus haut (IV.1.2.2.) et sur la Figure IV-28.

Les couches d'oxydes sur les alliages contenant de l'étain sont poreuses et contiennent de nombreuses fissures. Trois types d'oxydes se forment à la surface des échantillons, un oxyde mixte de composition TiNb₂O₇, des oxydes de NbCrO₄/TiO₂ et HfO₂ (Figure IV-26).

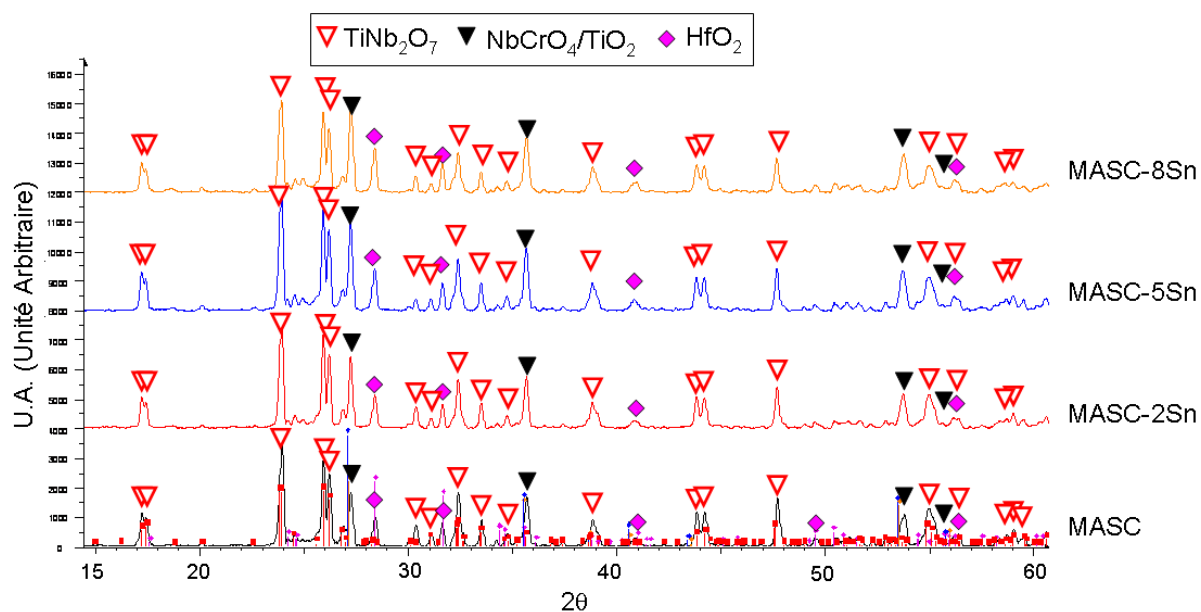


Figure IV-26 : Bilan des produits d'oxydation détectés par diffraction des rayons X à la surface d'alliages MASC, MASC-2Sn, MASC-5Sn et MASC-8Sn oxydés 100 h à 1100°C.

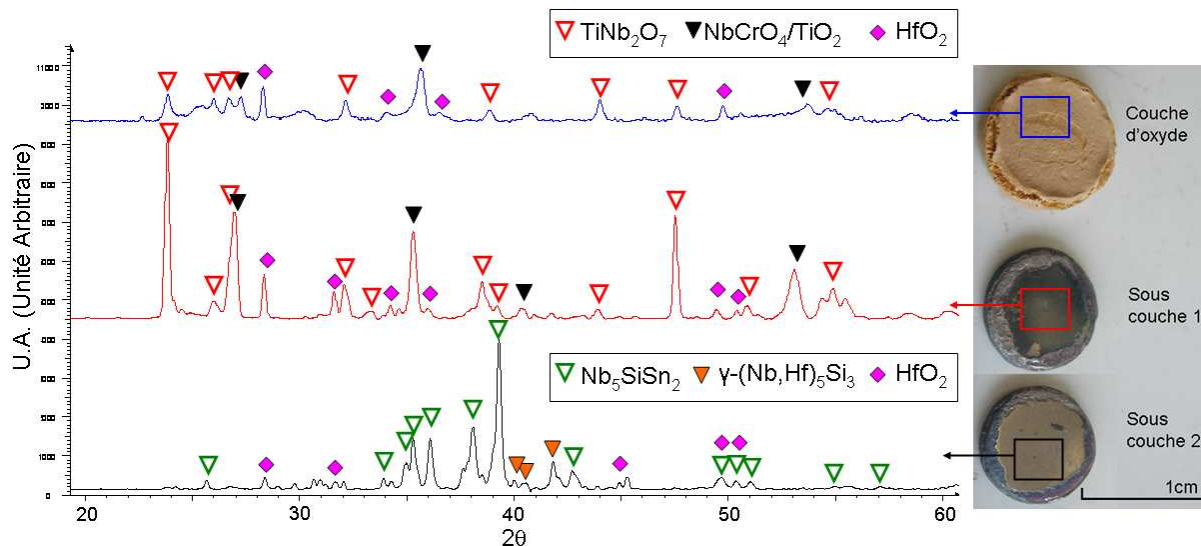


Figure IV-27 : Diffractogrammes collectés lors de l'abrasion progressive de la surface d'un alliage MASC-5Sn oxydé 100 h à 1100°C.

La couche d'oxyde formée étant peu adhérente au substrat, cette dernière a été retirée et différentes sous-couches ont pu être identifiées par diffraction des rayons X. Directement sous

la couche d'oxyde, une sous-couche d'aspect bleuté est observée. Elle est majoritairement constituée des oxydes TiNb₂O₇, TiO₂/NbCrO₄ et HfO₂. Cette couche a ensuite été soigneusement retirée par polissage au papier SiC. Une seconde couche, cette fois d'apparence métallique, est mise à jour. L'analyse par diffraction des rayons X indique clairement que cette dernière s'apparente à un mélange d'intermétalliques : Nb₅SiSn₂ et γ -(Nb,Hf)₅Si₃. Des traces de HfO₂ ont aussi été relevées dans cette sous-couche.

Alors que la nuance MASC présente une zone d'oxydation interne d'épaisseur importante (300 μ m) après 100 h à 1100°C, les nuances contenant de l'étain ont des faciès d'oxydation drastiquement différents.

La zone d'oxydation interne est absente de l'ensemble des nuances à l'étain et est remplacée par une sous-couche enrichie en Sn. Cette sous-couche est d'épaisseur d'autant plus grande que la teneur en étain est élevée. Les analyses microsonde réalisées montrent que cette phase possède une stœchiométrie proche de Nb₅(Si_xSn_{1-x})₃ (Tableaux de la Figure IV-28 (b-d)), ce qui est en accord avec les analyses radiocristallographiques rapportées à la Figure IV-27.

Des oxydes d'hafnium sont identifiés dans cette couche et au-delà (en blanc sur la Figure IV-28.b) pour la nuance MASC-2%Sn exposée à 1100°C. Pour la nuance MASC-5%Sn, ils ne sont plus détectés que dans la sous-couche Nb₅(Si_xSn_{1-x})₃ et ne sont plus observés du tout pour les compositions les nuances MASC-6 et 8%Sn. La dissolution de l'oxygène dans la solution solide de l'alliage semble donc efficacement réduite par la présence d'étain.

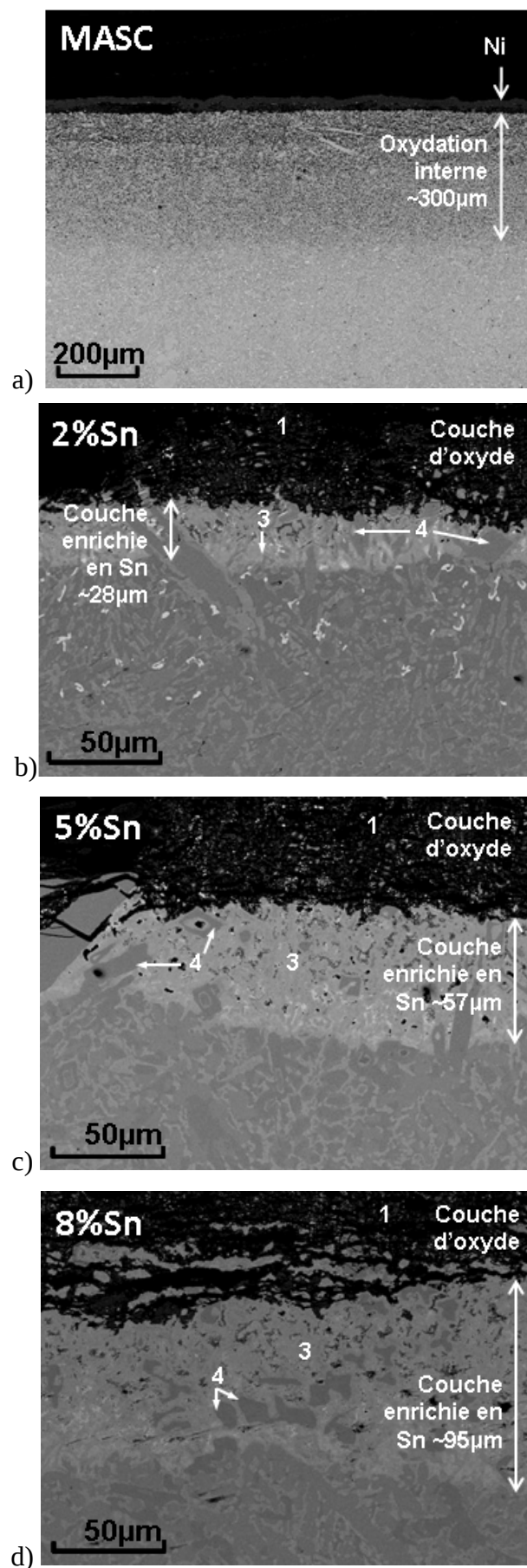


Figure IV-28 : Comparaison des faciès d'oxydation observés par microscopie électronique en mode BSE pour les nuances MASC, MASC-2, 5 et 8 Sn d'alliages composites de niobium oxydés 100 h à 1100°C. Pour chaque nuance les compositions de phase déterminées (%at.) par microsonde sont données en vis-à-vis.

MASC-2%Sn	1 (Nb,Ti) _{ss} oxyde	2 M ₅ Si ₃ oxyde	3 (Nb,Ti) _{ss} zone de diffusion	4 M ₅ Si ₃ zone de diffusion
Nb	22,7		47,9	40,6
Ti	4,7		12,4	13,7
Hf	0,8		1,1	7,7
Cr	0,2		1,6	0,1
Al	0,5		0,7	0,6
Si	0,1		14,2	36,6
Sn	0		22,0	0,7
O	71,1		-	-

MASC-5%Sn	1 (Nb,Ti) _{ss} oxyde	2 M ₅ Si ₃ oxyde	3 (Nb,Ti) _{ss} zone de diffusion	4 M ₅ Si ₃ zone de diffusion
Nb	19,7	12,6	51,5	42
Ti	7,2	4,0	7,1	13,2
Hf	1,5	2,1	2,1	6,9
Cr	0,2	0,3	1,7	0
Al	0,5	0,4	0,5	0,6
Si	0,2	10,9	13,5	35,7
Sn	0	0,1	23,6	1,5
O	70,8	69,7	-	-

MASC-8%Sn	1 (Nb,Ti) _{ss} oxyde	2 M ₅ Si ₃ oxyde	3 (Nb,Ti) _{ss} zone de diffusion	4 M ₅ Si ₃ zone de diffusion
Nb	18,4	12,4	52,3	41,6
Ti	7,8	3,6	7,0	12,9
Hf	1,4	2,1	3,0	7,3
Cr	0,4	0,1	0,5	0,1
Al	0,5	0,1	0,4	0,5
Si	0,2	11,7	13,5	35,4
Sn	0,1	0	23,3	2,1
O	71,3	70	-	-

A 1200°C, la nuance MASC-2%Sn arbore le même faciès d'oxydation que celui de l'alliage MASC, la sous-couche Nb₅(Si_xSn_{1-x})₃ n'étant plus formée. La solution solide est parcourue par une quantité importante d'oxygène et de nombreux précipités d'oxydes issus des différents éléments d'alliage sont formés. 4 et 5%Sn assurent le développement de la sous-couche Nb₅(Si_xSn_{1-x})₃. Cependant, des précipités d'oxyde d'hafnium sont retrouvés dans cette phase mais aussi au-delà dans la matrice initiale. Il faut des teneurs en étain minimales de 6%at. pour observer la formation de la phase intermédiaire Nb₅(Si_xSn_{1-x})₃ exempte d'oxyde et supprimer le développement des oxydes d'hafnium au sein de la matrice. La variation de l'épaisseur de cette sous-couche Nb₅(Si_xSn_{1-x})₃ avec la composition en étain est donnée à la Figure IV-29.

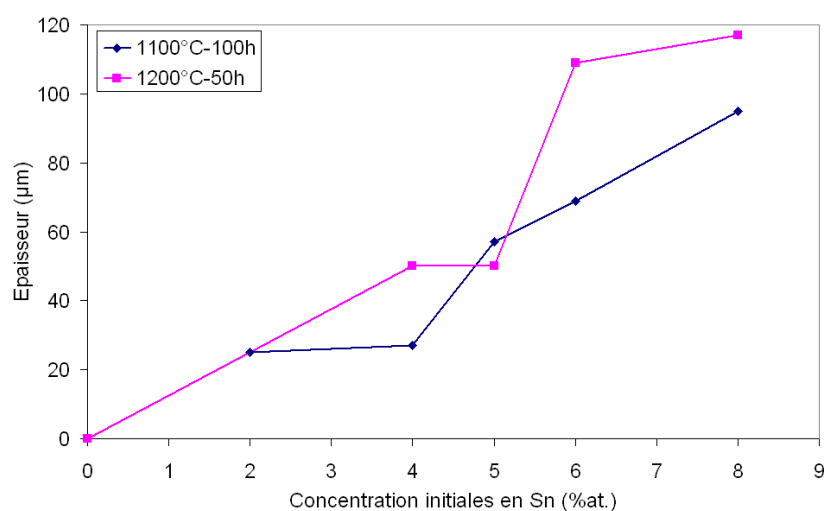


Figure IV-29 : Evolution de l'épaisseur de la sous-couche Nb₅(Si_xSn_{1-x})₃ à la surface des alliages composites substitués à l'étain exposés 100 h à 1100°C et 50 h à 1200°C.

IV.2.3. Discussion sur l'effet de l'étain sur les propriétés en oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃

IV.2.3.1. Analyse du comportement à 815°C

Les résultats exposés au travers de ce chapitre montrent que le phénomène de peste est supprimé à 815°C dès lors que l'étain est ajouté aux alliages composites de niobium [35,36,37]. La peste est un phénomène d'oxydation catastrophique dont sont victimes de nombreux composés intermétalliques [38,39,40,41,42,43, annexe 1] ainsi que les alliages composites [35,44] à base de siliciures de métaux réfractaires et qui conduit à la désintégration des matériaux sous forme de poudres. Nous avons montré, lors d'une étude portant sur le composé MoSi₂ [41], que ce phénomène est induit par les contraintes mécaniques existant initialement dans le matériau ou se formant au cours de l'utilisation du matériau. Dans le cas des alliages de niobium, l'oxygène entrant dans la solution solide de niobium conduit à une expansion volumique qui est à l'origine de fortes contraintes de traction entraînant la fissuration des siliciures M₅Si₃. Ces contraintes induisent sur les

siliciures, au sein de la zone contaminée par l'oxygène, de nombreuses fissures transgranulaires. Ce type de phénomène a été rapporté par Menon *et al.* [11,12] et se distingue du phénomène de peste couramment observé lors de l'oxydation catastrophique d'alliages intermétalliques [35].

La fissuration des siliciures est due à leur faible ductilité (ténacité $\sim 3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ à 20°C [15,45]). A la température d'oxydation, la plasticité des siliciures n'est en effet pas suffisante pour relaxer les contraintes induites par le gonflement de la solution solide [11]. La Figure IV-30 montre l'évolution de la contrainte résiduelle lors de l'oxydation d'un alliage composite de niobium [11]. Dès les premières minutes d'exposition, d'importantes contraintes compressives se développent dans la phase (Nb,Ti)_{ss}. Très rapidement la contrainte limite pouvant être acceptée par les siliciures est atteinte. Ce comportement est en général moins significatif à haute température car la plasticité des siliciures devient importante.

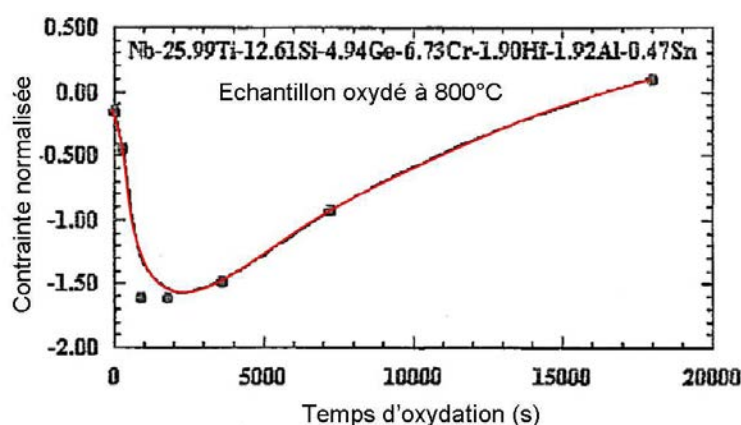


Figure IV-30 : Tracé expérimental déterminé pour la contrainte résiduelle générée au sein de (Nb,Ti)_{ss} lors de son oxydation à 815°C pour un alliage Nb-26Ti-1,9fH-6,7Cr-1,9Al-12,6Si-0,5Sn-4,9Ge [11].

La peste n'apparaissant pas pour les alliages MASC substitués par plus de 4% d'étain, ce dernier permet d'éviter la formation des contraintes. L'étain n'a pas pour effet de réduire la solubilité de l'oxygène dans la phase solution solide. En effet, la teneur en oxygène en solution solide dans la zone d'oxydation interne reste globalement identique quelle que soit la teneur en Sn (Figure IV-22). Son rôle n'est donc pas de limiter l'expansion volumique de la solution solide mais plutôt de limiter la diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Il tend en effet à réduire notablement l'épaisseur de la zone d'oxydation interne comme nous l'avons montré à la section IV.2.1. pour la solution solide Nb-25Ti-XSn et à la Figure IV-24 pour les alliages. Cette réduction semble particulièrement liée à la formation d'une phase riche en étain à l'interface métal/oxyde, une phase capable de cicatiser les siliciures fissurés (Figure IV-22) et qui jouerait le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène. La difficulté à doser l'oxygène dans la solution solide de niobium avec les outils mis en œuvre dans ce travail ne permet malheureusement pas de déterminer l'influence de l'étain sur le coefficient de diffusion de l'oxygène, aucun profil de concentration n'étant disponible.

Les courbes thermogravimétriques obtenues sur les alliages base niobium reflètent l'absorption d'oxygène par le biais de plusieurs mécanismes opérant simultanément. Le traitement systématique des courbes par le modèle d'Haycock et Loria [2,3] permet de distinguer deux contributions, l'une parabolique et l'autre linéaire, associées respectivement à un contrôle cinétique par la diffusion des espèces réactives en phase solide et à un contrôle par la vitesse de la réaction d'interface. Si ces deux contributions sont mathématiquement isolables, il est difficile, voire impossible, de les associer avec certitude et surtout de façon systématique à un mécanisme ou à un autre. Par exemple, la valeur de la constante k_p peut selon le cas être rapportée i) à la diffusion de l'oxygène dans la solution solide de niobium, ceci est surtout vrai pour les alliages sans étain, ou ii) à la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde de surface, ce qui est principalement le cas des échantillons MASC contenant 6 et 8%Sn, ou encore pour les autres (MASC 2, 4, 5%Sn) iii) à la somme de ces deux processus. De plus il a été vu, pour les alliages MASC-2 à 5%Sn, que la réaction d'interface n'est pas nécessairement présente tant qu'une couche d'oxyde suffisamment épaisse n'est pas présente. Par conséquent, les valeurs de k_p et k_l déduites des données cinétiques ne doivent être utilisées que pour comparer des nuances ayant un mécanisme d'oxydation proche.

L'augmentation de la teneur en étain ayant pour conséquence l'apparition de la phase A15-Nb₃Sn et la diminution de la proportion de la phase Nb_{ss}, la résistance à l'oxydation des alliages composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ s'en trouve améliorée au premier ordre, du moins à 815°C. Pour les cinq premières heures de traitement, la masse de ces échantillons évolue systématiquement suivant un régime d'oxydation parabolique. L'augmentation de la teneur en étain dans la nuance MASC conduit en effet à une réduction de la constante k_p d'un ordre de grandeur entre les alliages MASC et MASC-8%Sn (Tableau IV-4). La couche d'oxyde TiNb₂O₇ développée à la surface de la solution solide à l'issue du traitement d'oxydation ne peut pas être à l'origine du comportement parabolique observé puisque cet oxyde se montre extrêmement fragile, très peu adhérent à la surface des alliages MASC-XSn. Par contre, une couche d'oxyde résiduelle compacte et adhérente d'environ 20 μm subsiste après desquamation à la surface des alliages oxydés. Ainsi, le régime diffusionnel peut être associé à la fois à la diffusion de l'oxygène au travers de cet oxyde résiduel et à la diffusion à travers la solution solide de l'alliage.

Si les valeurs de k_p tendent à diminuer avec la teneur en étain dans l'alliage, la cinétique de la réaction d'interface caractérisée par la constante k_l tend à augmenter pour les alliages contenant de faibles teneurs (2-4%) en étain. Une teneur minimale de 6% dans l'alliage MASC est nécessaire pour ne plus visualiser d'effet néfaste de l'étain sur cette réaction. Le travail réalisé sur les systèmes simplifiés Nb-25Ti-XSn confirme bien cette tendance ($k_l=3.3 \times 10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour la phase Nb-25Ti contre $2 \times 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour la phase Nb-25Ti-2%Sn). Seul l'échantillon à 8%Sn suit une cinétique d'oxydation de type parabolique, toutes les autres nuances étant caractérisées par une valeur de k_l élevée ($k_l > 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Du point de vue des produits d'oxydation, la diffraction des rayons X a clairement montré que l'oxyde TiNb₂O₇ est le principal produit d'oxydation cristallisé à la surface des échantillons. Cet oxyde résulte principalement de l'oxydation de la solution solide comme l'ont démontré les résultats obtenus sur les alliages simplifiés (Nb-25Ti-XSn). TiO₂ et NbCrO₄ ont été également observés en faible proportion. Les analyses par microsonde réalisées sur les oxydes issus de phases siliciures et les travaux de Lefez *et al.* [29] menés sur l'alliage MASC, révèlent la présence d'oxydes mixtes amorphes M-Si-O. Les analyses Mössbauer (Figure IV-21) couplées aux mesures de spectroscopie Raman ont confirmé la présence d'oxyde d'étain à l'interface oxyde/air. Toutefois, les caractérisations microsonde réalisées sur les coupes transverses oxydées montrent que l'étain n'est pas présent au sein de l'oxyde. Il affecte cependant très nettement la vitesse de la réaction d'interface et donc l'établissement d'une couche compacte de TiNb₂O₇. Aux fortes teneurs en étain, lorsque la formation de la sous-couche riche en étain est possible, l'adhérence de la couche d'oxyde se trouve améliorée lors des essais d'oxydation isotherme comme en condition cyclique et le caractère protecteur de cet oxyde s'affirme.

A partir de l'ensemble des informations récoltées, il est possible de proposer un mécanisme d'oxydation de ces alliages MASC-X%Sn à 815°C contenant des proportions d'étain croissantes.

1) La diffusion de l'oxygène au travers de la solution solide est représentative des premiers instants d'oxydation. Les valeurs de k_p déterminées en début de traitement rendent compte en grande partie de cette contribution.

2) Dès lors que la solution solide de niobium est saturée en oxygène (Nb,Ti)(O)_{ss}, la formation de TiO₂ et Nb₂O₅ devient possible et il en résulte la croissance d'un oxyde qui peut s'avérer en partie protecteur.

3) A ce stade, trois observations ont été faites selon la teneur en étain :

- La couche d'oxyde observée à la surface des échantillons n'est pas protectrice (MASC 2%Sn). La présence d'étain gêne l'établissement de cette couche et augmente la vitesse de la réaction d'interface. La pression partielle d'oxygène à la surface de l'échantillon vaut $P(O_2) = 0,2$ atm. Dans ce cas, tous les éléments du substrat peuvent s'oxyder (Nb, Ti et Sn). L'oxygène est véhiculé rapidement jusqu'à la surface de l'échantillon et continue à s'y dissoudre.

- La couche d'oxyde est partiellement protectrice, l'apport d'oxygène par diffusion au travers de l'oxyde reste importante mais n'apparaît pas comme limitante (MASC-4 à 6%Sn). La $P(O_2)$ fixée à l'interface substrat/couche d'oxyde est suffisamment faible pour que l'étain ne s'y oxyde plus. L'oxydation sélective de Ti et Nb conduit à un enrichissement de la surface en Sn et à la formation d'une phase NbSn₂ sous la couche d'oxyde et à l'aplomb de la solution solide. Cette phase rend plus adhérente la couche

d'oxyde dont le caractère protecteur s'affirme. Par la suite, la diffusion de l'oxygène à travers cet oxyde devient l'étape limitante.

- Du fait de la forte teneur en étain (MASC-8%Sn), l'oxydation sélective du titane et du niobium conduit à la transformation de phase sous l'oxyde par appauvrissement en Ti et Nb. La couche de TiNb₂O₇ devient très rapidement protectrice et l'oxydation est limitée par la diffusion de l'oxygène au travers de cette couche.

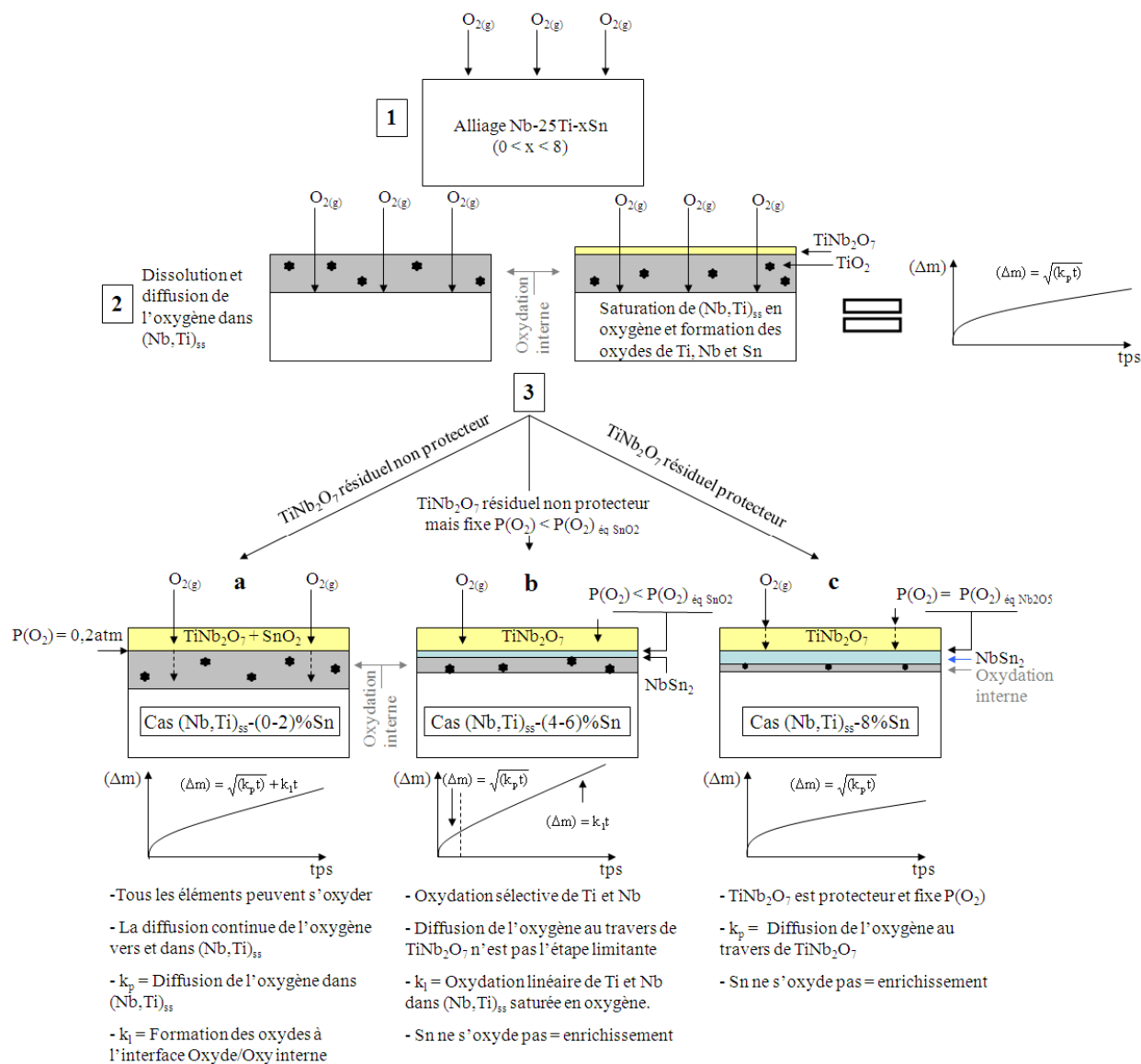


Figure IV-31 : Mécanismes d'oxydation associés à l'oxydation de la solution solide à 815°C pour les alliages simplifiés Nb-25Ti-XSn.

IV.2.3.2. Comportement à haute température ($T \geq 1100^\circ\text{C}$)

Les essais d'oxydation menés à 1100°C et 1200°C ont montré que les prises de masse finales après 100 h d'oxydation à 1100°C ou 50 h à 1200°C sont toutes globalement identiques. Toutefois, l'allure des courbes thermogravimétriques traduit des comportements différents entre l'alliage MASC de référence et les alliages contenant de l'étain. L'alliage MASC se caractérise par un comportement globalement parabolique indiquant que la vitesse

d'oxydation est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Par contre, la prise de masse des alliages à l'étain évolue initialement de manière parabolique puis très rapidement de manière linéaire. La durée de la première étape est d'ailleurs fortement dépendante de la teneur initiale en Sn, les alliages les plus riches en Sn ne présentant quasiment pas de période parabolique (Figure IV-18). A ces températures, la réactivité de l'interface avec l'oxygène limite donc le processus d'oxydation. L'oxyde formé à la surface des échantillons n'offre pas de protection efficace et ne réduit pas l'entrée de l'oxygène dans le substrat. La vitesse de cette réaction d'interface est plutôt faible puisque sur les 60 premières heures de traitement à 1100°C, la prise de masse des échantillons à l'étain reste globalement plus faible que celle de l'alliage MASC. Par contre, à 1200°C, les prises de masse des échantillons sont en moyenne légèrement plus élevées que celle du MASC.

Les valeurs de k_p déduites des données thermogravimétriques sont nettement réduites par l'addition d'étain que ce soit à 1100°C ou à 1200°C. Cette tendance, comme pour les alliages sans étain présentés plus haut, paraît liée à la réduction de la zone d'oxydation interne sous la surface des alliages. Les coupes transverses ont en effet montré que la zone d'oxydation interne du MASC est progressivement substituée pendant le traitement d'oxydation par une zone riche en étain dans les alliages MASC-X%Sn. La contribution parabolique à la prise de masse devient alors négligeable devant la contribution linéaire. La modification des régimes d'oxydation entre MASC et MASC-X%Sn est donc associée à la formation de cette sous-couche riche en étain sous la couche d'oxyde.

L'effet de cette phase se manifeste d'autant plus vite que la fraction volumique initiale en Sn, ou de la phase A15-Nb₃Sn, est importante. Son épaisseur atteint une centaine de micromètres après 100 h d'oxydation à 1100°C. Les analyses réalisées par spectrométrie Mössbauer ont révélé la présence d'étain au degré d'oxydation +IV à la surface des couches d'oxydes formées sur les alliages MASC-X%Sn (Figure IV-21). Dans le cas d'une couche d'oxyde desquamée (Figure IV-21- éch 100 h 1100°C), une seconde signature liée à la sous-couche riche en étain est cependant observée. Les analyses quantitatives réalisées par microsonde (Figure IV-28) couplées aux caractérisations par diffraction des rayons X (Figure IV-27) indiquent que la sous-couche présente à la surface des échantillons possède une composition chimique proche de Nb₅(Si_xSn_{1-x})₃. Cette phase s'apparente à un composé de stœchiométrie Nb₅SiSn₂ cristallisant dans une structure quadratique tI32 [46], isomorphe de Nb₅Si₃ [47].

Les résultats obtenus suggèrent que la phase Nb₅SiSn₂ possède un large domaine d'existence au niveau des compositions en Si et Sn et peut s'écrire M₅(Sn_{1-x}Si_x)₃. L'unique ébauche de coupe isotherme du diagramme ternaire Nb-Si-Sn proposé par Waterstrat *et al.* [48] ne fait pas état de l'existence de cette phase à 1600°C (Figure IV-32). Les auteurs, s'étant intéressés aux équilibres de phases à proximité de la phase A15-Nb₃Sn, n'ont probablement pas exploré cette partie du diagramme.

Le mécanisme d'oxydation de ces alliages à haute température reste donc globalement identique à celui décrit à 815°C si ce n'est qu'à ces températures la diffusion à l'état solide est plus rapide facilitant la mise en place des équilibres entre phases à l'échelle locale.

L'oxydation des alliages MASC-X%Sn débute classiquement par la dissolution et la diffusion de l'oxygène au sein de la solution solide de niobium. La teneur en oxygène en solution solide et la diffusion en phase solide assurent l'oxydation sélective des différents éléments constitutifs de la solution solide. Cette première étape est régie par la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du substrat au travers de (Nb,Ti)_{ss} et s'associe à une variation de masse parabolique.

En présence d'étain, l'oxydation sélective des éléments (Nb, Ti, Hf) induit un enrichissement du substrat en étain. L'accroissement de la teneur en étain en surface modifie l'équilibre de phase et mène progressivement à la disparition de (Nb,Ti)_{ss} en surface. Des transformations de phases se manifestent alors et la partie affectée est le siège d'un nouvel équilibre entre A15-Nb₃Sn, M₅Si₃ et M₅(Si_xSn_{1-x})₃. La disparition de la phase (Nb,Ti)_{ss} en surface supprime l'étape de contamination du substrat par l'oxygène.

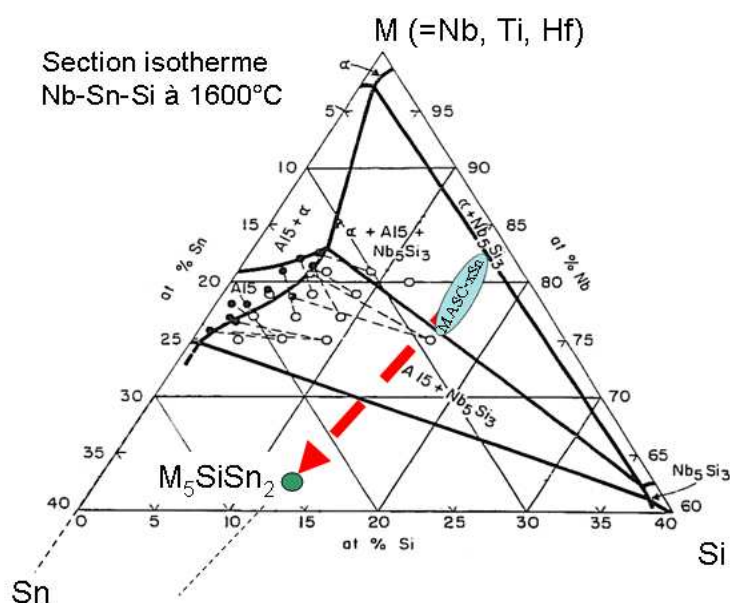


Figure IV-32 : Section isotherme du diagramme ternaire Nb-Sn-Si établie à 1600°C par Waterstrat *et al.*[48].

Sur le schéma la surface bleue représente la **plage de compositions initiales des alliages MASC-X%Sn**.

La **flèche rouge** matérialise l'effet de l'enrichissement en étain de ces alliages.

Bien que la présence de cette dernière phase limite fortement la contamination du substrat par l'oxygène, la faible protection apportée par les oxydes superficiels contribue *in fine* à son oxydation de manière linéaire.

IV.3. Conclusions

Au travers des résultats exposés au cours de ce chapitre, nous avons montré comment la microstructure initiale influence les propriétés chimiques des alliages composites à base de niobium. L'ajout d'éléments plus oxydables que le niobium tels que Al, Ti ou Si a une forte influence sur les proportions de phases et une bonne connaissance de leur effet sur la

microstructure permet de mieux contrôler la résistance à l'oxydation de ces matériaux. L'augmentation de la teneur en Al et Si réduit la fraction volumique de solution solide qui apparaît comme la phase la moins résistante à l'oxydation. L'ajout de ces éléments réactifs permet notamment de réduire la diffusivité de l'oxygène au travers de la solution solide en agissant comme des pièges à l'échelle atomique. Les siliciures semblent avoir un rôle similaire et permettent de freiner globalement la pénétration de l'oxygène. Cependant, ces éléments ne permettent que de limiter la vitesse de pénétration de l'oxygène dans (Nb,Ti)_{ss}. Aux hautes températures, les échantillons s'oxydent suivant une loi d'oxydation paralinéaire, les oxydes formés en surface n'offrant qu'une protection très médiocre.

Les analyses microstructurales ont montré que les ajouts d'étain modifient fortement l'équilibre de phases au sein des alliages. A l'opposé des éléments Al, Ti et Si, l'étain peut être considéré comme un élément moins oxydable que le niobium. Sa réactivité moindre vis-à-vis de l'oxygène et sa faculté à former des composés intermétalliques mixtes avec le silicium permettent l'établissement d'une sous-couche de composition proche de Nb₅SiSn₂ lors de l'oxydation à haute température. Toutefois, ce composé en équilibre avec M₅Si₃ dans la partie externe de l'alliage, ne se révèle pas très résistant vis-à-vis de l'oxydation et les couches d'oxydes formées ne sont pas protectrices. L'alliage enrichi en étain s'oxyde linéairement en fonction du temps à hautes températures. Cette couche agit comme une barrière de diffusion contre l'oxygène et protège la solution solide de niobium du substrat contre l'oxydation interne. Elle est donc efficace pour lutter contre la peste mais son effet est plus nuancé à haute température.

Même si des améliorations de la tenue à l'oxydation ont pu être obtenues, les cinétiques d'oxydation restent trop élevées pour envisager actuellement l'utilisation de ces alliages. Aussi est il absolument nécessaire de développer à leur surface des revêtements capables d'assurer à ces alliages composites la protection contre l'oxydation.

Références bibliographiques

- [1] F. Zamoum, *Nouveaux matériaux à base de niobium et de molybdène pour turbines aéronautiques : Relations de phases et oxydation ; Elaboration de nouveaux revêtements*, Thèse université Henri Poincaré, (2008).
- [2] E.W. Haycock, J. of Electro. Chem. Soc., Vol.106, p.764, (1958).
- [3] J. Loriers, Compte rendu de l'Académie des Sciences de Paris, Vol.231, p.522, (1950).
- [4] E.J. Felten, *The interaction of the alloy niobium-25titanium with air, oxygen and nitrogen, I the unusual oxidation behaviour of Nb-25Ti at 1000°C*, J. Less Com. Met., Vol.17, p.185, (1968).
- [5] E.J. Felten, *The interaction of the alloy niobium-25titanium with air, oxygen and nitrogen, II the reaction of Nb-25Ti in air between 650 and 1000°C*, J. Less Com. Met., Vol.17, p.199, (1968).
- [6] R. S. Roth and L. W. Coughanour: J. Research NBS, Vol.55, p.209, (1955).
- [7] S.K.E. Forhany, A.K. Cheetham, A.Olsen, *X-ray Microanalysis and High Resolution Transmission Electron Microscopy of the Reduced Titanium-Niobium Oxides*, J. of Solid State Chemistry, vol. 71, p.305, (1987).
- [8] H.J. Goldschmidt, Metallurgica, Vol.373, p.211, (1960).
- [9] A.D. Wadsley, Acta Cryst., Vol.6, p.664, (1961).
- [10] A.M. Samarin, *Alloys of Niobium*, Israel Program for Scientific Translation, p.95, (1965).
- [11] E.S.K. Menon, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *High temperature oxidation in Nb-silicide bearing multicomponent alloys*, Struct. Intermet., TMS, p.591, (2001).
- [12] E.S.K. Menon, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *Oxidation behavior of complex niobium based alloys*, Proc. Int. Sy. Niobium, p.121, (2001).
- [13] R.A. Perkins, K.T. Chiang, G.H. Meier, R.A. Miller, *Effect of Alloying, Rapid Solidification, and Surface Kinetics on the High Temperature Environmental Resistance of Niobium*, Technical report, (Jan.1989).
- [14] R.A. Perkins, K.T. Chiang, *Formation of alumina on Nb-Al alloys*, Scrip. Met. Vol.22, p.419, (1988).
- [15] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, M.F.X. Gigliotti, in *Intermetallics Compounds- Principles and Practice*, Vol.3, eds. R.L. Fleischer and J.H. Westbrook, J.Wiley, (2001).
- [16] R.C. Svedberg, *Oxides associated with the improved air oxidation performance of some niobium intermetallics and alloys*, Proc of the Symp on Prop of High Temp Alloys with Emphasis on Environ Efficiency p.331, (1976).
- [17] S.J. Balsone, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R. Subramanian, J.C. Zhao, A. Chatterjee, T.M. Heffernan, *Materials beyond, superalloys – Exploiting High-Temperature composites*, Struct. Inter., p.99, (2001).
- [18] K.S. Chan, *Cyclic oxidation response of multiphase niobium-based alloys*, Met. Mat. Trans.A, Vol.35A, p.589, (2004).
- [19] K.S. Chan, *Cyclic oxidation resistance of Niobium-base in situ composites: modelling and experimentation*, Oxidation of metals, Vol.61, p.165, (2004).
- [20] V.E. Bakhrushin, A.V. Novikov, Y.A. Pavlov, *Diffusion of oxygen in Niobium*, Izv. Akad. Nauk, Met., Vol.5, p.71, (1986).
- [21] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, *High temperature In situ composites: Processing and Properties*, 3.22, p.579, (2001).
- [22] D.A. Prokoshkin, E.V. Vasileva, *Alloys of Niobium*, Ed. A.M. Samarin, translated from Russian by N. Kaner, Translation edited by Molly Gleiser, Israel Program for Scientific Translations, (1965).
- [23] R.A. Perkins, R.A. Padgett, *Oxygen diffusion and Nb-Zr alloys*, Acta Met. Vol.25, p.1221, (1977).
- [24] R.P. Elliott, Trans. ASM, Vol.52, p.990, (1959).
- [25] J. Geng, P. Tsakiroopoulos, G. Shao, *A thermo-gravimetric and microstructural study of the oxidation of Nb_{ss}/Nb₅Si₃-based in situ composites with Sn additions*, Intermet., Vol.15, p.270, (2007).
- [26] T. Hurlen, J. Inst. Met., Vol.89, p.273, (1960).

- [27] D.P. Serano, M.A. Uguina, G. Ovejero, R. An Grieken, M. Camacho, *Synthesis of TS-1 by wetness impregnation of amorphous SiO₂-TiO₂ solids prepared by sol-gel method*, Microporous Materials, Vol.4, p.273, (1995).
- [28] D.K. Sarkar, D. Brassard, M.A. El Khakani, L. Ouellet, *Dielectric properties of sol-gel derived high-k titanium silicate thin film*, Thin Solid Film, Vol.515, p.4788, (2007).
- [29] B. Lefez, S. Jouen, B. Hannoyer, M.P. Bacos, E. Beucher, *Oxidation behaviour of the 47Nb 16Si 25Ti 8Hf 2Al 2Cr alloy sheet and vibrational spectroscopy*, Materials at High Temperatures, Vol.26, p.15, (2009).
- [30] K.Y. Kim, W.S. Ahn, D.W. Park, J.H. Oh, C.M. Lee, W.P. Tai, *Microwave synthesis of titanium silicalite-1 using solid phase precursors*, Korean Chem. Soc., Vol.25, p.634, (2004).
- [31] M. Ristic, S. Popovic, S. Music, *Sol-gel synthesis and characterisation of Nb₂O₅ powders*, Materials letters, Vol.58, p.2658, (2004).
- [32] R. Rai, T.D. Senguttuvan, S.T. Lakshmikumar, *Study of the electronic and optical properties of doped SnO₂*, Comp. Mat. Scien. Vol.37, p.15, (2006).
- [33] Y.S. Ko, H.T. Jang, W.S. Ahn, *Hydrothermal synthesis and characterisation of niobium-containing silicate-1 molecular sieves with MFI structure*, Vol.13, p.764, (2007).
- [34] M. Liu, L.Q. He, Z..M. wang, J.X. Wu, J.Y. Zhang, I. Liaw, Q. Fang, I.W. Boyd., *Hf_{1-x}Si_xO_y dielectric films deposited by UV-photo-induced chemical vapour deposition (UV-CVD)*. Appli. Surf. Scien., Vol.253, p.7869, (2007).
- [35] G.H. Meier, *Fundamentals of oxidation of high temperature intermetallics*, Oxidation of high temperature intermetallics, eds. T. Grobstein and J. Doychack, (TMS, Warrendale), p.1, (1988).
- [36] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J.C. Zhao, P.R. Subramanian, *A review of very high temperature Nb-Silicide-Based composites*, Met. Mat. Trans., Vol.34A, p.2043, (2003).
- [37] J. Geng, P. Tsakiroopoulos, G. Shao, *Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions*, Mat. Sci. Eng. Vol.A441, p.26, (2006).
- [38] E.Fitzer, *Molybdändisilizid als hochtemperaturverbundwerkstoffe*, Proc.2nd Plansee Seminar, éditeur F.Bernesovsky, Springer, Pergamon press, p.56, (1955).
- [39] T.C. Chou, T.G. Nieh, *New observation of MoSi₂ pest at 500°C*, Scri. Met. Mat. Vol.26, p.1637, (1992).
- [40] K. Yanagihara, T. Maruyama, K. Nagata, *Effect of third elements on the pesting suppression of Mo-Si-X intermetallics (X = Al, Ta, Ti, Zr and Y)*, Intermet., Vol.4, p.S133, (1996).
- [41] S. Knittel, S. Mathieu, M.Vilasi, *Oxidation behaviour of arc-melted and uniaxial hot pressed MoSi₂ at 500°C*, Intermet., Vol.18, p.2267, (2010).
- [42] G.H Meier, F.S. Pettit, Mater. Sci. Eng. A, *The oxidation behaviour of intermetallic compounds*, Vol.153, p.548, (1996).
- [43] F. Zhang, L.T. Zhang, A.D. Shan, J.S. Wu, *In situ observations of the pest oxidation process of the NbSi₂ at 1023K*, Scri. Mat., Vol.53, p.653, (2005).
- [44] J. Geng, P. Tsakiroopoulos, G. Shao, *Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions*, Mat. Sci. Eng. Vol.A441, p.26, (2006).
- [45] P.R. Subramanian, T.A; Parthasarathy, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *Compressive creep behavior of Nb₅Si₃*, Scrip. Met. Mat. Vol.32, p.1227, (1995).
- [46] Bull. Acad. Pol. Sci. (Ser. Sci. Chim.), p.18, (1970).
- [47] M.E.Schlesinger, H. Okamoto, A.B.Gokhale, R.Addaschian, *The Nb-Si (Niobium-Silicon) system*, J. of Phase Equilibria, Vol.14, N°4, p.502 (1993).
- [48] R.M.Waterstrat, J.Muller, *Ternary Al5-Phase regions in the Nb-Sn-Si and Nb-Sn-As systems*, J. of Less-Common Metals, Vol.52, p. 271, (1977).

Chapitre V : Etude de la stabilité et du comportement en oxydation de phases siliciures complexes envisagées comme revêtement anti-oxydant

Devant la réactivité élevée du niobium et de ses alliages au contact de l'air à haute température, la mise en œuvre d'un revêtement superficiel protecteur est très vite apparue capitale. La compatibilité avec le substrat mais aussi l'excellente résistance à l'oxydation à l'air aux très hautes températures a conduit à se tourner tout particulièrement vers les siliciures de métaux réfractaires [1]. Toutefois, la grande sensibilité des siliciures de métaux réfractaires (MoSi_2 , NbSi_2 , WSi_2 , Mo_5Si_3 , etc.) au phénomène d'oxydation catastrophique aux moyennes températures ne permet pas de les utiliser comme revêtement. Par contre, des revêtements de siliciures plus complexes ne sont pas sujets à la peste. A ce titre, les revêtements R512E et R512A développés par Priceman et Sama [2] respectivement basés sur les systèmes Fe-Cr-Si et Ti-Cr-Si, font aujourd'hui encore office de référence en matière de protection pour les alliages de niobium.

Pour R512, les phases responsables de la bonne tenue à l'oxydation à haute température sont des phases quaternaires du système Nb-Fe-Cr-Si [3]. L'optimisation de l'efficacité de ces revêtements a conduit le laboratoire à étudier, dès les années 90, les équilibres entre phases dans ce système et la cristallographie des phases formées [4,5]. Plusieurs siliciures complexes ont ainsi été identifiés permettant d'apporter une excellente résistance en oxydation à très hautes températures (jusqu'à 1300°C). Ils possèdent des stœchiométries telles que M_8Si_7 , M_7Si_6 ou encore M_{11}Si_8 où M correspond à la somme de plusieurs métaux de transition. Les siliciures ternaires et quaternaires de compositions chimiques $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ (isotype de $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$ [6, 7]) et $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{CrSi}_6$ ont ainsi été mis en évidence et leur cristalochimie a permis d'envisager de multiples substitutions par d'autres éléments de la première série de transition, la substitution du Fe par Co ou Ni par exemple. La substitution du niobium par le titane est également envisageable sans changement structural [8].

Dans la suite de ce chapitre, les deux types de phases étudiées seront notés comme suit :

- $\text{Nb}_3\text{X}_3\text{CrSi}_6$ sera notée $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-X}$ avec $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni .
- $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ avec $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni .

Ce chapitre est essentiellement consacré à l'étude du comportement en oxydation à l'air à très haute température (jusqu'à 1300°C) des phases $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-X}$ et $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$, lorsque le fer dans ces phases est substitué par les éléments Co et Ni. La stœchiométrie de ces composés substitués sera précisée et les mécanismes d'oxydation seront présentés.

V.1. Préparation des phases $\text{Nb}_3\text{X}_3\text{CrSi}_6$ et $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

V.1.1. Synthèse des phases

La grande fragilité des phases siliciures ne permet pas d'obtenir des échantillons de bonne qualité métallurgique si la synthèse fait intervenir une étape de fusion. Le passage par l'état liquide entraîne d'importants changements de volume lors de la solidification et les siliciures

fragiles aux alentours de 1000°C [9] accommodent mal de telles contraintes. Il en résulte des échantillons poreux, largement fissurés et non appropriés aux essais d'oxydation.

Pour pallier ce problème, la métallurgie des poudres a été employée. Les phases M_7Si_6 et $Nb_4X_4Si_7$ sont préparées par mélange des poudres élémentaires ; ces poudres sont ensuite compactées à froid, puis recuites 120 heures à 1250°C sous vide secondaire. Finalement, les poudres pré-alliées sont compactées à chaud par pressage uniaxial (cf. Chapitre II). Cette méthode a permis d'obtenir des échantillons homogènes en composition et en microstructure qui présentent un bon taux de densification (plus de 97%) en comparaison des densités théoriques de ces phases intermétalliques ($Nb_3Fe_3CrSi_6 \sim 6,55 \text{ g.cm}^{-3}$ [4] et entre 6,59 et 6,8 g.cm^{-3} pour $Nb_4Fe_4Si_7$ [4] et $Nb_4Co_4Si_7$ [10]).

V.1.2. Les phases $Nb_3X_3CrSi_6$

Dans une première étape visant à élaborer les phases $Nb_3X_3CrSi_6$ contenant du cobalt et du nickel, la composition de la phase $Nb_3Fe_3CrSi_6$ a été prise comme composition de référence (23,1Nb-23,1Fe-7,7Cr-46,1Si en %at.). La caractérisation par diffraction des rayons X confirme que la nuance M_7Si_6 -Fe est monophasée (Figure V-1). Par contre, dans les deux autres cas, les phases M_7Si_6 -Co et Ni attendues sont présentes mais respectivement associées à un second siliciure de type $Nb_4X_4Si_7$ (X = Co ou Ni).

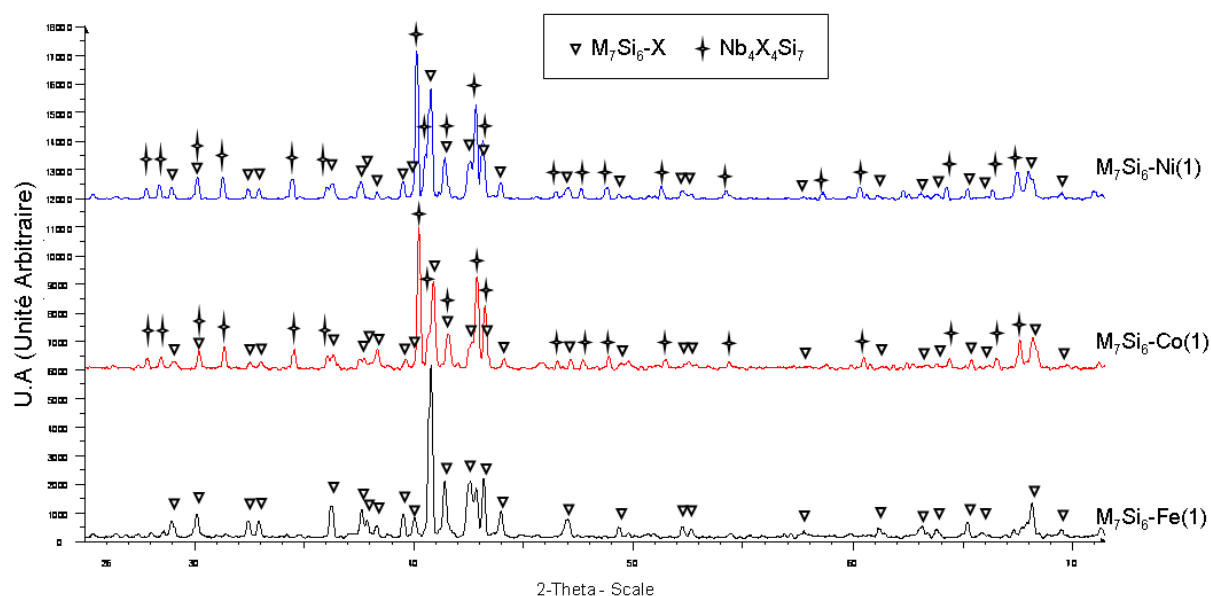


Figure V-1 : Diagrammes de diffraction X obtenus pour les échantillons issus des compositions initiales $Nb_3X_3CrSi_6$ (X = Fe, Co ou Ni).

Les caractérisations métallographiques des échantillons (MEB et sonde) viennent confirmer ces résultats (Figure V-2). A l'issue de l'élaboration, les échantillons présentent peu de défauts de surface. Quelques trous (en noir sur Figure V-2) et une dispersion inhomogène de grains de SiO_2 sont visibles à la surface des échantillons. La synthèse par frittage sous charge permet d'obtenir des échantillons denses et exempts de fissures.

L'échantillon M_7Si_6 -Fe est bien monphasé avec une composition très proche de la composition visée. A l'opposé, pour les échantillons M_7Si_6 -Co(1) et Ni(1), la phase M_7Si_6 est en équilibre avec $Nb_4X_4Si_7$ dont la proportion surfacique atteint pratiquement 50%. Les compositions chimiques des phases déterminées par microsonde sont éloignées des compositions visées initialement. Les phases M_7Si_6 -Co et Ni sont en effet stabilisées avec des teneurs en chrome respectives de 12,8 et 14,3 %at., valeurs bien supérieures à celle contenue dans la phase M_7Si_6 -Fe où $[Cr] = 8,9\%at.$ (mesures expérimentales Figure V-2). Le second siliciure $Nb_4X_4Si_7$ par contre n'accueille que très peu de chrome (max 3%at.)

Ces résultats montrent d'une part que le domaine d'existence de ces deux siliciures est relativement étroit et d'autre part que des ajustements de composition sont nécessaires pour obtenir des échantillons monphasés constitués respectivement des phases M_7Si_6 -Co et Ni.

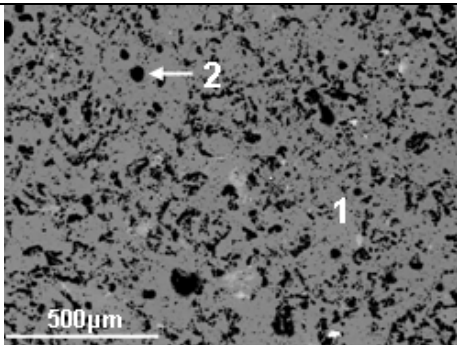
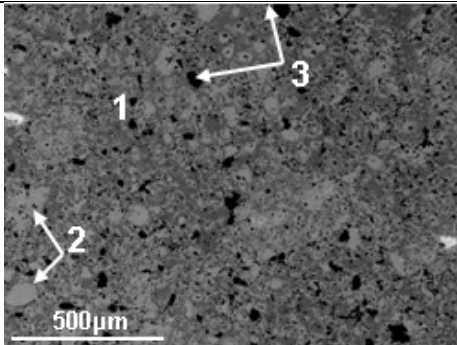
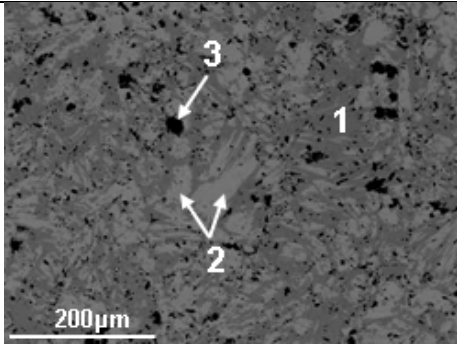
Echantillon	Compositions visées	Analyses microsonde	Images BSE
M_7Si_6 -Fe(1)	$Nb_{23,1}Fe_{23,1}Cr_{7,7}Si_{46,1}$	1) $Nb_{21,3}Fe_{24}Cr_{8,9}Si_{45,8}$ 2) SiO_2	
M_7Si_6 -Co(1)	$Nb_{23,1}Co_{23,1}Cr_{7,7}Si_{46,1}$	1) $Nb_{21,2}Co_{20,8}Cr_{12,8}Si_{45,2}$ 2) $Nb_{25,4}Co_{26,7}Cr_{2,2}Si_{45,5}$ 3) SiO_2	
M_7Si_6 -Ni(1)	$Nb_{23,1}Ni_{23,1}Cr_{7,7}Si_{46,1}$	1) $Nb_{20,6}Ni_{19,3}Cr_{14,3}Si_{44,1}$ 2) $Nb_{25,6}Ni_{25,6}Cr_{2,3}Si_{44,5}$ 3) SiO_2	

Figure V-2 : Bilan des caractérisations métallographiques issues des échantillons préparés à partir de la composition initiale $Nb_3X_3CrSi_6$. Les compositions sonde obtenues sont comparées aux compositions visées.

Une seconde série d'échantillons a ensuite été élaborée à partir des compositions déterminées par microsonde (Figure V-2), suivant le protocole décrit plus haut, afin d'obtenir des échantillons monophasés. Les échantillons ainsi préparés sont broyés et les poudres caractérisées par diffraction des rayons X (Figure V-3). Les phases M_7Si_6 -Co et Ni sont pures et la substitution du fer par le cobalt ou le nickel n'entraîne pas de modifications importantes des clichés de diffraction. Les observations microstructurales et les compositions moyennes des phases sont présentées à la Figure V-4. Les échantillons présentent une bonne densité et peu de défauts de surface. Une fine dispersion de grains de silice avec des tailles comprises entre 5-10 μm est observée.

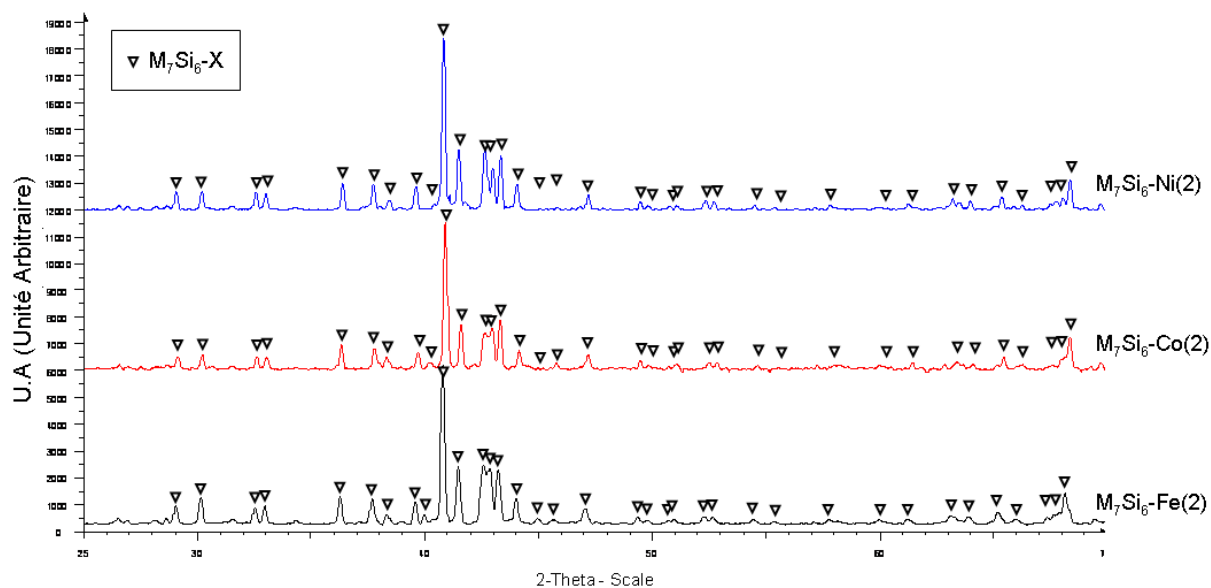


Figure V-3 : Diffractogrammes de rayons X des composés $M_7Si_6-X(2)$ avec $X = Fe, Co$ et Ni après ajustements de composition.

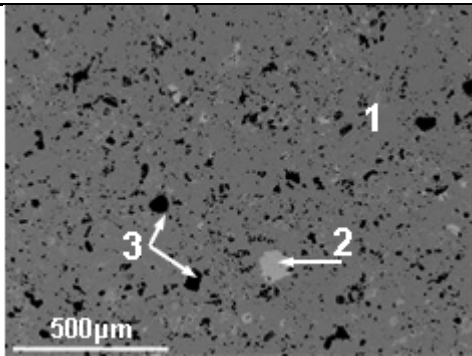
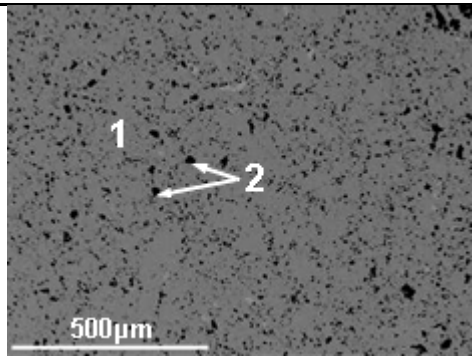
	$M_7Si_6-Co(2)$	$M_7Si_6-Ni(2)$
Compositions visées	$Nb_{21,5}Co_{22,4}Cr_{13,8}Si_{45,5}$	$Nb_{21,6}Ni_{19,3}Cr_{14,8}Si_{45,1}$
Image BSE		
Compositions réelles	1) $Nb_{21,3}Co_{18,9}Cr_{13,9}Si_{45,9}$ 2) $Nb_{32,6}Co_{27,9}Cr_{4,7}Si_{34,6}$ 3) SiO_2	1) $Nb_{22,1}Ni_{19,7}Cr_{13,5}Si_{44,6}$ 2) SiO_2

Figure V-4 : Bilan des analyses microstructurales réalisées sur les échantillons $M_7Si_6-X(2)$ ($X = Co$ ou Ni). Les compositions réelles sont des valeurs moyennes sur 10 points d'analyse à la microsonde.

La substitution du fer par le cobalt ou le nickel se traduit donc essentiellement par des structures M_7Si_6 à teneurs en chrome plus élevées (13-14%) que la phase au fer (8%). Cette augmentation en chrome s'effectue principalement au détriment de la teneur en Co et en Ni, la teneur en Nb restant assez élevée (22%). L'existence de tels écarts de compositions ne peut pas être expliquée par des considérations stériques dans le sens où les tailles des atomes de Fe, Co et Ni sont très semblables. D'ailleurs, les paramètres de maille déterminés pour chacune des nuances sont quasiment identiques [4,11].

Tableau V-1 : Caractéristiques structurales des phases M_7Si_6 issus de [4,11].

	M_7Si_6 -Fe	M_7Si_6 -Co	M_7Si_6 -Ni
a,b (Å)	16,58(2)	16,51(4)	16,57(3)
c (Å)	4,95(6)	4,94(2)	4,94(2)

L'existence de ces phases semble plutôt régie par des considérations électroniques reposant sur le critère de densité moyenne d'électrons par atome nécessaire à la stabilisation de ces siliciures. En se basant sur cette hypothèse, il est possible qu'une densité électronique globale soit nécessaire à la stabilisation de ces phases. Le remplacement du fer par des éléments comme le cobalt et le nickel, qui possèdent des densités électroniques plus importantes, pourrait expliquer pourquoi il est nécessaire d'inclure des quantités plus importantes de chrome pour observer ces siliciures.

Un couple de diffusion M_7Si_6 -Co/ M_7Si_6 -Fe a été réalisé afin de vérifier que la substitution du fer par le cobalt n'avait pas d'autre effet sur la structure de la phase M_7Si_6 . Les plaquettes ont été polies de manière à obtenir une surface miroir, puis, une fois placées en vis-à-vis, emballées dans une feuille de tantale pour limiter la contamination des échantillons par l'oxygène durant le traitement. Le couple a ensuite été porté pendant 5 jours à 1200°C sous argon. L'analyse quantitative de la composition de la zone d'interdiffusion est reportée Figure V-5.

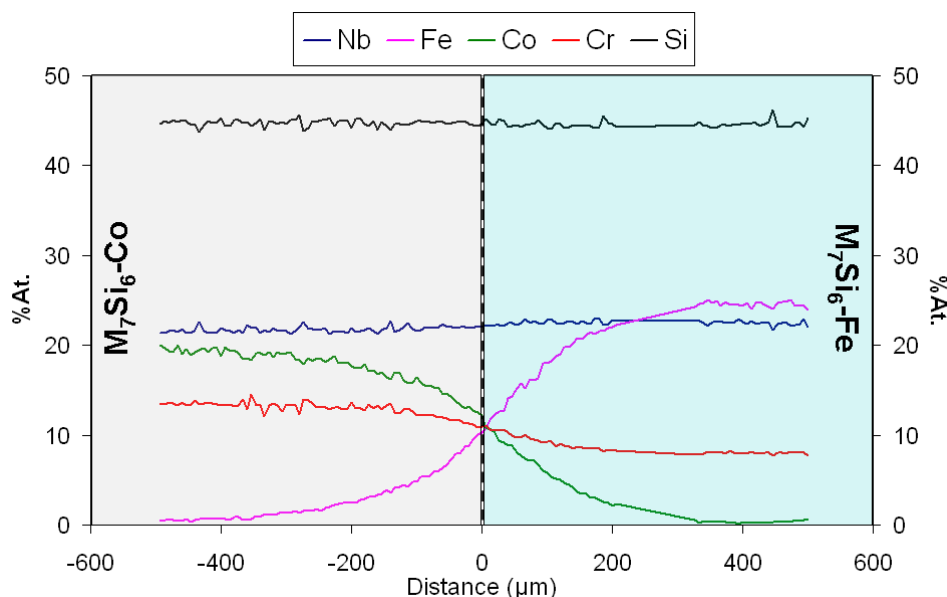


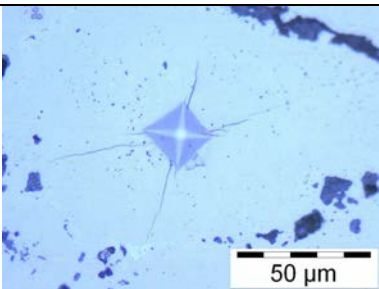
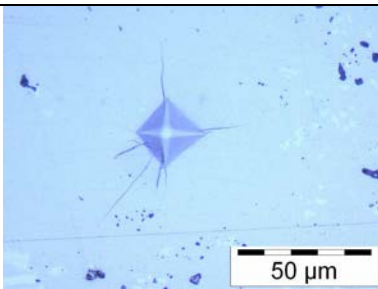
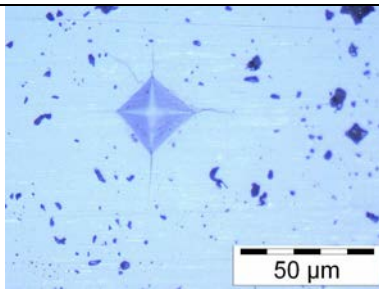
Figure V-5 : Analyses microsonde réalisées sur un couple de diffusion (M₇Si₆-Co)/(M₇Si₆-Fe) après un traitement de 5 jours à 1200°C.

Aucune discontinuité n'apparaît sur les profils de concentration obtenus montrant qu'une solution solide complète existe entre les deux siliciures. La substitution du fer par le cobalt s'accompagne d'une augmentation continue de la teneur en chrome. De la phase au Co vers la phase au Fe, la teneur en Nb croît légèrement passant de 21,3 à 23%at.

Le profil de concentration en silicium reste globalement constant entre les deux phases et les valeurs déterminées sont typiques de celles observées pour ces phases M₇Si₆ (~45,5%at.). La teneur en chrome dans ces phases est donc un paramètre majeur qui assure la stabilité thermodynamique de ce type de siliciure.

Des mesures de dureté Vickers ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre Buehler de type Micromet 5104 et une charge appliquée de 500 g. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau V-2, chaque valeur étant donnée pour une moyenne sur 10 points pris à différents endroits des échantillons. La substitution du fer par le cobalt ou le nickel ne conduit pas à des valeurs de dureté très différentes. L'erreur de mesure est importante car ces composés fragiles fissurent au cours de l'indentation.

Tableau V-2 : Mesures de dureté réalisées sur les phases M_7Si_6 , charge 500 g, durée d'application 5 s.

	M_7Si_6 -Fe	M_7Si_6 -Co	M_7Si_6 -Ni
Aspect de l'empreinte			
Dureté (Hv)	1086 ±51	1200 ±35	1083 ±45

V.1.3. Les phases $Nb_4X_4Si_7$ (X = Fe, Co ou Ni)

Pour élaborer les phases $Nb_4X_4Si_7$, les poudres (Nb, Si, (Fe/Co/Ni)) ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques 4-4-7. A l'issue de l'élaboration, les diffractogrammes de rayons X sur poudre montrent que les échantillons $Nb_4Fe_4Si_7$ et $Nb_4Co_4Si_7$ (Figure V-6) sont monophasés. Par contre, $Nb_4Ni_4Si_7$ est en équilibre avec la phase $NbSi_2$.

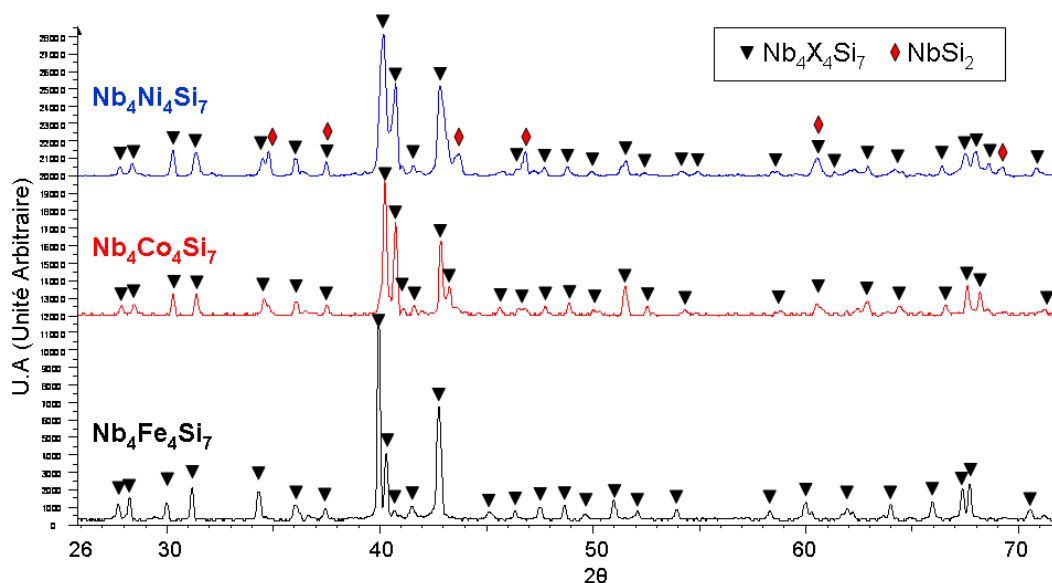


Figure V-6 : Diffractogrammes obtenus à l'issue de l'élaboration par métallurgie des poudres des phases $Nb_4X_4Si_7$.

La Figure V-7 résume les observations MEB réalisées en mode BSE sur les phases $Nb_4X_4Si_7$. Les compositions visées, données en pourcentage atomique, y sont confrontées aux résultats des analyses quantitatives réalisées par microsonde. Globalement tous les échantillons apparaissent homogènes en microstructure et en composition. Ils présentent une très faible porosité et peu de défauts (écaillage, fissuration). Quelques grains de silice et quelques arrachements sont constatés mais ces derniers sont attribués à l'étape de polissage. La phase

de type NbSi₂ identifiée par DRX est bien visible pour la nuance au nickel, sa proportion surfacique équivaut à environ 11% de la surface totale.

Une seconde phase semble également présente en faible quantité dans le cas du siliciure Nb₄Fe₄Si₇. Sa petite taille ne permet pas d'en analyser la composition. Deux nuances de phase Nb₄Co₄Si₇ de compositions distinctes sont détectées pour la phase au cobalt. La phase majoritaire possède une composition proche de la composition visée initialement. La seconde composition respecte globalement la stœchiométrie Nb₄Co₄Si₇, mais la teneur en niobium est légèrement plus élevée que pour la première (29 vs 26,7 %at.). Ce résultat peut éventuellement être attribué à un léger manque d'homogénéité dans cet échantillon. Une phase claire est présente également dans cet échantillon au cobalt, sa taille sub-micrométrique ne permet pas d'en déterminer la composition.

Ainsi, et contrairement aux phases M₇Si₆, le remplacement du fer par les éléments cobalt ou nickel ne modifie pas le domaine d'existence de ces siliciures qui reste proche de la stœchiométrie 4-4-7.

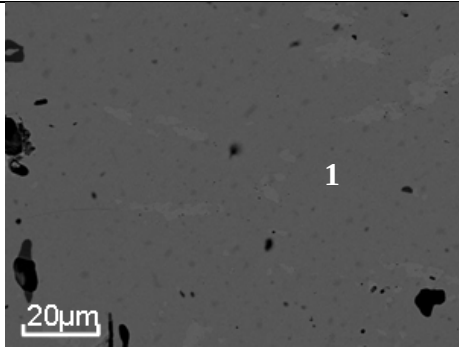
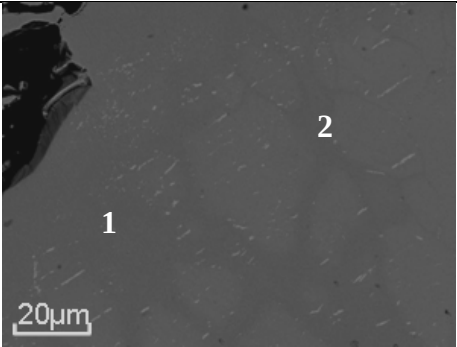
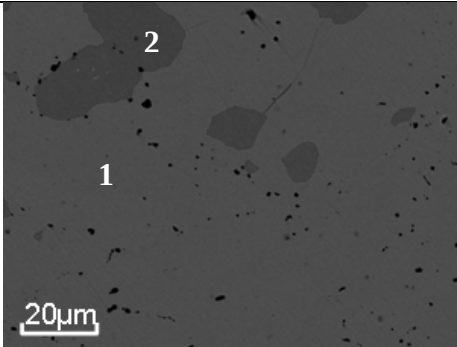
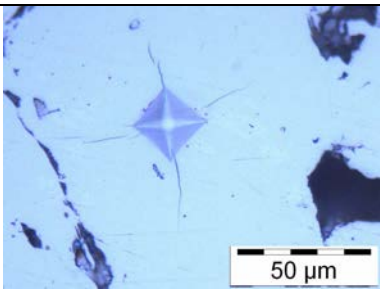
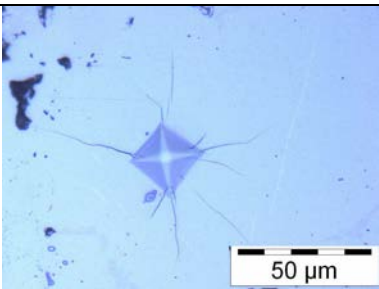
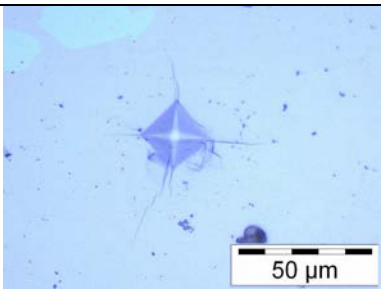
(a) Nb ₄ Fe ₄ Si ₇	(b) Nb ₄ Co ₄ Si ₇	(c) Nb ₄ Ni ₄ Si ₇
		
➤ Composition visée : Nb _{26,67} Fe _{26,67} Si _{46,67}	➤ Composition visée : Nb _{26,67} Co _{26,67} Si _{46,67}	➤ Composition visée : Nb _{26,67} Ni _{26,67} Si _{46,67}
➤ Composition réelle : 1) Nb _{25,7} Fe _{27,1} Si ₄₇	➤ Compositions réelles : 1) Nb _{26,7} Co _{26,3} Si _{46,7} 2) Nb ₂₉ Co ₂₇ Si _{45,1}	➤ Compositions réelles : 1) Nb _{27,2} Ni _{26,6} Si _{45,9} 2) Nb _{31,4} Ni _{2,2} Si _{66,2} (NbSi ₂)

Figure V-7 : Micrographies des phases Nb₄X₄Si₇ préparées par métallurgie des poudres. Les compositions des phases constitutives sont déterminées par microsonde.

Des mesures de dureté Vickers ont également été réalisées sur les phases Nb₄X₄Si₇. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau V-3. La substitution du fer par le cobalt ou le nickel ne conduit pas à des valeurs de dureté très différentes de celle au fer. L'erreur de mesure est importante car ces composés fragiles fissurent au cours de l'indentation.

Tableau V-3 : Mesures de dureté Vikers réalisées sur les phases $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni) , charge 500 g, durée d'application 5 s.

	$\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$	$\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$	$\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$
Aspect de l'empreinte			
Dureté (Hv)	1064 ± 42	1150 ± 49	1174 ± 39

V.2. Comportement en oxydation des phases $\text{Nb}_3\text{X}_3\text{CrSi}_6$ et $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$

V.2.1. Les phases $\text{Nb}_3\text{X}_3\text{CrSi}_6$

V.2.1.1. Données thermogravimétriques

Les échantillons ont été oxydés en condition isotherme à 1100, 1200 et 1300°C pour des durées de 50 heures. Les évolutions des prises de masse des trois siliciures $\text{Nb}_3\text{X}_3\text{CrSi}_6$ avec le temps d'exposition sont présentées Figure V-8.

Les variations de masse enregistrées sont toutes globalement très faibles puisque l'échantillon qui prend le plus de masse à 1300°C ne gagne que 5 mg/cm^2 après 50 h d'exposition. Aux températures inférieures, elles excèdent rarement 1 mg/cm^2 pour ce temps d'exposition.

Toutes les courbes apparaissent globalement paraboliques à l'exception de celle enregistrée pour le nickel à 1300°C qui évolue de manière parabolique dans les premiers instants puis de manière linéaire.

Pour les températures de 1100 et 1200°C, les constantes correspondantes ont été déterminées en reportant les prises de masse en fonction de la racine carrée du temps. Elles sont reportées au Tableau V-4. Pour l'échantillon au fer, deux constantes paraboliques sont données ; l'une correspondant à l'évolution aux temps courts et l'autre aux temps longs. Un comportement identique pour la phase $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-Fe}$ est reporté dans les travaux de Brequel [8].

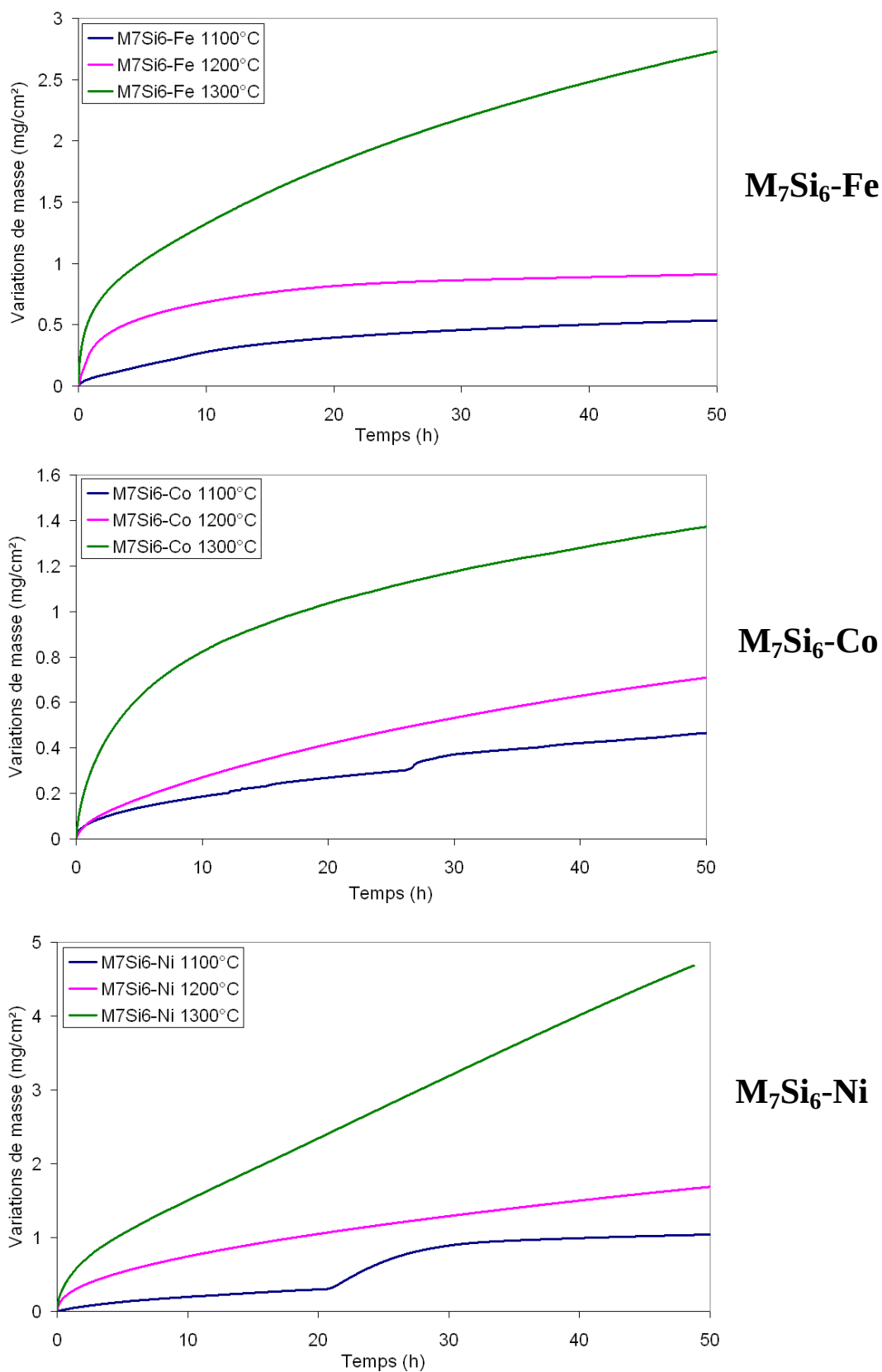


Figure V-8 : Courbes thermogravimétriques enregistrées lors de l'oxydation des siliciures M_7Si_6-X ($X = Fe, Co$ ou Ni) entre 1100 et 1300°C.

Tableau V-4 : Constantes paraboliques déduites des courbes thermogravimétriques à 1100 et 1200°C.

** malgré les décrochements à 1100°C (Figure V-8), la valeur de k_p déterminée est identique pour les deux portions de courbe.*

T (°C)	M ₇ Si ₆ -Fe k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)		M ₇ Si ₆ -Co k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	M ₇ Si ₆ -Ni k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
1100°C	1,2x10 ⁻¹² (t < 6 h)	8,1x10 ⁻¹³ (t > 11 h)	8,6x10 ^{-13*}	1,45x10 ^{-12*}
1200°C	1x10 ⁻¹¹ (t < 5 h)	1,7x10 ⁻¹² (t > 17 h)	3,3x10 ⁻¹²	1,55x10 ⁻¹¹

Les courbes enregistrées à 1100°C pour les siliciures M₇Si₆-Co et Ni présentent toutes deux un décrochement pour des temps de traitement respectifs de 27 et 21 heures. Ces reprises d'oxydation résultent vraisemblablement de la rupture des couches d'oxydes conduisant à une remise à nu du substrat. Il est important de noter qu'entre les deux séquences successives, les constantes d'oxydation paraboliques restent identiques, c'est pourquoi une seule valeur est donnée dans le Tableau V-4.

Les constantes d'oxydation sont du même ordre de grandeur entre les échantillons M₇Si₆-Fe et Co à ces deux températures. Par contre, elles sont d'un ordre de grandeur plus élevées dans le cas de la phase au nickel. Le siliciure substitué au Ni présente donc une résistance à l'oxydation à haute température plus faible que ses homologues au fer et au cobalt. Cette faiblesse est d'autant plus marquée que la température augmente. A 1300°C, l'évolution de la masse du composé M₇Si₆-Ni devient même rapidement linéaire.

Pour les essais d'oxydation menés à 1300°C, le traitement des courbes thermogravimétriques caractéristiques des siliciures M₇Si₆ devient délicat car l'évolution de la prise de masse ne semble pas se produire de manière continue sur toute la durée du traitement. Aussi, les résultats ont été représentés en se basant sur l'équation proposée par Kofstad [12] pour décrire la variation de masse en fonction du temps dans le cas le plus général qui soit et qui permet d'identifier les différents régimes d'oxydation :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = (k.t) \quad (\text{Equation V-1})$$

avec ($\Delta m/S$) la variation de masse par unité de surface, t le temps, k et n deux constantes.

$$\text{Ou} \quad \log\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \frac{1}{n} \log(t) + C \quad (\text{Equation V-2})$$

La représentation utilisant un tracé Log ($\Delta m/S$) vs Log (t) permet d'évaluer le paramètre n qui peut prendre les valeurs 1, 2 ou 3 selon que le régime d'oxydation est respectivement régi par une loi linéaire, parabolique ou cubique.

Dans ce qui suit, nous nous sommes principalement intéressés aux déviations à la loi parabolique ($n=2$) qui reflète qu'une seconde contribution au mécanisme d'oxydation se superpose à la croissance de la couche par diffusion. Par exemple, une valeur de n proche de 2 par valeurs supérieures peut suggérer une tendance à la volatilisation de la couche d'oxyde, alors qu'une valeur inférieure signifie que la prise de masse possède une contribution linéaire et qu'une réaction d'interface est probablement mise en jeu.

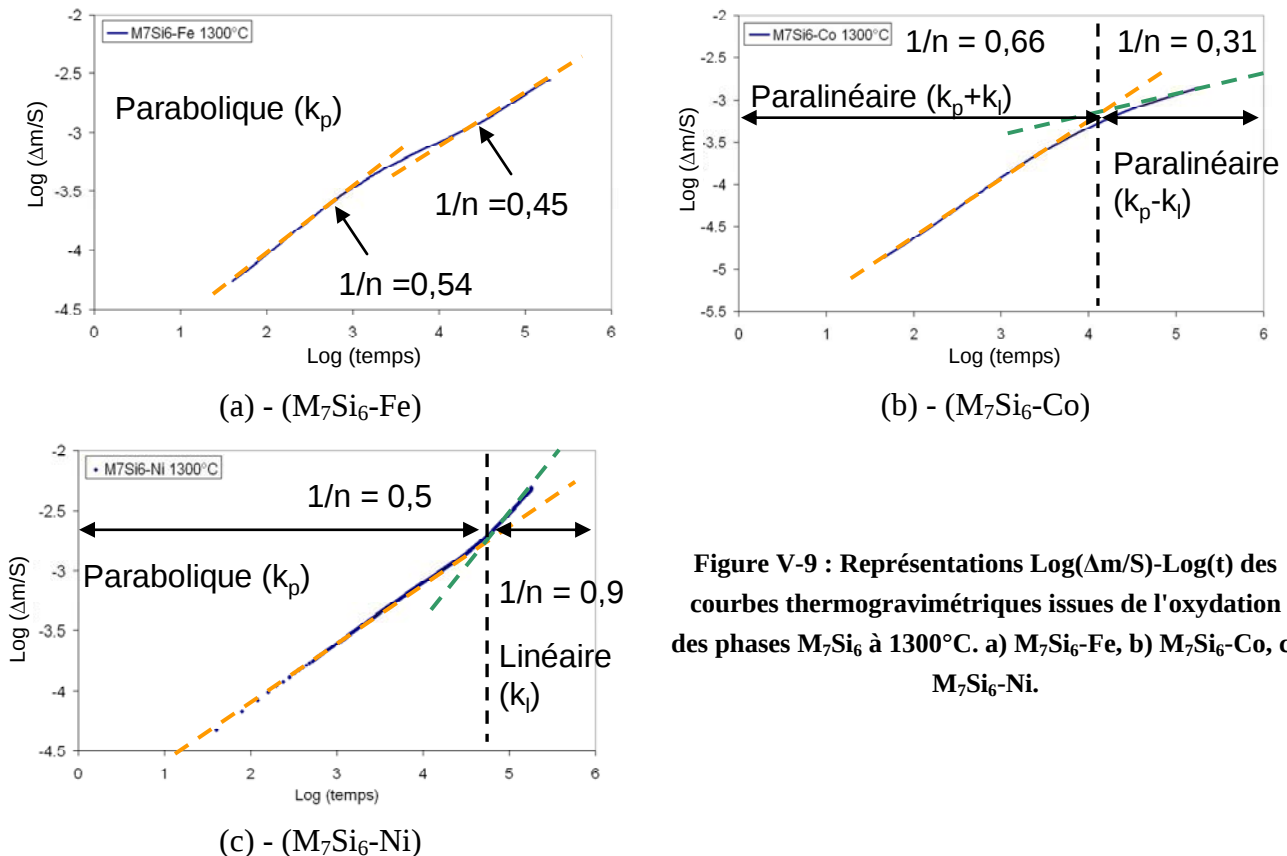


Figure V-9 : Représentations $\text{Log}(\Delta m/S)\text{-Log}(t)$ des courbes thermogravimétriques issues de l'oxydation des phases M_7Si_6 à 1300°C. a) $M_7Si_6\text{-Fe}$, b) $M_7Si_6\text{-Co}$, c) $M_7Si_6\text{-Ni}$.

Les valeurs des constantes n déterminées à l'aide des représentations logarithmiques permettent de tirer un certain nombre de conclusions :

- La phase $M_7Si_6\text{-Fe}$ s'oxyde à 1300°C suivant une loi strictement parabolique pour l'ensemble du temps de traitement avec un exposant n proche de 2.
- L'oxydation du siliciure $M_7Si_6\text{-Ni}$ débute par un régime parabolique ($n=2$). Cette première étape est rapidement suivie d'un régime linéaire où n tend vers 1.
- L'oxydation de la phase $M_7Si_6\text{-Co}$ présente des déviations importantes au modèle d'oxydation parabolique. En début de traitement la valeur de $n \sim 1,5$ laisse penser que l'oxydation suit un régime paralinéaire ou tout du moins qu'une contribution linéaire se rajoute à la contribution parabolique. La valeur de n tend vers 3 pour les temps plus longs. Ce résultat peut être obtenu en supposant une croissance parabolique de la couche d'oxyde et son évaporation simultanée.

Les constantes associées ont été obtenues en traitant les courbes thermogravimétriques une fois que les différents régimes ont été identifiés. Les résultats sont rassemblés au Tableau V-5. Le siliciure M_7Si_6-Co présente à cette température la résistance à l'oxydation la plus élevée.

Tableau V-5 : Constantes paraboliques déduites des courbes thermogravimétriques à 1300°C, k_p exprimée en $(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$ et k_l en $g.cm^{-2}.s^{-1}$. (* valeur moyenne enregistrée)

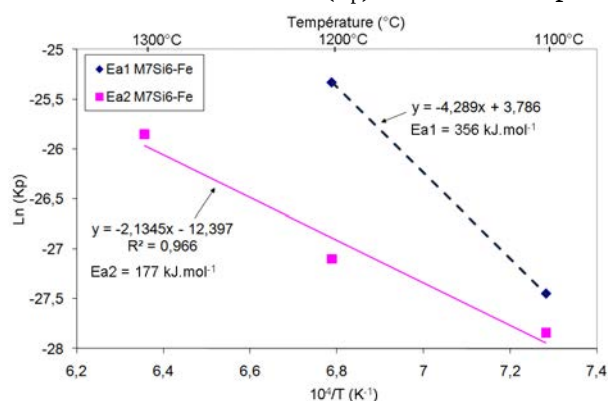
T (°C)	M_7Si_6-Fe	M_7Si_6-Co		M_7Si_6-Ni
1300°C	$5,9 \times 10^{-12}$ *	$k_p (t < 6 \text{ h}) = 2,1 \times 10^{-11}$	$k_p (t > 11 \text{ h}) = 4,75 \times 10^{-12}$	$k_p (t < 12 \text{ h}) = 6,5 \times 10^{-11}$ $k_l (t > 12 \text{ h}) = 2,3 \times 10^{-8}$

Les valeurs des constantes paraboliques d'oxydation obtenues peuvent être reportées dans une représentation d' Arrhenius :

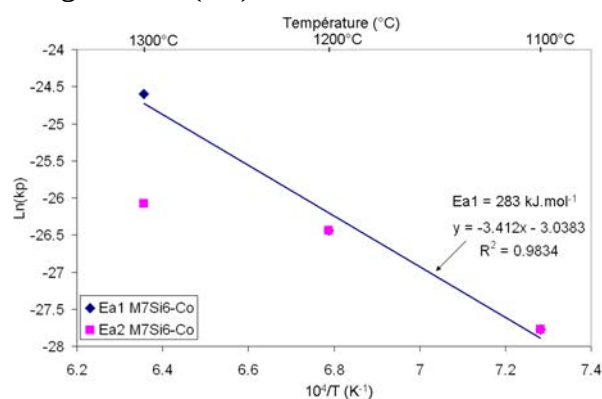
$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

Equation V-3

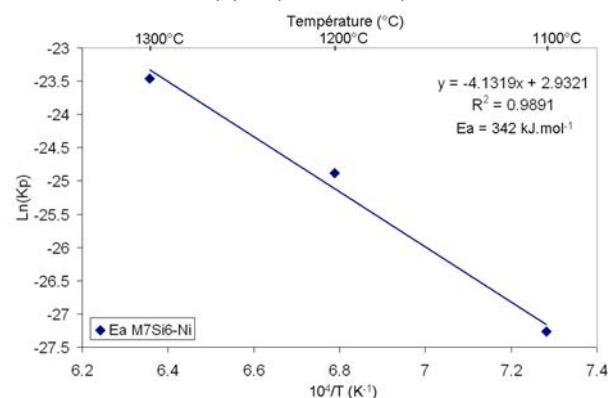
avec E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. En utilisant cette équation, l'énergie d'activation (E_a) peut être déterminée pour chaque cas en traçant $\ln(k_p)$ en fonction de $1/T$. Dans ce cas, la pente de la droite établie équivaut à $-E_a/R$. Les tracés d' Arrhenius $\ln(k_p)$ vs $1/T$ sont reportés à la Figure V-10(a-c).



(a) - (M_7Si_6-Fe)



(b) - (M_7Si_6-Co)



(c) - (M_7Si_6-Ni)

Figure V-10 : Représentations d'Arrhenius des constantes d'oxydation paraboliques déterminées pour l'oxydation des siliciures M_7Si_6 entre 1100 et 1300°C.

Pour la phase M_7Si_6 -Fe (Figure V-10.a), il apparaît clairement que deux mécanismes distincts opèrent lors de l'exposition à haute température. La seconde série de valeurs de k_p (points pourpres Figure V-10.a) montre qu'ils font très probablement référence à un même mécanisme réactionnel. A 1300°C, la première étape, mise en évidence pour des températures inférieures à 1200°C, est supprimée et elle correspond à un état transitoire dont la durée décroît significativement avec la température (points bleus Figure V-10.a).

La Figure V-10.b donne le tracé $\ln(k_p)$ vs $10^4/T$ pour la phase M_7Si_6 -Co. Une nouvelle fois deux mécanismes apparaissent. Alors que les valeurs de k_{p1} conduisent à un bon alignement et permettent de déterminer l'énergie d'activation associée à cette étape, la valeur de k_{p2} déterminée à 1300°C apparaît en dehors et laisse penser à l'intervention d'un second mécanisme thermiquement activé qui n'a pas été relevé avant 1300°C.

Les valeurs de k_p évaluées pour le siliciure M_7Si_6 -Ni font référence à un seul mécanisme.

Les énergies d'activation déduites des tracés d'Arrhenius montrent que la première étape de l'oxydation de ces phases M_7Si_6 -X se produit suivant un mécanisme similaire puisqu'elles sont du même ordre de grandeur (356, 283 et 343 kJ.mol^{-1} pour les intermétalliques au Fe, Co et Ni respectivement). Dans le cas du fer, le développement d'une couche de silice plus épaisse conduit à une énergie d'activation plus faible avec $E_a = 177 \text{ kJ.mol}^{-1}$ signe qu'un changement de mécanisme s'opère. Cette dernière valeur est proche de l'énergie d'activation donnée pour la diffusion de l'oxygène au travers d'une silice amorphe (113 - 130 kJ.mol^{-1} [13,14]). Dans notre cas, la silice apparaît cristallisée ou du moins partiellement ; or il a été montré que la diffusion de l'oxygène au travers de la silice cristallisée est moins aisée [15] et expliquerait la valeur E_{a2} déterminée dans le cas de la phase M_7Si_6 -Fe.

V.2.2. Caractérisation des produits d'oxydation

V.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

La Figure V-11 rassemble les diffractogrammes réalisés sur les surfaces oxydées des échantillons M_7Si_6 . Les oxydes détectés sont principalement Cr_2O_3 , les spinelles XCr_2O_4 avec $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni selon le cas. Le niobium est présent sous la forme d'oxyde mixte NbCrO_4 et la silice apparaît cristallisée (β cristobalite).

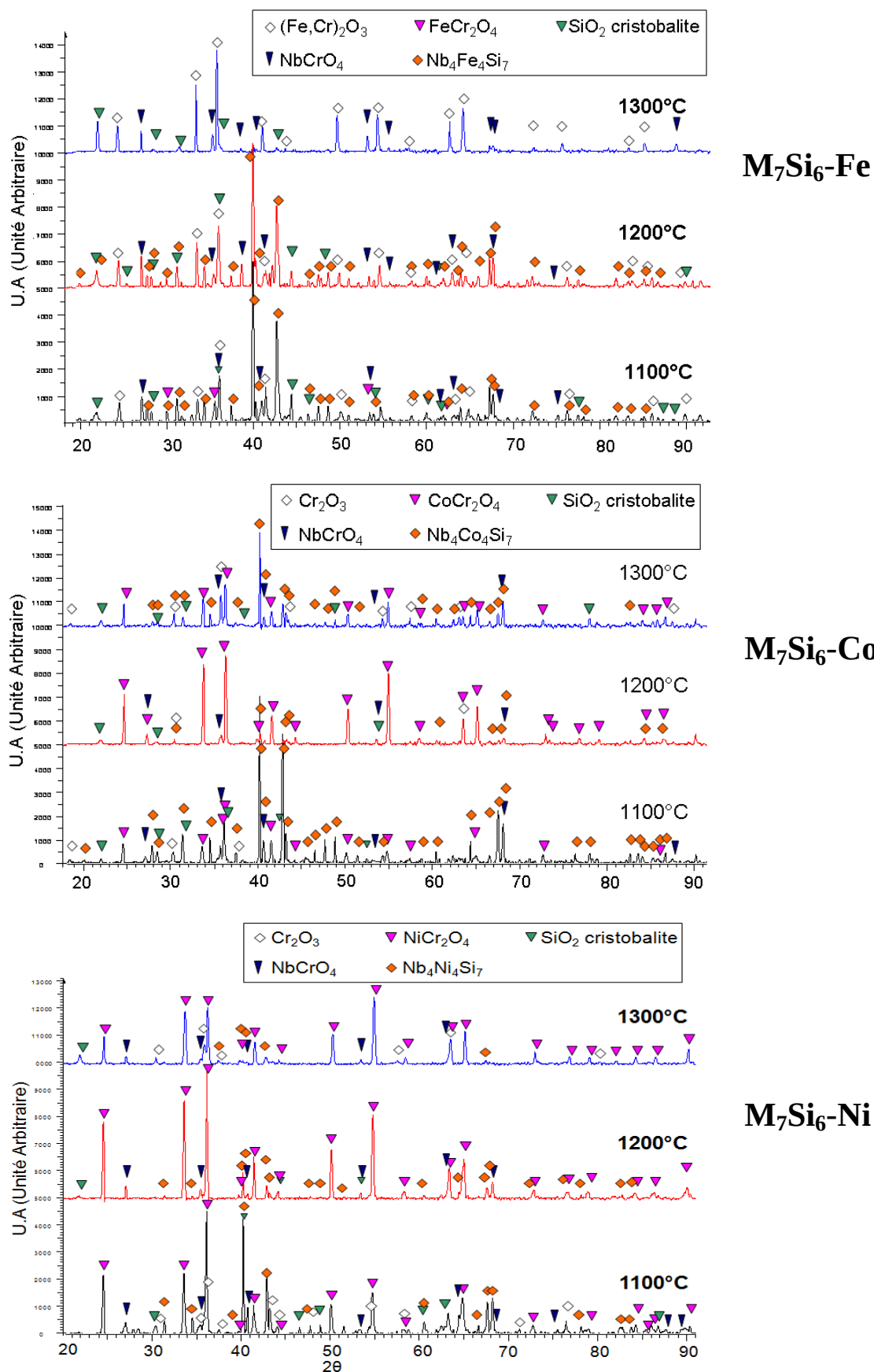


Figure V-11 : Diffractogrammes réalisés sur les surfaces oxydées des siliciures M_7Si_6 après 50 heures d'oxydation à 1100, 1200 et 1300°C.

Dans les trois cas, les intensités relatives des pics liés à la silice croissent avec la température montrant que la quantité d'oxyde cristallisé de ce type devient plus importante quand la température augmente. Les diffractogrammes indiquent également la présence du siliciure $Nb_4X_4Si_7$ résultant de l'oxydation sélective des phases M_7Si_6 . L'observation de ces phases suggère que les couches d'oxydes développées en surface sont relativement fines, en accord avec les variations de masse enregistrées par thermogravimétrie (Figure V-8).

Les substrats M_7Si_6 ne sont quant à eux jamais mis en évidence. Les intensités des pics issus de la phase $Nb_4X_4Si_7$ présente sous l'oxyde décroissent avec la température ; à $1300^\circ C$ cette phase n'est pratiquement plus détectée (Figure V-11 (a-c)). Ceci met en exergue le fait que la couche d'oxyde développée est de plus en plus épaisse masquant ainsi le substrat lors des analyses.

V.2.2.2. Observation des coupes transverses après 50h d'oxydation à $1300^\circ C$

Les très fines couches d'oxydes développées aux températures de $1100^\circ C$ et $1200^\circ C$ rendent difficiles les observations.

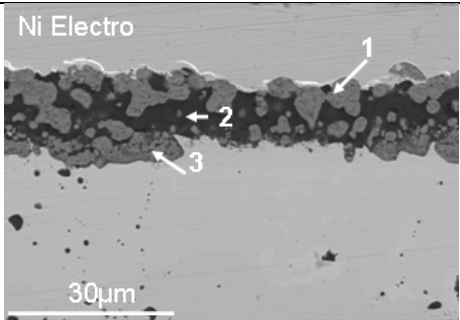
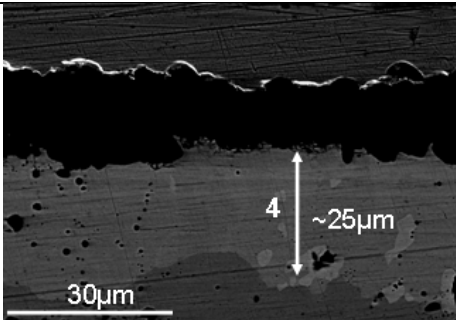
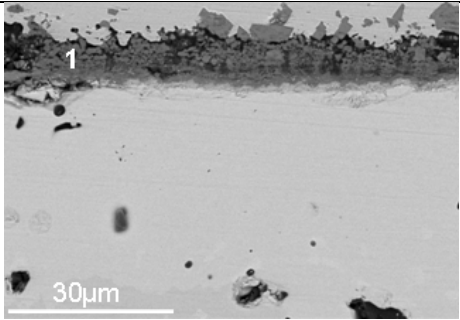
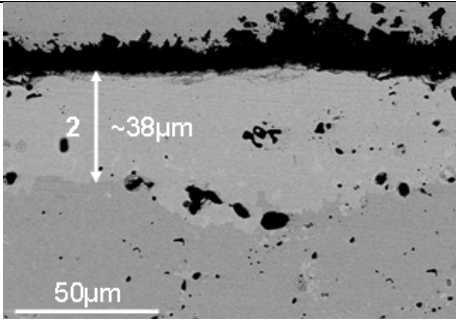
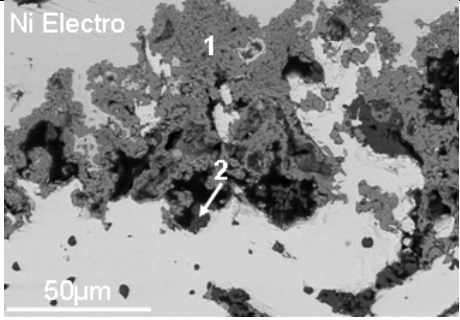
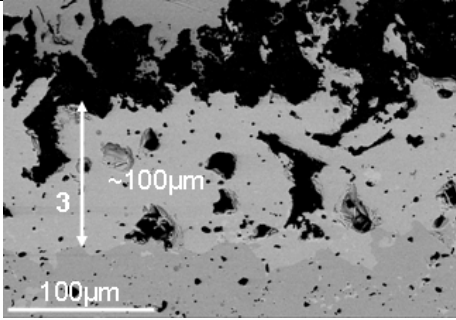
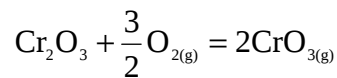
	Couche d'oxyde	Substrat	
M_7Si_6-Fe			1) $(Fe_xCr_y)_2O_3$ 2) SiO_2 3) $(Cr_yFe_x)_2O_3$ 4) $Nb_4Fe_4Si_7$
M_7Si_6-Co			1) Mélange : $Cr_2O_3-CoCr_2O_4-SiO_2$ 2) $Nb_4Co_4Si_7$
M_7Si_6-Ni			1) $Cr_2O_3 + NiCr_2O_4$ 2) SiO_2 3) $Nb_4Ni_4Si_7$

Figure V-12 : Coupes transverses des phases M_7Si_6 après un traitement d'oxydation isotherme de 50 h à $1300^\circ C$.

Aussi, seules les coupes transverses des échantillons oxydés à 1300°C sont présentées (Figure V-12).

La couche d'oxyde formée à la surface du siliciure M_7Si_6-Fe présente une épaisseur moyenne comprise entre 15 et 20 μm . Cette couche se divise en trois parties, les couches externes et internes désignées respectivement par 1 et 3 sur la Figure V-12 s'apparentent à des dérivés de la chromine. La couche externe discontinue est enrichie en fer ($Fe_{28,4}Cr_{13,2}O_{55,6}$) alors que la couche interne est plus riche en Cr ($Cr_{28,9}Fe_{15,1}O_{55,3}$). Les travaux concernant l'étude du diagramme binaire $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ [16,17] montrent que la substitution entre Fe et Cr est complète à 1300°C. La différence de teneur en chrome entre les deux interfaces « substrat/oxyde » et « oxyde/air » pourrait se justifier par l'oxydation de la chromine en oxyde volatil selon :



Cependant, cette évaporation n'a pas été clairement mise en évidence sur les thermogrammes. A 1300°C, une première déviation au régime parabolique est observée ($1/n=0,54$), signe qu'une légère contribution linéaire s'additionne au régime parabolique en début de traitement (Figure V-9). Aux temps longs, l'exposant $1/n$ prend une valeur de 0,45 qui traduit la mise en place d'une faible volatilisation en parallèle d'un régime diffusionnel dominant puisque la variation de masse globale sur le siliciure M_7Si_6-Fe évolue suivant un régime parabolique sur les 50 heures de traitement. Les deux oxydes mixtes Fe-Cr sont séparés par une couche de silice (en noir). C'est elle qui semble principalement responsable de la bonne tenue à l'oxydation.

La couche d'oxyde formée sur M_7Si_6-Co est plus fine (8 μm) et la quantité de silice plus faible que pour la phase au fer. Les observations en microscopie électronique révèlent que les oxydes de chrome et de cobalt sont englobés dans la silice. L'interface oxyde/substrat reste parallèle à la surface initiale et aucune zone d'oxydation préférentielle n'est mise en évidence. A l'opposé, l'oxyde formé sur M_7Si_6-Ni est épais, peu adhérent et poreux. Il est principalement constitué de chromine et de spinelle ($NiCr_2O_4$). Sa morphologie permet d'expliquer l'évolution linéaire observée lors des essais thermogravimétriques présentés plus haut ; cette couche d'oxyde n'apporte en effet aucune protection. La quantité de silice formée lors de l'oxydation est d'ailleurs faible. L'interface oxyde/substrat apparaît cette fois très accidentée et des trous sont présents dans le substrat.

Enfin, les coupes transverses montrent que l'oxydation des phases M_7Si_6 mène systématiquement à la transformation de phases $M_7Si_6 \rightarrow Nb_4X_4Si_7$ sous l'oxyde. Les profils de concentration réalisés par microsonde à travers les faciès présentés à 1300°C sont donnés Figure V-13.

L'oxydation de la nuance M_7Si_6-Fe conduit à la formation d'une sous-couche $Nb_4X_4Si_7$ de 17 μm , contre ~38 μm et 120 μm pour les phases M_7Si_6-Co et Ni respectivement. Ainsi, la

quantité de phase $Nb_4X_4Si_7$ formée à la surface du substrat semble directement liée à la nature du métal de transition. Lors de l'oxydation à $1300^\circ C$, la phase M_7Si_6-Fe accepte un écart à la stœchiométrie de quelques pourcents ($\sim 2,2\%$), puis transite vers la formation de phase $Nb_4Fe_4Si_7$ une fois que la teneur en chrome dans M_7Si_6-Fe devient insuffisante. Ce résultat explique en partie la plus faible zone de diffusion observée pour l'oxydation de M_7Si_6-Fe en comparaison aux deux autres siliciures qui n'admettent aucun écart à la stœchiométrie. En effet aucun gradient de composition n'est mis en évidence sur les profils des phases M_7Si_6-Co et M_7Si_6-Ni . Tout départ de chrome a pour conséquence immédiate la formation de la phase $Nb_4X_4Si_7$.

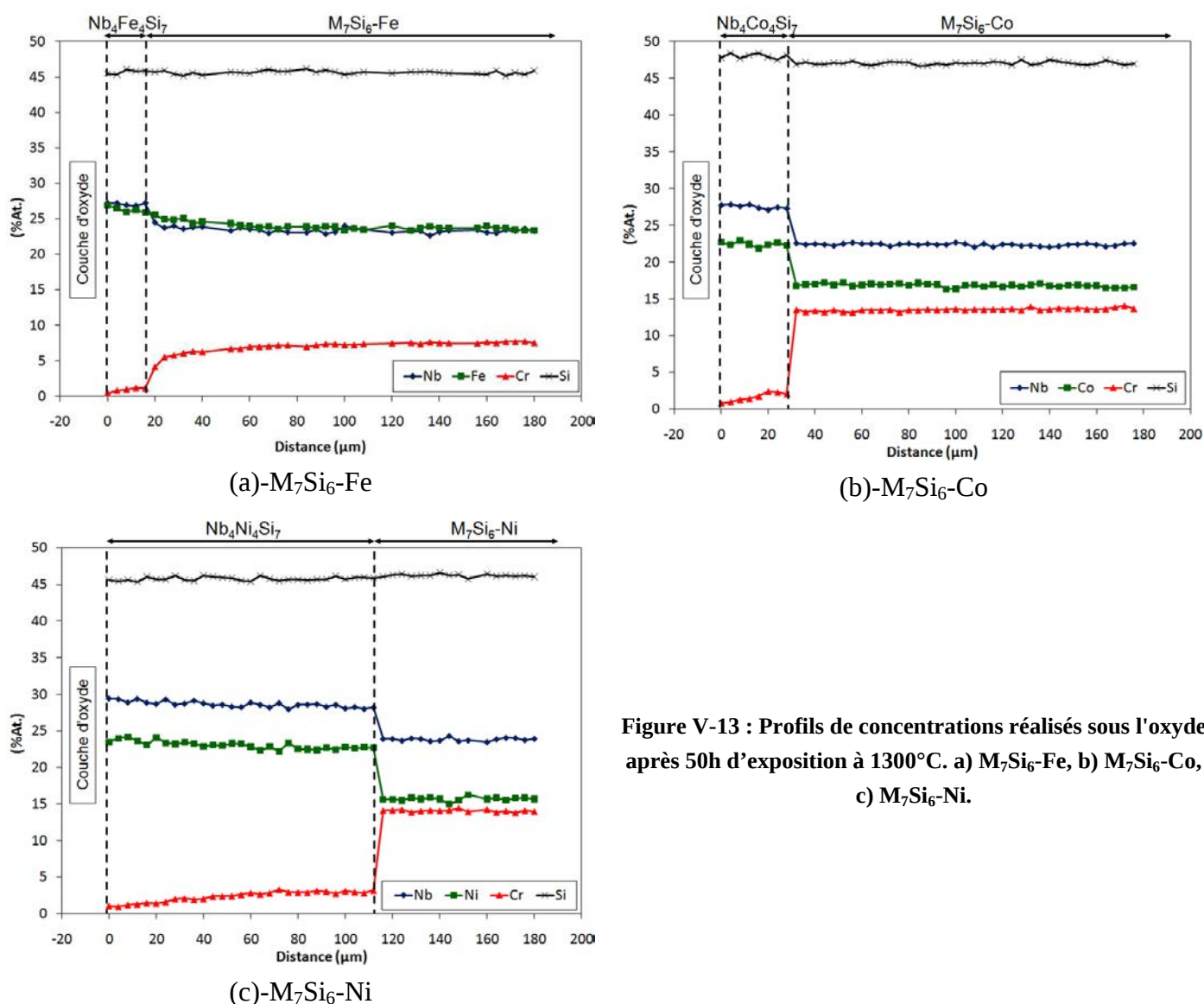


Figure V-13 : Profils de concentrations réalisés sous l'oxyde après 50h d'exposition à $1300^\circ C$. a) M_7Si_6-Fe , b) M_7Si_6-Co , c) M_7Si_6-Ni .

La solubilité limite en chrome dans la phase $Nb_4X_4Si_7$ tend à augmenter lorsque le fer (solubilité 1,2 %at.Cr) est substitué par le cobalt ($\sim 2,4\%$ at.) et encore davantage quand il est

substitué au nickel (3%at.). Les profils en chrome obtenus à travers la phase $Nb_4X_4Si_7$ mettent en évidence des gradients de concentration pour les trois nuances.

La vitesse de formation de cette phase $Nb_4X_4Si_7$ a été évaluée dans chaque cas pour des durées d'oxydation de 7, 15, 24, 50 et 100 heures. L'évolution de l'épaisseur des phases $Nb_4X_4Si_7$ est représentée en fonction de la racine carrée du temps pour une exposition à 1300°C sur la Figure V-14. Les siliciures $Nb_4Fe_4Si_7$ et $Nb_4Co_4Si_7$ croissent selon une loi de type parabolique. Les constantes correspondantes sont respectivement égales à $1,46 \times 10^{-11}$ et $8,13 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeurs en assez bon accord avec les travaux de Bréquel [8] et Zamoum [18, 19, 20].

A l'opposé, la croissance de la phase $Nb_4Ni_4Si_7$ s'écarte du régime de croissance parabolique au delà de 24 heures d'exposition. Ces constatations ne concordent pas avec les résultats des travaux de Brequel [8] pour qui la croissance de la phase $Nb_4X_4Si_7$ se fait suivant un régime parabolique jusqu'à 70 heures d'exposition. En s'affranchissant du point déterminé pour 50h d'exposition à 1300°C, une constante parabolique de croissance peut néanmoins être déterminée pour la phase $Nb_4Ni_4Si_7$. Elle vaut $1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et est d'un ordre de grandeur supérieure aux valeurs déterminées pour la croissance des phases $Nb_4(\text{Fe ou Co})_4Si_7$.

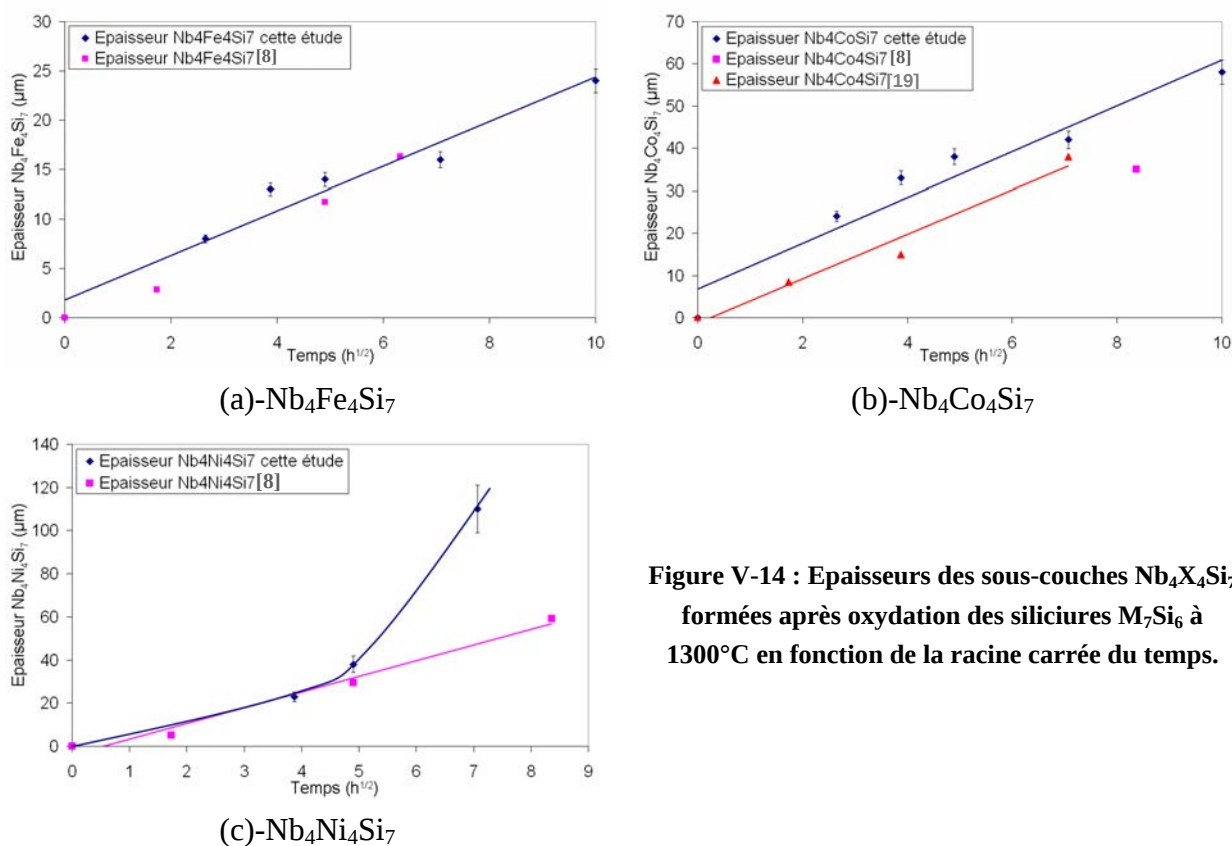


Figure V-14 : Epaisseurs des sous-couches $Nb_4X_4Si_7$ formées après oxydation des siliciures M_7Si_6 à 1300°C en fonction de la racine carrée du temps.

V.3. Discussion sur le comportement en oxydation des phases M_7Si_6

Les siliciures M_7Si_6 ($X = Fe, Co$ ou Ni) sont des phases potentiellement très intéressantes pour les applications à hautes températures. Leur compatibilité avec des substrats tels que le niobium et ses alliages en font des candidats privilégiés pour une utilisation comme revêtements protecteurs à haute température. Les structures cristallographiques des phases M_7Si_6 permettent le remplacement du Fe par d'autres métaux de transition (Co, Ni) moins oxydables sans en modifier la structure.

Toutefois, ces substitutions ne peuvent se faire sans modifier la composition chimique des phases M_7Si_6 et principalement leur teneur en chrome. Alors que le siliciure M_7Si_6-Fe est stabilisé pour une teneur en chrome voisine de 8~9%at., les phases au cobalt et au nickel contiennent des concentrations en chrome plus élevées (13 et 14%at. respectivement). Les valeurs obtenues correspondent aux limites basses du domaine d'existence de ces siliciures. Il n'est pas impossible que ces phases tolèrent davantage de chrome. Dans les trois cas, la teneur en niobium reste globalement constante et proche de 21-22%at. La somme des concentrations en métal X et en Cr conduit systématiquement à une valeur moyenne de 33%at. Cette constatation permet de supposer que le chrome se substitue principalement au métal de transition X dans la structure des phases M_7Si_6 . D'ailleurs, le remplacement du fer par des éléments de taille comparable (~125 pm) n'entraîne pas de modifications cristallographiques importantes puisque les paramètres de maille déterminés pour les trois siliciures sont peu différents [4,11].

La substitution du fer par le cobalt ou le nickel permet donc de disposer d'une phase M_7Si_6 contenant à la fois un métal plus noble que le fer, et donc moins oxydable, et d'une teneur en chrome plus importante et susceptible d'apporter une protection plus efficace vis-à-vis de l'oxydation à haute température.

Les thermogrammes enregistrés entre 1100 et 1300°C ont montré que la vitesse d'oxydation des siliciures M_7Si_6 est régie par la diffusion en phase solide (régime parabolique). Les constantes d'oxydation déterminées pour chacun des trois siliciures ont été reportées dans le diagramme d'Hindam et Whittle ($\ln(k_p)$ vs $1/T$) (Figure V-15) où les valeurs³ peuvent être comparées à celles des alliages alumine et chromine formeurs [21].

Les valeurs de k_p des siliciures M_7Si_6-Fe et Co sont relativement proches et situées « à mi-distance » entre les alliages chromine et silice formeurs. A l'opposé, le siliciure au Ni présente des constantes d'oxydation paraboliques comparables à celles d'alliages alumine formeurs. Il est curieux de constater que ni le caractère chromine formeur, ni le caractère silice formeur ne s'affirme majoritairement malgré le fait que des couches d'oxydes distinctes (de SiO_2 et de Cr_2O_3) soient observées (pour le siliciure au fer notamment). Les valeurs de k_p peuvent donc

³ Les constantes paraboliques mentionnées sur la Figure V-15 sont uniquement celles déterminées sur les temps longs où le régime d'oxydation peut être considéré comme stationnaire.

être considérées comme des valeurs moyennes reflétant la diffusion des espèces chimiques dans l'ensemble des couches formées.

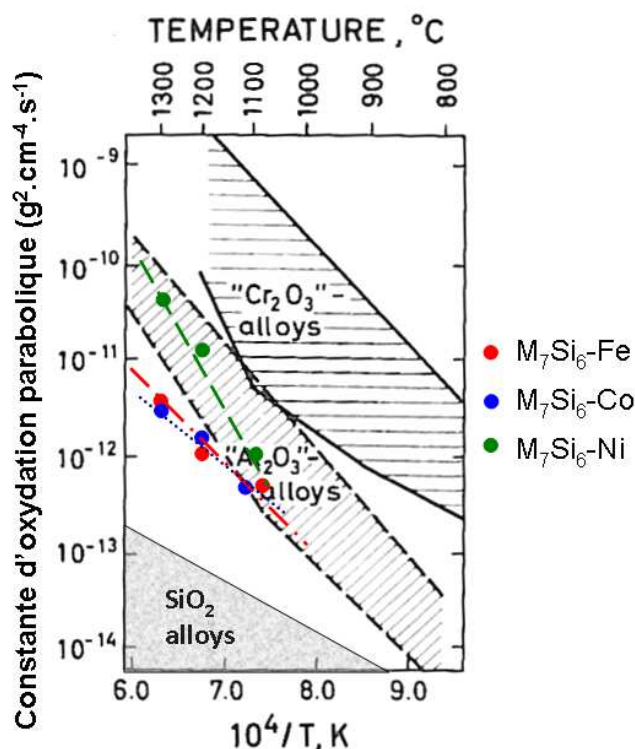


Figure V-15 : Comparaison des valeurs de k_p déterminées pour l'oxydation des siliciures M_7Si_6 entre 1100 et 1300°C et les valeurs typiques constatées pour des alliages chromine, alumine et silice formeurs [21].

SiO_2 et Cr_2O_3 sont les oxydes majoritaires à la surface du siliciure au fer et peuvent donc être considérés comme ceux assurant la protection de la phase M_7Si_6 -Fe, la silice et les spinelles XCr_2O_4 sont les principaux produits d'oxydation des phases au cobalt et au nickel (Figure V-11). Dans tous les cas, l'ensemble des éléments constitutifs des siliciures est retrouvé dans les oxydes couvrant la surface à l'issue des essais d'oxydation (Nb dans $NbCrO_4$, X dans $(Cr,Fe)_2O_3$ ou XCr_2O_4 , Cr dans Cr_2O_3 et XCr_2O_4 et Si dans SiO_2).

Ces oxydes ont pu éventuellement se former au cours des premiers instants d'exposition à haute température puisqu'ensuite l'oxydation des phases M_7Si_6 devient rapidement sélective, la preuve expérimentale étant la formation de la phase $Nb_4X_4Si_7$ pauvre en chrome à l'interface substrat-couche d'oxyde.

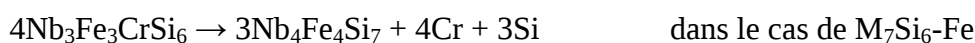
L'étude de la croissance des phases $Nb_4X_4Si_7$ durant l'oxydation des siliciures M_7Si_6 a montré que cette phase se développe suivant une loi de type parabolique. Les valeurs de k_p pour la croissance des phases $Nb_4X_4Si_7$ sont rappelées dans le Tableau V-6.

Tableau V-6 : Constantes de croissance paraboliques des phases $Nb_4X_4Si_7$ lors de l'oxydation des phases M_7Si_6 à 1300°C. Dans le cas de $Nb_4Ni_4Si_7$ la valeur de k_p est déterminée sur 24 heures d'exposition.

	$Nb_4Fe_4Si_7$	$Nb_4Co_4Si_7$	$Nb_4Ni_4Si_7$
$k_{p(Nb_4X_4Si_7)}$ en $(cm^2.s^{-1})$	$1,46 \times 10^{-11}$	$8,13 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-10}$

Dans le cas où les masses volumiques sont globalement identiques, l'épaisseur de la pièce reste alors globalement inchangée et c'est la transformation de phase qui apporte les éléments Cr et Si nécessaires à l'entretien des propriétés protectrices de la couche d'oxyde.

Ainsi, selon les cas, la transformation de phase $M_7Si_6 \rightarrow Nb_4X_4Si_7$ conduit à la libération de chrome et de silicium suivant les réactions :



et

$8Nb_{2,5}X_{2,5}Cr_2Si_6 \rightarrow 5Nb_4X_4Si_7 + 16Cr + 13Si$ dans le cas des siliciures M_7Si_6 -Co et M_7Si_6 -Ni (la stœchiométrie de ces phases M_7Si_6 ($Nb_{2,5}X_{2,5}Cr_2Si_6$) étant modifiée au regard des analyses microsonde).

En normalisant ces réactions à une mole de réactif il vient :



et



Ainsi, selon des réactions normalisées, la transformation M_7Si_6 -(Co/Ni) en $Nb_4X_4Si_7$ conduit à la libération de quantités de chrome et de silicium deux fois plus importantes que dans le cas de M_7Si_6 -Fe. Cette transformation s'accompagne nécessairement d'une variation de volume de la zone affectée qui n'est visualisée que dans le cas de la phase au nickel où de nombreuses porosités et/ou fissures sont présentes dans la phase $Nb_4Ni_4Si_7$. Les faibles quantités de phase $Nb_4X_4Si_7$ formées dans les deux autres cas n'induisent pas ce type de modifications. L'épaisseur de la couche $Nb_4Co_4Si_7$ développée suite à l'oxydation de M_7Si_6 -Co pendant 50h à 1300°C atteint 38 μm contre 17 μm dans le cas du fer et 120 μm dans le cas du nickel (Figure V-16).

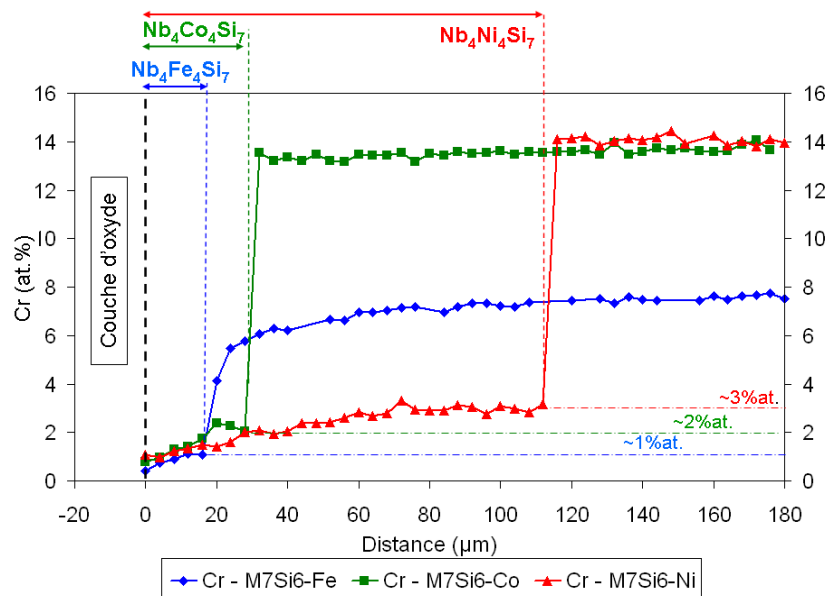


Figure V-16 : Comparaison des profils de concentration en Cr réalisés sur les phases M_7Si_6 après un traitement de 50h à 1300°C.

Les coefficients de diffusion du chrome dans chacune des phases $Nb_4X_4Si_7$ peuvent être estimés sur la base de la quantité de chrome ayant traversé l'interface substrat/couche d'oxyde pendant le temps t . En se basant sur l'équation ci-dessous :

$$Q = \frac{2 \cdot S \cdot C_s \cdot \sqrt{D_{Cr}^{447}} \cdot \sqrt{t_f}}{\sqrt{\pi}} \quad \text{Equation V-4}$$

avec S la surface, Q le nombre de mole de chrome affectées par la diffusion C_s la concentration en chrome dans une mole de phase M_7Si_6 , D_{Cr}^{447} le coefficient de diffusion du chrome dans la phase $Nb_4X_4Si_7$ naissante en surface lors de l'oxydation et t_f le temps de traitement. Il est important de noter que plusieurs hypothèses ont été posées pour l'estimation des coefficients de diffusion, à savoir :

- Les valeurs ne tiennent pas compte des variations de volume lors de la transformation de phase $M_7Si_6-X \rightarrow Nb_4X_4Si_7$ (comparaison des valeurs moyennes des masses volumiques 6,5 [22] vs 6,6 [23] $g \cdot cm^{-3}$)
- La récession de la surface du substrat durant l'oxydation a été négligée au regard des faibles épaisseurs des couches d'oxydes développées.

Les résultats sont comparés aux valeurs des constantes associées à la croissance des couches $Nb_4X_4Si_7$ montrant la bonne adéquation entre la quantité de chrome libérée et l'épaisseur de couche de la phase $Nb_4X_4Si_7$ consommée :

$$\begin{array}{ll} D_{Cr}^{447Fe} = 3,49 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} & \text{vs} \quad k_{p447Fe} = 1,46 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ D_{Cr}^{447Co} = 4,59 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} & \text{vs} \quad k_{p447Co} = 8,13 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ D_{Cr}^{447Ni} = 4,16 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} & \text{vs} \quad k_{p447Ni} = 1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{array}$$

Ces valeurs semblent également en accord avec les constantes d'oxydation paraboliques déterminées à 1300°C et rappelées au Tableau V-7.

Tableau V-7 : Constantes paraboliques déduites des courbes thermogravimétriques à 1300°C, avec k_p exprimée en $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ et k_l en $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

T (°C)	$\text{M}_7\text{Si}_6\text{-Fe}$	$\text{M}_7\text{Si}_6\text{-Co}$		$\text{M}_7\text{Si}_6\text{-Ni}$
1300°C	$5,9 \times 10^{-12}$	$k_p (t < 6\text{h}) = 2,1 \times 10^{-11}$	$k_p (t > 11\text{h}) = 4,75 \times 10^{-12}$	$k_p (t < 12\text{h}) = 6,5 \times 10^{-11}$ $k_l (t > 12\text{h}) = 2,3 \times 10^{-8}$

La constante d'oxydation et la vitesse de diffusion du chrome dans la phase $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ sont liées. De plus, l'énergie d'activation déduite des valeurs de k_p associées au processus initial d'oxydation est de l'ordre de 300 kJ/mol, valeur supérieure à celle caractérisant la diffusion du Cr dans la chromine [12]. Aussi, cette valeur d'énergie semble plus caractéristique de la difficulté à initier la transformation de la phase 7/6 en 4/4/7.

La faible vitesse de diffusion du chrome dans $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ et particulièrement dans $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ semble être l'étape limitante à la formation de la chromine. Avec un flux faible de chrome qui traverse la surface, l'oxydation de la phase $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ est possible et mène à la formation d'une couche de silice protectrice. A l'opposé, la vitesse de diffusion du chrome dans $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ est suffisamment élevée pour assurer son transport depuis la phase M_7Si_6 jusqu'à la surface et imposer un fort flux de chrome à l'interface métal/oxyde.

Celui-ci réagit alors avec les produits d'oxydation de la phase $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ en produisant des oxydes non protecteurs (principalement des spinelles).

Les différents résultats obtenus ont montré que lors de l'oxydation des phases M_7Si_6 une sous-couche de $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ plus ou moins épaisse se met en place très rapidement. A ce stade il est légitime de penser que dès lors qu'une épaisseur critique de phase $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ est atteinte, le comportement en oxydation du matériau n'est plus celui des phases M_7Si_6 mais plutôt celui de la $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$. C'est pourquoi la seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du comportement en oxydation des phases $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ à hautes températures.

V.4. Comportement en oxydation des phases $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$

V.4.1. Analyses thermogravimétriques

Le comportement en oxydation des siliciures $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ (X=Fe Co ou Ni) est caractérisé par thermogravimétrie sur 100 heures aux températures de 1100, 1200 et 1300°C (Figure V-17). Sur cette figure est volontairement représentée, en plus de la prise de masse lors du palier isotherme (100 h), la prise de masse lors de la montée en température (20°/min). L'utilisation de la thermobalance symétrique permet de s'affranchir de la poussée d'Archimède lors de la

chauffe de sorte que la prise de masse associée à cette étape rend compte du comportement réel des échantillons.

Les courbes thermogravimétriques obtenues ne correspondent pas toujours à ce qui est généralement observé pour des alliages résistants à l'oxydation. En effet, l'évolution des courbes peut être parabolique ou linéaire voire paralinéaire mais les prises de masse restent faibles.

Durant la montée en température, les échantillons sont tous sujets à une prise de masse rapide avant d'atteindre le régime stationnaire. Toutefois le gain de masse est particulièrement élevé pour l'échantillon au cobalt, compris entre 3,73 et 5,06 mg/cm² pour des températures allant de 1100 à 1300°C, alors qu'elle est très faible pour l'échantillon au nickel (0,1 mg/cm²).

Ces résultats montrent qu'une quantité importante d'oxyde se forme à la surface de Nb₄Co₄Si₇ avant que ces oxydes établissent une couche protectrice.

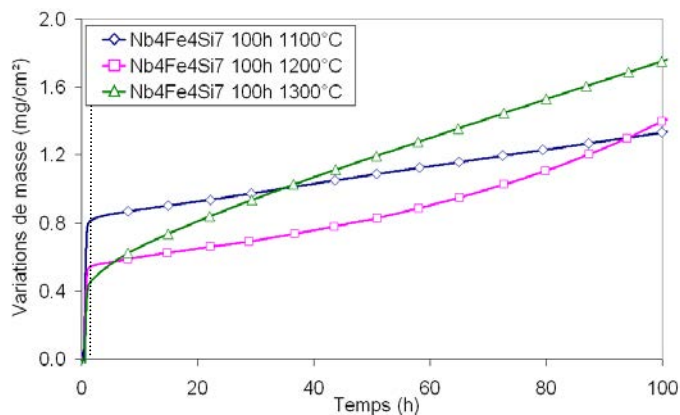
Pour tous, l'arrivée sur le palier isotherme se traduit par un fort ralentissement de la vitesse d'oxydation.

- La nuance Nb₄Fe₄Si₇ s'oxyde linéairement pour des températures inférieures à 1300°C avec des constantes d'oxydation linéaires (Figure V-17) avoisinant 1,4x10⁻⁹ g.cm⁻².s⁻¹ que ce soit à 1100 ou 1200°C. A 1200°C, la vitesse d'oxydation tend à s'accélérer après une trentaine d'heures d'exposition pour devenir linéaire à la fin de l'essai. A 1300°C, la variation de masse de la phase Nb₄Fe₄Si₇ en fonction du temps évolue selon une loi paralinéaire de type $(\Delta m/S) = \sqrt{k_p t} + k_l t$. A cette température les valeurs des constantes parabolique et linéaire déterminées sont respectivement de 1x10⁻¹² g².cm⁻⁴.s⁻¹ et 2,08x10⁻⁹ g.cm⁻².s⁻¹.

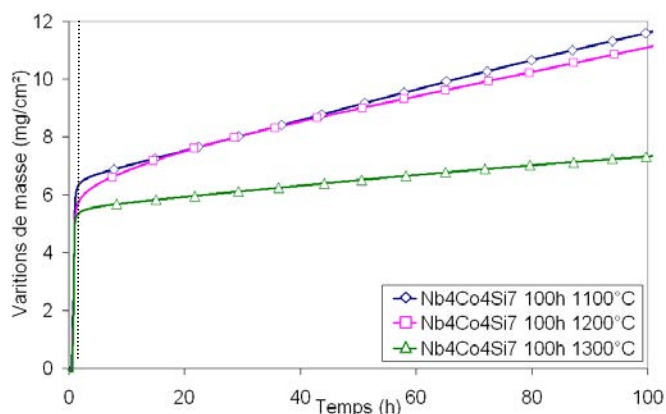
- L'oxydation à 1100°C du siliciure Nb₄Co₄Si₇ est régie par une loi linéaire sur l'ensemble du palier isotherme (Figure V-17). L'augmentation de la température de traitement a pour effet de réduire les cinétiques d'oxydation. Le régime d'oxydation devient paralinéaire à 1200°C et tend vers un régime parabolique à 1300°C. Ce changement suppose une modification importante du caractère protecteur des produits d'oxydation.

- Enfin, contrairement à ses homologues au fer et au cobalt, les variations de masse de l'échantillon Nb₄Ni₄Si₇ à 1100 et 1200°C évoluent suivant une loi parabolique et la vitesse d'oxydation augmente avec la température. Les constantes paraboliques restent très faibles (5x10⁻¹⁴ g².cm⁻⁴.s⁻¹ à 1100°C, 1,53x10⁻¹² g².cm⁻⁴.s⁻¹ à 1200°C). A 1300°C la prise de masse en fonction du temps devient paralinéaire du type $(\Delta m/S) = \sqrt{k_p t} - k_l t$ et le traitement de la courbe permet d'extraire une constante parabolique et une constante linéaire négative. Toutefois les éléments initialement

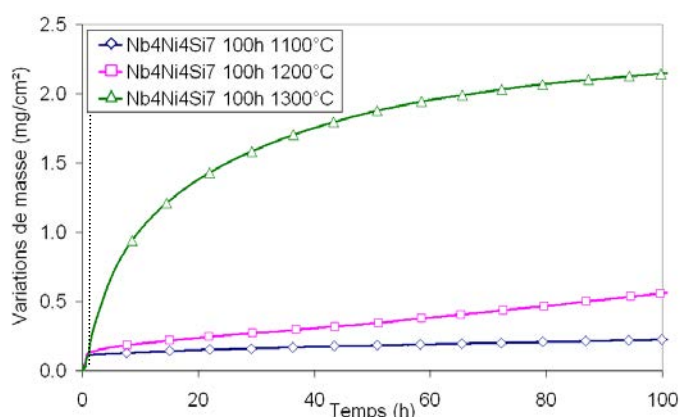
présents dans le substrat (Nb, Ni et Si) et les conditions oxydantes utilisées ne devraient pas conduire à la formation d'espèces volatiles lors de l'oxydation. Dans ce cas, l'explication peut venir d'une modification du caractère protecteur de la couche d'oxyde avec la température.



Nb₄Fe₄Si₇	1100°C	1200°C	1300°C
$(\Delta m/S)_{\text{chauffe}}$ (mg/cm ²)	0,74	0,52	0,41
k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	-	-	1x10 ⁻¹²
k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	1,40x10 ⁻⁹	(t < 35h) 1,43x10 ⁻⁹	2,08x10 ⁻⁹



Nb₄Co₄Si₇	1100°C	1200°C	1100°C
$(\Delta m/S)_{\text{chauffe}}$ □ (mg/cm ²)	3,73	4,82	5,06
k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	-	6x10 ⁻¹¹	7,8x10 ⁻¹²
k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	1,44x10 ⁻⁸	3,2x10 ⁻⁸	1,5x10 ⁻⁹



Nb₄Ni₄Si₇	1100°C	1200°C	1300°C
$(\Delta m/S)_{\text{chauffe}}$ (mg/cm ²)	0,10	0,12	0,11
k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	5x10 ⁻¹⁴	(t < 35h) 2,65x10 ⁻¹³ (t > 35h) 1,53x10 ⁻¹²	3,3x10 ⁻¹¹
k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	-	-	-3,9x10 ⁻⁹

Figure V-17 : Courbes thermogravimétriques obtenues lors de l'oxydation des phases Nb₄X₄Si₇ pendant 100h à 1100, 1200 et 1300°C (la ligne pointillée indique l'arrivée sur le palier isotherme).

V.4.2. Produits d'oxydation de la phase $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$

V.4.2.1. Analyses par diffraction des rayons X

Les surfaces des siliciures oxydés entre 1100°C et 1300°C sont caractérisées par diffraction des rayons X (Figure V-18). Quelle que soit la température d'exposition, le substrat $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ reste visible. L'intensité des pics diminue avec la température de traitement. Les principaux oxydes détectés en surface sont l'hématite (Fe_2O_3), un oxyde mixte NbFeO_4 et la forme cristobalite de la silice. L'oxyde mixte NbFeO_4 est présent en quantité importante à 1100°C et 1200°C, mais n'est pratiquement plus identifié à 1300°C. L'oxyde de fer (Fe_2O_3) devient l'oxyde principalement observé à mesure que la température d'exposition augmente. La proportion de silice reste difficilement appréciable par cette méthode.

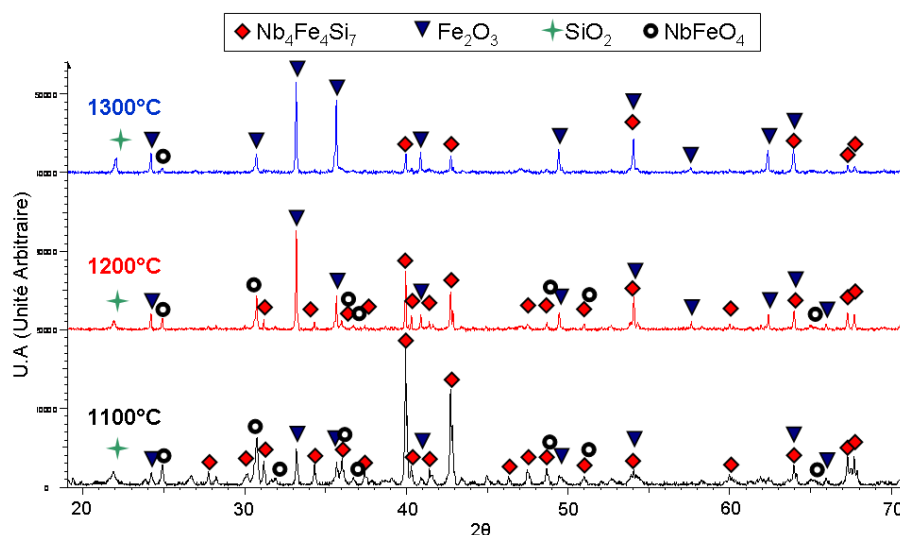


Figure V-18 : Diffractogrammes de la phase $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ oxydée pendant 100h à 1100, 1200 et 1300°C.

Dans le but de comprendre l'origine de la prise de masse importante lors des montées en température, la croissance des oxydes a été suivie par diffraction des rayons X *in situ* jusqu'à 1100°C. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau V-8.

Jusqu'à 1000°C et 1h45 de traitement d'oxydation, l'oxyde de fer (Fe_2O_3) est le seul oxyde visible sur le diffractogramme de rayons X. A 1050°C et après deux heures de traitement, l'oxyde mixte FeNbO_4 est observé et il faut attendre 1100°C pour visualiser la cristobalite. La nature des oxydes identifiés n'est plus modifiée par la suite. Bien que la silice ne soit pas détectée sur le début du test, cet oxyde doit se former très tôt lors de l'oxydation, sa cristallisation s'opérant dans un second temps. Par contre si elle n'est pas en quantité suffisante, les oxydes de fer et de niobium à croissance rapide peuvent se développer et expliquer la prise de masse importante lors de la chauffe.

Tableau V-8 : Phases détectées durant le suivi par diffraction des rayons X *in situ* lors de l'oxydation du siliciure Nb₄Fe₄Si₇. La phase en italiques constitue le substrat initial.

Paramètres	Durée totale d'exposition (h)	Phases détectées
T _{amb} → 950°C à 20°C/min	~0h45	<i>Nb₄Fe₄Si₇</i> , Fe ₂ O ₃
950°C → 1000°C monté en 1h	1h45	<i>Nb₄Fe₄Si₇</i> , Fe ₂ O ₃
T = 1050°C	2h	<i>Nb₄Fe₄Si₇</i> , Fe ₂ O ₃ , traces de FeNbO ₄
1050°C → 1100°C t = 0 à 1100°C	2h20	<i>Nb₄Fe₄Si₇</i> , Fe ₂ O ₃ , FeNbO ₄
t = 20min 1100°C	2h40	<i>Nb₄Fe₄Si₇</i> , Fe ₂ O ₃ , FeNbO ₄ , SiO ₂
t = 2h10 à 1100°C	4h50	<i>Nb₄Fe₄Si₇</i> , Fe ₂ O ₃ , FeNbO ₄ , SiO ₂

V.4.2.2. Faciès d'oxydation de Nb₄Fe₄Si₇

Les faciès d'oxydation du siliciure Nb₄Fe₄Si₇ observés à l'issue d'essais d'oxydation isothermes de 100 heures à 1100°C, 1200°C et 1300°C sont donnés Figure V-19.

L'interface oxyde/métal apparaît très irrégulière à 1100°C. La surface de l'échantillon n'est pas corrodée de manière uniforme et de gros plots d'oxydes mixtes côtoient des zones recouvertes d'une fine couche d'oxyde (un fin liseré). Ces zones semblent peu attaquées et la surface y reste parfaitement plane.

Le constat est assez similaire à 1200°C, si ce n'est que les plots d'oxydes épais se développent ponctuellement. La composition moyenne des plots correspond à NbSi₂O₇ (pointé 1 ; Figure V-19), qui doit plutôt être considéré comme un mélange de fins précipités de Nb₂O₅ et de SiO₂ difficiles à distinguer à l'échelle de l'observation. A l'aplomb de ces plots se forme une couche compacte de Fe₂O₃ (pointé 2 ; Figure V-19). Les zones protégées sont recouvertes d'une couche d'oxyde duplex formée d'une strate compacte de Fe₂O₃ pour sa partie externe et d'une couche de silice (SiO₂) sur sa partie interne. Des précipités de Fe₂O₃ sont visibles au sein de cette couche de silice.

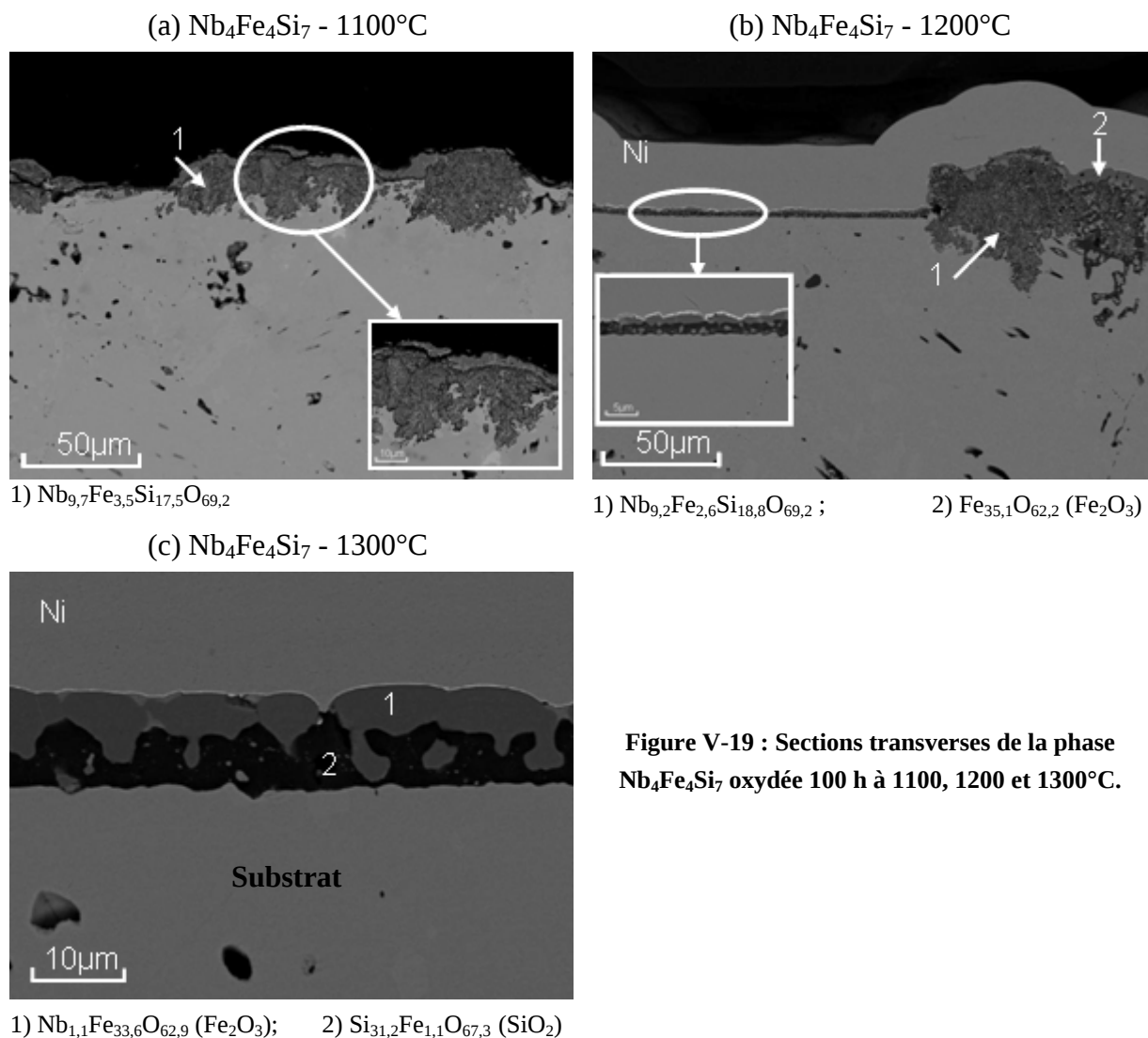


Figure V-19 : Sections transverses de la phase $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ oxydée 100 h à 1100, 1200 et 1300°C.

A 1300°C, l'intégralité de la surface est recouverte de cet oxyde duplex $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ qui voit son épaisseur doubler. Cette fois, l'interface oxydes/substrat apparaît parfaitement régulière et aucune trace d'oxydation préférentielle du substrat n'est relevée. L'observation fine de la microstructure de la couche externe de Fe_2O_3 a permis de mettre en évidence une dispersion homogène d'aiguilles au sein de cet oxyde (Figure V-20). La taille de ces précipités ne permet malheureusement pas une analyse compositionnelle précise, néanmoins les cartographies EDS réalisées montrent clairement qu'ils contiennent du niobium (Figure V-20-Nb). Cet oxyde doit probablement correspondre à l'oxyde mixte NbFeO_4 détecté en faible quantité à 1300°C par diffraction des rayons X (Figure IV-18). Le lecteur devra néanmoins faire preuve de vigilance quant à l'interprétation de la cartographie du niobium reportée à la Figure V-20 puisque le liseré observé sur la partie externe correspond au dépôt d'or réalisé lors de la préparation métallographique de l'échantillon. Il résulte d'une interférence entre la raie $L_{\alpha 1}$ du niobium et la raie $M_{\alpha 1}$ de l'or utilisées lors de la cartographie X.

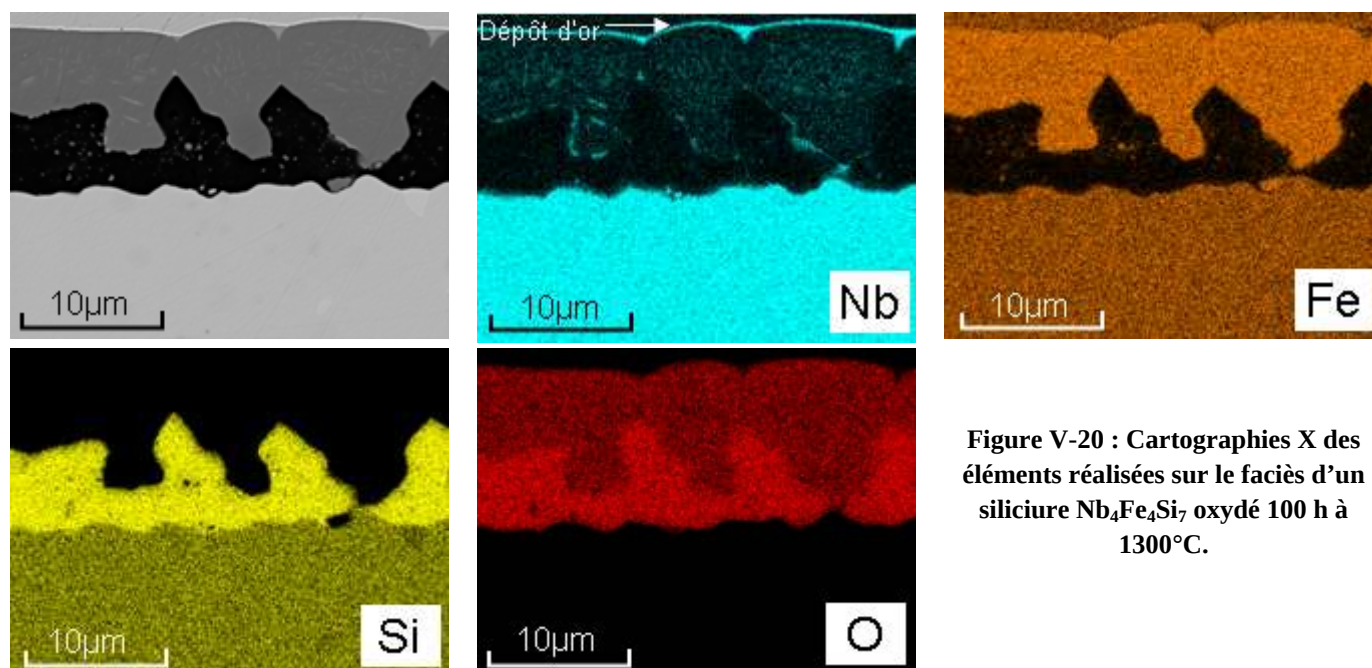


Figure V-20 : Cartographies X des éléments réalisées sur le faciès d'un siliciure $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ oxydé 100 h à 1300°C .

V.4.3. Produits d'oxydation de la phase $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$

V.4.3.1. Diffraction X

Les diagrammes de diffraction obtenus sur les surfaces de $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ oxydées après 100 heures à 1100°C , 1200°C et 1300°C sont donnés Figure V-21. A 1100°C et 1200°C , le principal oxyde détecté est l'oxyde mixte $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. De faibles quantités de Co_2SiO_4 , CoNb_2O_6 et de CoO sont également présentes.

A 1300°C , les oxydes majoritaires sont CoNb_2O_6 , Co_2SiO_4 et CoNbO_4 . L'oxyde $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ est présent à cette température mais en faible quantité vue la faible intensité de ses pics de diffraction caractéristiques.

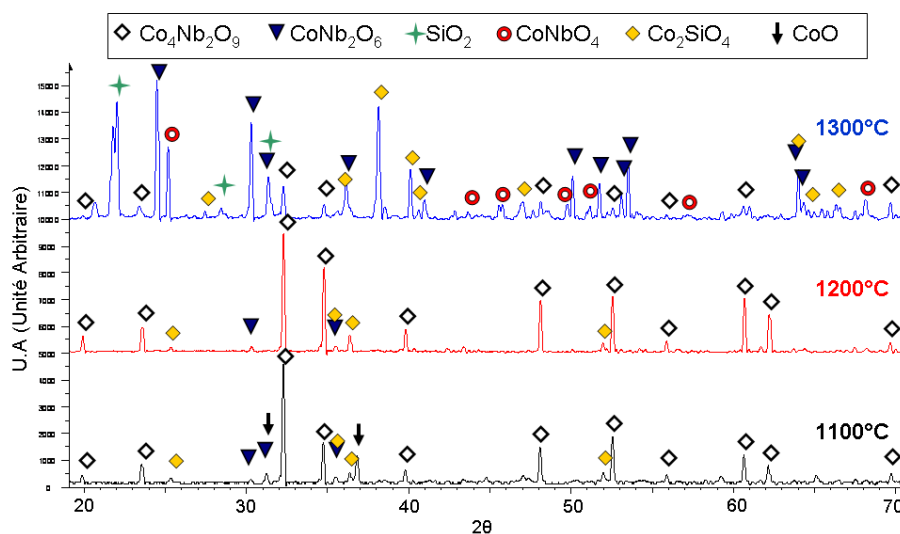


Figure V-21 : Diffractogrammes de la phase $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ oxydée 100 h à 1100°C , 1200°C et 1300°C .

L'évolution des oxydes formés pendant la chauffe a été suivie par diffraction des rayons X *in situ* durant les premières heures d'oxydation. Les observations récoltées sont résumées dans le Tableau V-9.

Après 45 min de montée jusqu'à 950°C, un second siliciure mixte NbCoSi (prototype TiNiSi, Pnma) est détecté. Le principal oxyde observé est CoNb₂O₆. A l'arrivée sur le palier isotherme à 1100°C, un second oxyde mixte de stœchiométrie Co₄Nb₂O₉ est identifié. La cristobalite n'est observée qu'après 1 h d'exposition à 1100°C. A ce stade, les oxydes formés sont identiques à ceux observés après 100 h d'exposition à 1100°C.

Tableau V-9 : Phases détectées durant le suivi par diffraction des rayons X *in situ* lors de l'oxydation du siliciure Nb₄Co₄Si₇. La phase en italiques constitue le substrat initial.

Paramètres	Durée totale d'exposition (h)	Phases détectées
T _{amb} → 950°C à 20°C/min	~0h45	<i>Nb₄Co₄Si₇</i> , NbCoSi, Nb ₂ CoO ₆
950°C → 1100°C montée en 1h40 t = 0 à 1100°C	2h20	<i>Nb₄Co₄Si₇</i> , NbCoSi, Nb ₂ CoO ₆ , Co ₄ Nb ₂ O ₉
t = 1h à 1100°C	3h20	<i>Nb₄Co₄Si₇</i> , NbCoSi, Nb ₂ CoO ₆ , Co ₄ Nb ₂ O ₉ , SiO ₂
t = 4h à 1100°C	6h	<i>Nb₄Co₄Si₇</i> , NbCoSi, Nb ₂ CoO ₆ , Co ₄ Nb ₂ O ₉ , SiO ₂
t = 5h10 à 1100°C	7h30	<i>Nb₄Co₄Si₇</i> , NbCoSi, Nb ₂ CoO ₆ , Co ₄ Nb ₂ O ₉ , SiO ₂

V.4.3.2. Coupes transverses de Nb₄Co₄Si₇ oxydé entre 1100 et 1300°C

Les faciès d'oxydation de la phase Nb₄Co₄Si₇ sont regroupés Figure V-22. A 1100 et 1200°C, l'oxydation des échantillons apparaît très avancée. L'interface oxyde/substrat est très irrégulière et un mélange de différents oxydes est présent à la surface de l'échantillon. Les compositions chimiques des couches d'oxydes ont été caractérisées par microsonde (les chiffres mentionnés dans le paragraphe ci-dessous désignent les couches d'oxydes identifiées dans la Figure V-22 à 1100°C et 1200°C).

La couche d'oxyde présente à l'interface externe (1) correspond à Nb₂CoO₆, la seconde légèrement plus interne (2) est attribuée à Co₂SiO₄. Les épaisseurs respectives de ces deux premières strates d'oxydes croissent légèrement de 1100 à 1200°C. L'analyse compositionnelle de la zone désignée en (3) s'avère délicate car les oxydes y sont enchevêtrés. Néanmoins, les analyses révèlent que cette zone est constituée d'un mélange d'oxydes de niobium et de silicium. La littérature ne fait état d'aucun oxyde mixte contenant Nb, Si et O [24]. Il est plus probable que cette zone soit représentative de l'oxydation simultanée du niobium et du silicium conduisant à la formation de Nb₂O₅ et SiO₂ dans des

proportions variables. Par ailleurs, dans cette zone (3), la présence de silice, (4) sur la Figure V-22.b, est plus marquée à 1200°C. Enfin, la zone (5), située à l'interface substrat/couche d'oxydes, présente la composition chimique NbCoSi, résultat en accord avec les analyses par diffraction des rayons X aux temps courts (Tableau V-9).

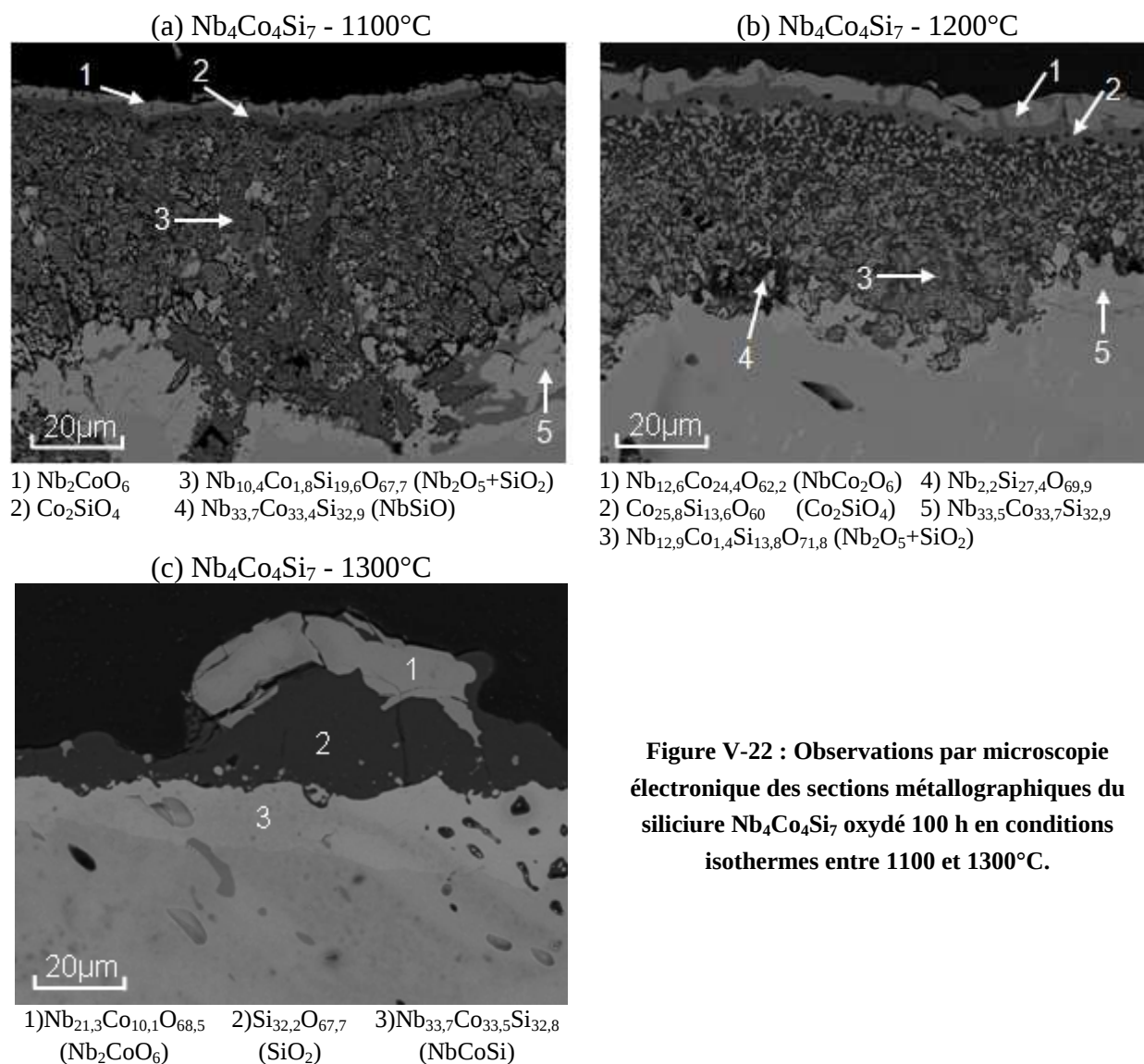


Figure V-22 : Observations par microscopie électronique des sections métallographiques du siliciure Nb₄Co₄Si₇ oxydé 100 h en conditions isothermes entre 1100 et 1300°C.

A 1300°C (Figure V-22c), le faciès d'oxydation observé après 100 heures de traitement est différent de ceux observés aux plus faibles températures. Des îlots de phase Nb₂CoO₆ surplombant une couche de silice sont observés. La silice développée à la surface du substrat forme un film continu d'épaisseur variable comprise entre 10 et 40 µm où quelques fissures perpendiculaires au substrat ont pu être mises en évidence. Sous cet oxyde, la transformation de phase menant à la formation de la phase NbCoSi est à nouveau observée.

V.4.4. Produits d'oxydation de la phase $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$

V.4.4.1. Analyses par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X réalisés sur les couches d'oxydes du siliciure $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ sont regroupés à la Figure V-23. Les diffractogrammes à 1100°C et 1200°C sont obtenus directement sur l'échantillon alors que celui à 1300°C correspond au cliché des oxydes qui se sont détachés lors du refroidissement de l'échantillon.

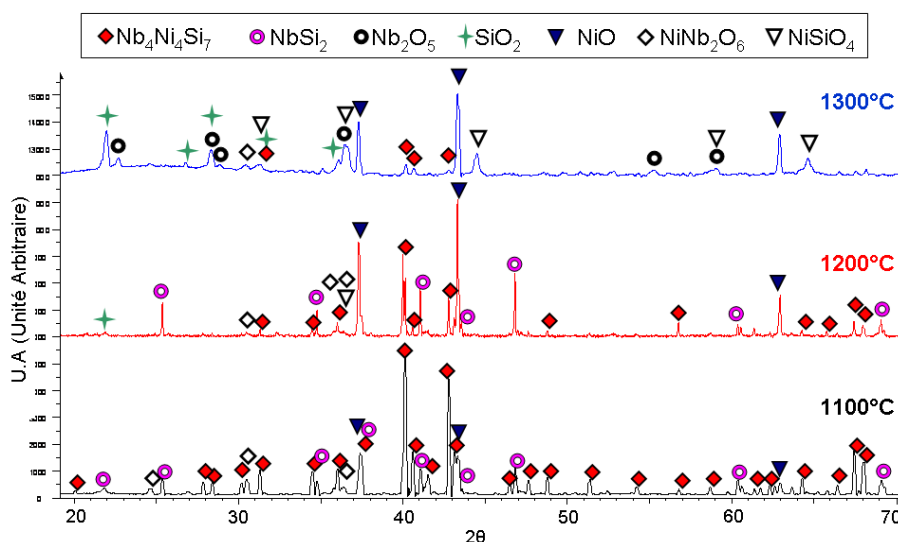


Figure V-23 : Diffractogrammes réalisés sur les surfaces oxydées de siliciures $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ à l'issue de traitements d'oxydation isothermes de 100 h à 1100, 1200 et 1300°C.

Pour 1100°C et 1200°C, les phases $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ et NbSi_2 initialement présentes dans le substrat restent nettement visibles indiquant la faible épaisseur des couches formées.

Pour les trois températures, l'oxyde NiO est majoritairement détecté. A 1100°C, il participe à la formation d'une faible quantité d'oxyde mixte NiNb_2O_6 . A 1200°C, NiSiO_4 commence à être observé ainsi que la cristobalite.

Après 100 h à 1300°C, les pics de diffraction liés à la silice cristobalite croissent fortement. NiO et NiSiO_4 sont clairement identifiés ainsi que Nb_2O_5 . A l'opposé, l'oxyde mixte NiNb_2O_6 n'est présent qu'en très faible proportion.

Le résultat du suivi par diffraction des rayons X *in situ* des oxydes formés durant la montée en température et sur les premières heures d'exposition à 1100°C est résumé dans le Tableau V-10. Comme précédemment, les phases initialement présentes dans le substrat ($\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ et NbSi_2) restent parfaitement visibles.

L'oxyde de nickel (NiO) est le seul oxyde détecté jusqu'à 1000°C. A partir de 1050°C, l'oxyde mixte NiNb_2O_6 apparaît. Par la suite, les oxydes identifiés restent identiques sur toute la durée de l'essai. De faibles quantités de Nb_2O_5 sont aussi observées. Cet oxyde n'est pas

mis en évidence sur le diagramme de diffraction réalisé après 100 heures de traitement à 1100°C (Figure V-23). La silice n'est pas mise en évidence.

Tableau V-10 : Phases détectées pendant le suivi par diffraction des rayons X *in situ* de l'oxydation de Nb₄Ni₄Si₇ (les phases en italiques sont initialement présentes dans le substrat).

Paramètres	Durée totale d'exposition (h)	Phases détectées
T _{amb} → 950°C à 20°C/min	~0h45	<i>Nb₄Ni₄Si₇</i> , <i>NbSi₂</i> , NiO
950°C → 1000°C monté en 1h	1h45	<i>Nb₄Ni₄Si₇</i> , <i>NbSi₂</i> , NiO
T = 1050°C	2h	<i>Nb₄Ni₄Si₇</i> , <i>NbSi₂</i> , NiO, NiNb ₂ O ₆
t = 0 à 1100°C	2h20	<i>Nb₄Ni₄Si₇</i> , <i>NbSi₂</i> , NiO, NiNb ₂ O ₆
t = 1h à 1100°C	3h	<i>Nb₄Ni₄Si₇</i> , <i>NbSi₂</i> , NiO, NiNb ₂ O ₆ , β-Nb ₂ O ₅ (faible quantité)
t = 5h30 à 1100°C	7h30	<i>Nb₄Ni₄Si₇</i> , <i>NbSi₂</i> , NiO, NiNb ₂ O ₆ , Nb ₂ O ₅ (faible quantité)

V.4.4.2. Observations des coupes transverses de Nb₄Ni₄Si₇ après oxydation

La Figure V-24 rassemble les images des faciès d'oxydation de Nb₄Ni₄Si₇ obtenus après 100 heures à 1100°C, 1200°C et 1300°C. En accord avec les résultats des essais thermogravimétriques (Figure V-17.c), l'épaisseur des couches d'oxydes est très fine. Les analyses de composition peuvent par conséquent être entachées d'une certaine erreur.

A 1100°C et 1200°C, une couche d'oxyde duplex se forme. La partie extérieure est constituée d'oxyde de nickel NiO ; sous cette couche d'autres oxydes sont observés et se trouvent englobés dans la silice qui assure la cohésion des différents blocs. A 1100°C, l'épaisseur totale de la couche est de l'ordre de 1 µm. Le caractère duplex de la couche d'oxyde est plus marqué à 1200°C avec la formation d'un liseré continu de NiO à la surface externe de l'oxyde. Sous cette couche, SiO₂ contient encore de petites particules d'oxydes.

A 1300°C, les oxydes formés ont desquamé fortement lors du refroidissement. Localement subsiste une couche d'oxyde d'environ 5 µm. Les analyses microsonde ont permis de déterminer globalement les compositions pour les oxydes développés dans ces régions. En (1) sur la Figure V-24.c un mélange Nb-Ni-Si-O est identifié et en (2) un second oxyde résultant de la réaction à l'état solide entre Nb₂O₅ et SiO₂. La présence de ces oxydes paraît curieuse et il est probable qu'ils se soient formés lors de la descente en température, lorsque la couche protectrice s'est desquamée.

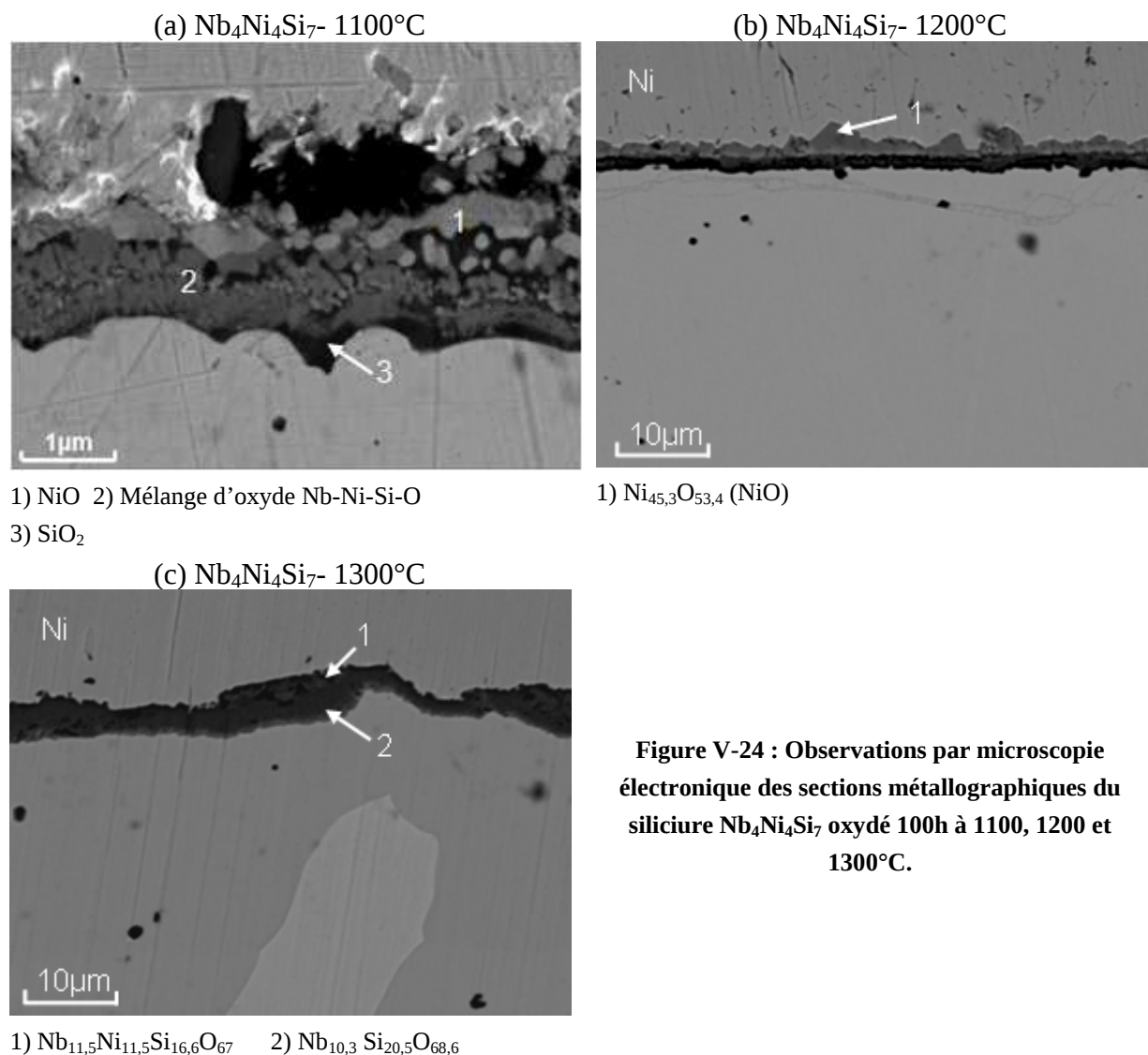


Figure V-24 : Observations par microscopie électronique des sections métallographiques du siliciure $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ oxydé 100h à 1100, 1200 et 1300°C.

V.5. Discussion sur le comportement en oxydation des phases $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$

Initialement, la synthèse et l'étude du comportement en oxydation des phases $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ a été réalisée dans le but de pouvoir mieux interpréter les mécanismes d'oxydation des phases M_7Si_6 . Leur synthèse a montré que ces trois phases présentent des domaines d'existence identiques et respectent la stœchiométrie 4-4-7.

Alors que le silicium est l'élément constitutif thermodynamiquement le plus oxydable des phases M_7Si_6 et $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ et que les concentrations en silicium dans ces deux composés sont très proches (46,1 et 46,6 %at.), leur comportement en oxydation est fondamentalement différent du fait de l'absence de chrome dans les phases $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$.

L'oxydation des phases $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ se caractérise par des prises de masse particulièrement faibles malgré les températures auxquelles ont été menés les essais (< à quelques mg/cm^2 à 1300°C). Une étape d'oxydation rapide est systématiquement observée dans les premiers instants à haute température suivie d'un ralentissement très net de la vitesse d'oxydation.

La première étape est liée à l'oxydation de tous les éléments constitutifs au contact de l'air à haute température. Les oxydes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NbFeO}_4$, $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9/\text{Nb}_2\text{CoO}_6$ et $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{NiO}_6$ se forment initialement à la surface des phases $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$, $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$, $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$. Dans ce dernier cas, le développement de NiO durant la montée en température permet d'instaurer très rapidement un régime d'oxydation parabolique et les prises de masse observées pendant la chauffe restent faibles.

Une fois le palier isotherme atteint, plusieurs régimes d'oxydation sont observés selon la nature de la phase $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ et la température d'exposition :

- 1- La masse des échantillons évolue linéairement avec le temps mais les prises de masse restent faibles : c'est le cas de $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ à 1100 et 1200°C, où la surface est partiellement protégée et partiellement sujette à une oxydation prononcée ; ceci est également le cas pour $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ à 1100°C qui s'oxyde cette fois uniformément sur toute la surface.

- 2- L'évolution des prises de masse traduit deux contributions opérant simultanément.

Une loi paralinéaire de type $\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p t} + k_l t$ permet de rendre compte de la variation de masse expérimentale : c'est le cas de $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ à 1300°C et de $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ à 1200 et 1300°C.

- 3- Le régime d'oxydation est parfaitement parabolique pour $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ à 1100°C et 1200°C.

- 4- Une contribution linéaire négative doit être prise en compte en plus de la contribution parabolique ($\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p t} - k_l t$) pour $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ à 1300°C.

1- Les prises de masse linéaires montrent que la vitesse d'oxydation n'est pas affectée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. Par conséquent une fois sur le palier isotherme, c'est la réaction du substrat avec l'oxygène, dont la teneur n'est pas limitante, qui contrôle la réaction. Tous les éléments s'oxydent alors simultanément et les caractérisations métallographiques rendent bien compte de la formation d'un mélange d'oxydes où les éléments sont présents au degré d'oxydation attendu sous forte $P(\text{O}_2)$ (Nb^{+V} , Si^{+IV} , Fe^{+III}). On notera que les cations de fer diffusent à contre-courant de l'oxygène jusqu'à la surface externe de l'oxyde où ils forment une couche de Fe_2O_3 .

2- Lorsque le régime devient paralinéaire, la réaction peut devenir partiellement contrôlée par la diffusion des espèces en phase solide. La couche de silice, la seule à apparaître couvrante, peut alors limiter l'accès de l'oxygène au substrat. Cette couche est effectivement observée sur les coupes transverses correspondantes, de $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ et de $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ à 1300°C, mais elle

contient encore des précipités d'autres oxydes qui traduisent le fait que la pression d'oxygène reste élevée. L'absence de transformation de phase dans le cas de l'oxydation du siliciure au fer à 1300°C confirme que l'oxydation n'est pas sélective. Pour le siliciure au cobalt, la transformation de phase est possible et la tendance à l'oxydation sélective semble décalée aux plus faibles températures puisque le régime paralinéaire doit être utilisé pour simuler les courbes thermogravimétriques dès 1200°C.

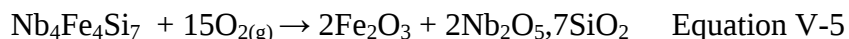
3- Le régime parabolique est associé à de très faibles prises de masse et la couche d'oxyde au contact du substrat est une couche de silice quasiment pure (cas de Nb₄Ni₄Si₇ à 1100 et 1200°C). Malgré sa très faible épaisseur, celle-ci est particulièrement protectrice mais là encore aucune transformation de phase n'est observée.

4- Le régime paralinéaire décroissant $\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p t} - k_l t$ observé pour Nb₄Ni₄Si₇ à 1300°C semble être lié à la desquamation régulière de la couche d'oxyde. Cette couche s'est en effet totalement détachée du substrat au cours du refroidissement de l'échantillon après oxydation à cette température. A l'issue du traitement, la partie externe de la couche d'oxyde apparaît pulvérulente.

Même s'il existe des similitudes dans le mécanisme d'oxydation de ces trois siliciures, la chimie de ces composés impose des étapes réactionnelles propres à chacun. Le mécanisme d'oxydation établi pour chaque siliciure est repris dans le détail ci-dessous.

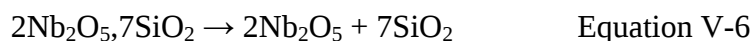
Pour Nb₄Fe₄Si₇, l'oxydation à haute température se déroule selon les étapes suivantes (Figure V-25) :

- 1- Oxydation simultanée des trois éléments constitutifs au contact de l'air ; ainsi la formation des différents oxydes peut s'écrire selon la réaction :



Cependant, la vitesse de cristallisation et le lieu de formation des oxydes diffèrent de sorte que seul Fe₂O₃ est observé dans les premiers instants. Le mélange d'oxydes 2Nb₂O₅,7SiO₂ (soit Nb₁₁Si₂₀O₆₉ ~ composition sonde donnée à la Figure V-19) se développe sous cette couche et il a été montré qu'aucun composé défini ne se forme entre Nb₂O₅ et SiO₂ [24]. Ces derniers ne sont pas cristallisés dans un premier temps.

- 2- A l'interface entre ces deux couches, le mélange d'oxydes 2Nb₂O₅,7SiO₂ évolue selon l'équation V-6 et NbFeO₄ se forme ensuite selon l'Equation V-7.





Cet oxyde correspond à l'un de ceux pouvant être formés dans le diagramme pseudo-binaire $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Figure V-26) rapporté par Burdese *et al.* [25]

3- A mesure que l'oxydation progresse, la quantité de silice libérée augmente. A 1100°C et 1200°C, cette quantité n'est toutefois pas suffisante pour conduire à une couche d'oxyde protectrice. Si le fer est véhiculé en surface où il est présent de manière normale sous forme de Fe^{+III} , les oxydes de niobium au degré d'oxydation +V à l'interface substrat/oxyde traduisent une pression d'oxygène élevée. Ceci suggère que l'oxygène moléculaire peut diffuser à travers la silice et que sa quantité ne devient pas limitante malgré la croissance de la couche d'oxyde.

Au regard des résultats obtenus, la cinétique d'oxydation de $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ ne peut pas être associée à l'oxydation d'un composé qui serait purement silice formeur et sa vitesse d'oxydation apparaît accélérée en comparaison de celle des alliages de ce type. Ce résultat semble traduire un effet des cations métalliques mis en jeu (Nb^{+V} et Fe^{+III}) sur le réseau vitreux de la silice et sur le caractère protecteur de cette dernière.

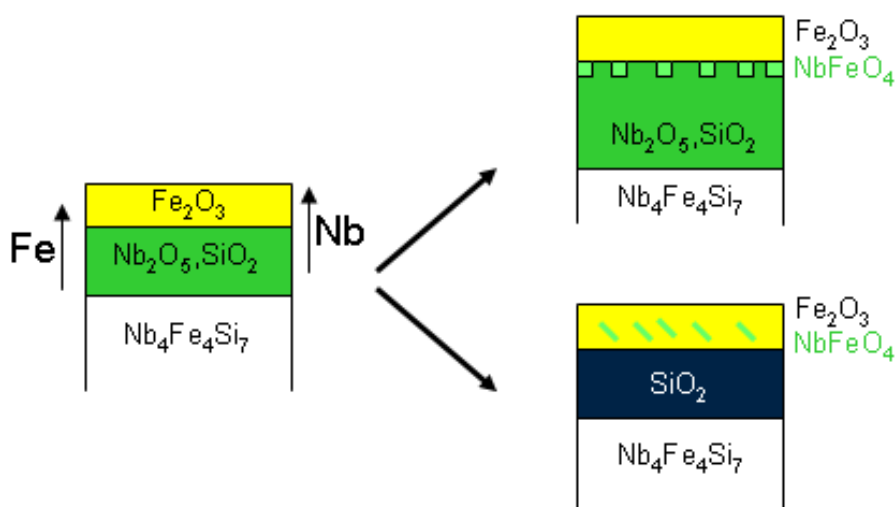


Figure V-25 : Représentation schématisée des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'oxydation de la phase $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ entre 1100 et 1300°C.

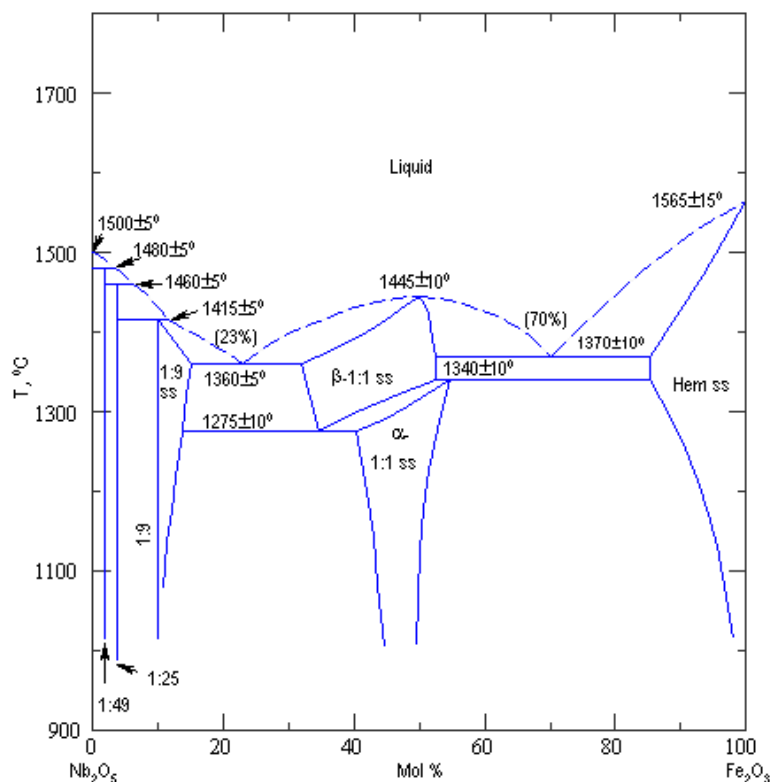


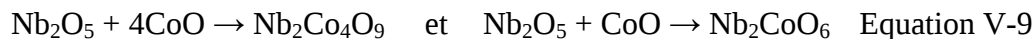
Figure V-26 : Diagramme pseudo-binaire $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [25].

Pour $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$, l'oxydation à haute température se déroule selon les étapes suivantes (Figure V-27) :

- 1- Si l'étape initiale reste l'oxydation simultanée des trois éléments constitutifs, les premiers oxydes à se former sont les oxydes mixtes Nb_2CoO_6 et $\text{Nb}_2\text{Co}_4\text{O}_9$. L'oxydation a tendance à être sélective puisque le siliciure NbCoSi [26] est observé dès 950°C .



- 2- Cette transformation de phase devrait favoriser la formation d'une couche de silice protectrice or l'oxydation se poursuit, en passant par l'étape intermédiaire de la formation de NbCoSi . Aux « basses températures » (1100 et 1200°C), la formation de Co_2SiO_4 [27] entre en compétition avec la formation de la couche de silice. Une nouvelle fois, les cations issus du métal de la première série de transition diffusent jusqu'à la surface de la couche d'oxyde ; ils réagissent avec le niobium présent dans la silice ($2\text{Nb}_2\text{O}_5, 7\text{SiO}_2$) pour donner à 1100 et 1200°C $\text{Nb}_2\text{Co}_4\text{O}_9$ et Nb_2CoO_6 à 1300°C selon :



Ces oxydes mixtes correspondent à ceux du diagramme pseudo-binaire $\text{CoO-Nb}_2\text{O}_5$ (Figure V-28) proposé par Burdese *et al.*[28].

- 2- La proportion de silice n'est jamais suffisante pour limiter la pénétration de l'oxygène dont la $P(O_2)$ permet encore d'oxyder le cobalt. A 1300°C , la fluidité de la silice permet aux oxydes Nb_2O_5 et CoO d'être véhiculés plus facilement à la surface de la couche d'oxyde. Il en résulte une couche de silice plus couvrante qui conduit à des vitesses d'oxydation particulièrement lentes.

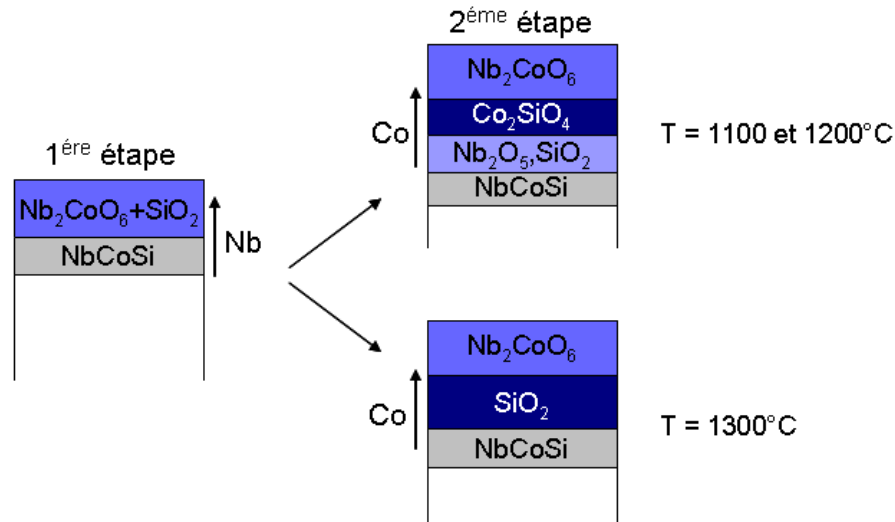


Figure V-27 : Représentation schématique des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'oxydation de la phase $Nb_4Co_4Si_7$ entre 1100°C et 1300°C .

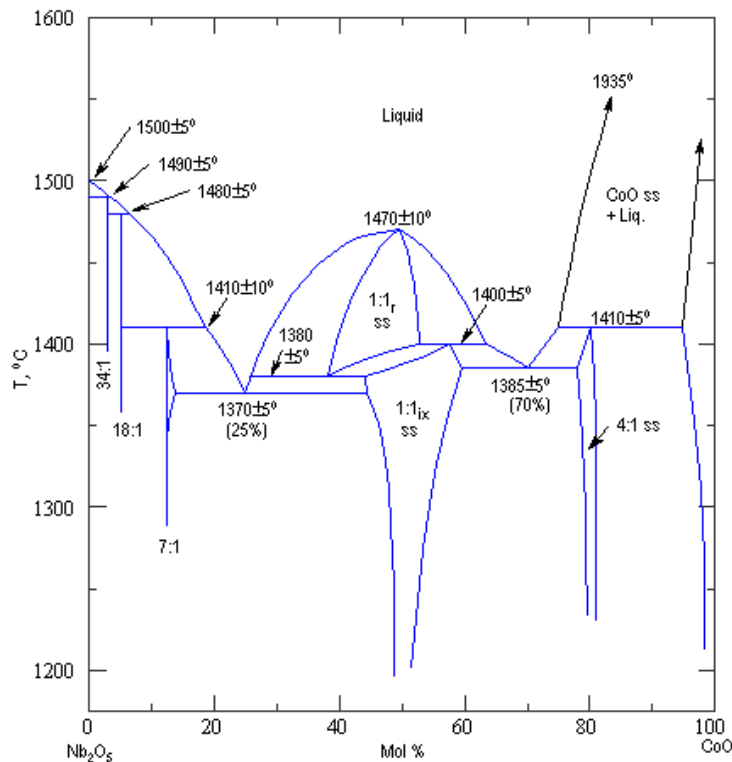


Figure V-28 : Diagramme pseudo-binaire Nb_2O_5 - CoO [28].

Pour $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$, l'oxydation à haute température se déroule selon les étapes suivantes (Figure V-29) :

- 1- Dans les premiers instants, le développement de NiO permet à la phase $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ de s'oxyder lentement et d'éviter la formation d'une grande quantité de produits d'oxydation. NiO est un oxyde non stœchiométrique déficitaire en métal (Ni_{1-x}O) [29,30,31]. La diffusion des lacunes V''_{Ni} au travers de NiO est le paramètre limitant pour la croissance de NiO [32].

Cependant, la pression d'équilibre en oxygène à l'interface NiO/ $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ reste supérieure à la pression nécessaire à l'oxydation de Nb et de Si en Nb_2O_5 et SiO_2 , respectivement. L'oxydation des éléments Nb et Si reste possible comme l'ont confirmé les observations par diffraction des rayons X (présence de $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ en début de palier isotherme à 1100°C).

- 2- Le développement de la couche de NiO protectrice donne du temps au niobium pour diffuser vers la périphérie de la couche d'oxyde et ainsi quitter la silice qui peut devenir protectrice. La formation du composé Nb_2NiO_6 très stable ($T_f = 1505^\circ\text{C}$) peut servir de force motrice à ce transport (Figure V-30).

Une fois la couche de silice établie et exempte des oxydes NiO et Nb_2O_5 , elle devient particulièrement protectrice de sorte qu'à 1100°C et dans la première période d'oxydation à 1200°C, les constantes paraboliques déterminées sont celles d'alliages silice formeurs. A 1300°C, on rappellera que la couche formée est pulvérulente et tend à se desquamer légèrement, justifiant la constante linéaire négative introduite lors de l'oxydation de cette phase.

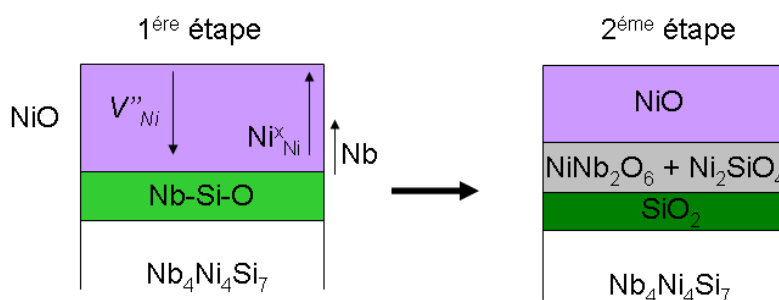


Figure V-29 : Représentation schématique de l'oxydation de $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ lors de son exposition à l'air entre 1100°C et 1300°C.

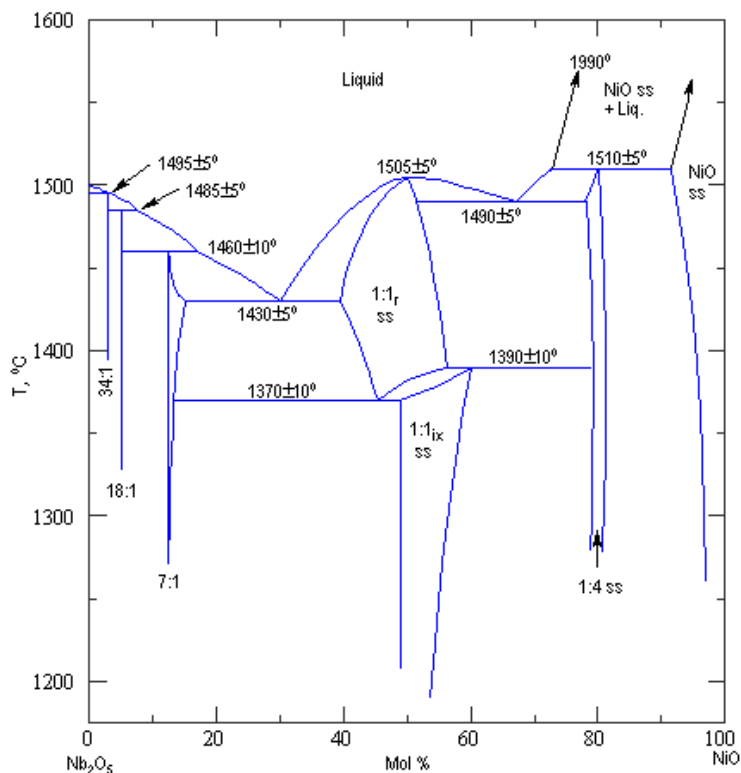


Figure V-30 : Diagramme pseudo-binaire Nb_2O_5 -NiO [33].

Il apparaît clairement que la stabilité des oxydes mixtes formés semble jouer un rôle important sur la résistance à l'oxydation exprimée par les siliciures $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$. Le diagramme pseudo-binaire Nb_2O_5 - SiO_2 [24] ne fait état d'aucun composé défini et ce mélange peut être considéré comme un verre, cet oxyde mixte peut être déstabilisé si il est associé avec un autre composé favorisant le développement d'un second oxyde mixte plus stable. Dans le cas de CoO et NiO, ils peuvent être extraits de la silice pour former des oxydes mixtes stables (CoNb_2O_6 et NiNb_2O_6). Dans ce sens, la plus grande stabilité de l'oxyde mixte NiNb_2O_6 ($T_f = 1505^\circ\text{C}$ vs 1470°C pour CoNb_2O_6) permet de comprendre pourquoi une couche de silice protectrice se développe dès 1100°C dans le cas du siliciure $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$, alors que cette transition ne s'opère qu'à partir de 1300°C dans le cas du siliciure de cobalt.

Dans le cas du fer, l'inaptitude à former des oxydes mixtes Nb-Fe-O conduit dans un premier temps au développement d'oxydes non protecteurs. Le rejet des oxydes de fer (Fe_2O_3 et non FeO) vers la surface permet l'établissement d'une couche de silice continue à la surface du substrat. Ainsi, à mesure que la température d'exposition augmente, l'oxydation devient sélective et les considérations thermodynamiques sont respectées par la formation préférentielle de silice.

V.6. Conclusions

Les deux types de siliciures étudiés dans ce travail et dont l'un découle de l'oxydation de l'autre présentent une résistance à l'oxydation à l'air particulièrement intéressante jusqu'à 1300°C. Ces phases se caractérisent par des prises de masse très faibles dépassant à peine quelques milligrammes par cm^2 après 100 h d'exposition à haute température.

Les mécanismes d'oxydation de ces phases ont été étudiés avec comme objectif principal de mettre en évidence l'effet de la substitution de l'élément de transition fer par le nickel et le cobalt.

La protection des phases M_7Si_6 résulte principalement de la libération du chrome et du silicium issus de la transformation de phase $\text{M}_7\text{Si}_6 \rightarrow \text{M}_8\text{Si}_7$. Les couches d'oxydes sont en effet particulièrement riches en ces deux éléments. Toutefois, la phase M_8Si_7 s'oxyde partiellement et ses éléments constitutifs peuvent se retrouver dans les couches d'oxyde.

Dans le cas du composé au fer, le passage du fer dans la couche d'oxyde n'altère pas les propriétés protectrices de Cr_2O_3 car cet élément peut se substituer totalement au chrome dans la structure de l'oxyde. Par contre, dans le cas du cobalt et du nickel, cette substitution n'est pas possible et l'arrivée de Co et Ni dans la couche d'oxyde conduit à la formation de spinelles CoCr_2O_4 et NiCr_2O_4 qui sont moins protecteurs que Cr_2O_3 . De plus, la vitesse de diffusion du chrome dans la phase $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ est plus importante que dans le composé à base de Co ce qui génère la formation d'une grande quantité de NiCr_2O_4 perturbant ainsi la formation d'une couche continue de silice.

De la même manière, les phases $\text{Nb}_3\text{X}_3\text{CrSi}_6$ avec $\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}$ développent des films d'oxydes protecteurs, voire très protecteurs à toutes les températures alors qu'en comparaison la phase $\text{Nb}_3\text{Ni}_3\text{CrSi}_6$ s'oxyde beaucoup plus rapidement.

Bien qu'une sous-couche de siliciure $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ apparaisse systématiquement lors de l'exposition des phases $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-X}$ à haute température, l'historique de l'échantillon semble avoir une influence considérable sur le comportement en oxydation de cette sous-couche. Pour preuve, il n'a pas été possible d'établir un lien direct entre l'oxydation des phases $\text{M}_7\text{Si}_6\text{-X}$ aux temps longs (où la sous-couche $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ peut devenir importante) et le comportement des phases $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Si}_7$ étudiées seules.

La couche de silice protectrice met en effet un certain temps à s'établir. De fait, c'est la phase $\text{Nb}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ qui se révèle la plus protectrice parmi ces siliciures car l'étape initiale met en jeu NiO, qui est relativement protecteur de l'oxydation lors des étapes de montée en température et en début de palier isotherme. La présence de NiO permet ainsi l'établissement d'une couche continue de silice. Les propriétés sont proches d'un alliage purement silice formeur.

Par contre les phases M_8Si_7 qui ne forment pas d'oxydes assurant cette fonction, ($CoNb_2O_6$, Fe_2O_3 , $FeNbO_4$) voient leur vitesse d'oxydation augmenter en comparaison à l'échantillon au nickel.

Par conséquent l'utilisation des phases $Nb_4X_4Si_7$ avec $X=Fe,Co$ semble particulièrement intéressante comme matériau de revêtement à très hautes températures ($T \geq 1300^\circ C$) alors que la phase $Nb_4Ni_4Si_7$ peut apporter de très bons résultats dès $1100^\circ C$.

De manière générale, les siliciures dont la résistance à l'oxydation s'avère efficace sont ceux capables de développer une couche protectrice lors de la montée en température et en début de palier isotherme, ce qui est effectivement le cas pour les phases M_7Si_6-Fe et Co ainsi que pour $Nb_4Ni_4Si_7$ qui développent une couche initiale de Cr_2O_3 ou de NiO respectivement.

Il est cependant important de garder à l'esprit que les propriétés chimiques de ces siliciures ne sont pas les seuls critères dont il faut tenir compte puisque ces phases sont destinées à être déposées sur des substrats complexes, les alliages $Nb_{ss}-Nb_5Si_3$ présentés aux chapitres III et IV. Au delà des propriétés chimiques, ces revêtements doivent offrir une bonne compatibilité avec ce type de substrat qui, rappelons-le, contiennent de nombreux éléments d'addition susceptibles d'altérer les propriétés physico-chimiques de ces siliciures.

Références bibliographiques

- [1] *Coatings for protection from oxidation of superalloys, refractory metals and graphite*, High-Temperature Oxidation-Resistant Coatings, National Academy of Science/National Academy of Engineering, Washington, D.C. (1970).
- [2] S. Priceman, L. Sama, *Reliable, Practival, Protective Coatings for Refractory Metals Formed by the Fusion silicon Alloy Slurries*, Electrochem. Tech. Vol.6, p.315, (1968).
- [3] M. Vilasi, H. Brequel, R. Podor, J. Steinmetz, *Silicide coatings for niobium alloys*, TMS Annual Meeting, p.233, (1996).
- [4] M. Vilasi, G. Venturini, J. Steinmetz, B. Malaman, *Crystal structure of triniobium triiron chromium hexasilicide $Nb_{\approx 3}Fe_{\approx 3}Cr_{\approx 1}Si_6$: an intergrowth of $Zr_4Co_4Ge_7$ and $Nb_2Cr_4Si_5$ blocks*, J. Alloy. Comp., Vol.194, p.127, (1993).
- [5] J. Steinmetz, M. Vilasi, B. Roques, *Oxydation et protection des alliages base niobium*, J. Phys., Vol.3, p.487, (1993).
- [6] W. Jeitschko, *The crystal structure of (V-phase)*, Acta Crystallogr. B, Vol.25, p.557, (1969).
- [7] B. Malaman, G. Venturini, B. Roques, *Crystal structure of $Tm_4Mn_4Sn_7$, the first stannide isostructural with $Zr_4Co_4Ge_7$* , Mat. Res. Bull., Vol.24, p.231, (1989).
- [8] H. Brequel, *Formation par cémentation active de revêtements à base de siliciures de fer et de chrome destinés à assurer la protection du niobium et de ses alliages contre l'oxydation haute température*, Thèse de l'Université Henri Poincaré, (1996).
- [9] R. Mitra, *Mechanical behaviour and oxidation resistance of structural silicides*, Int. Mat. Rev., Vol.51, p.13, (2006).
- [10] W. Jeitschko, A.G. Jordan, P.A. Beck, *V and E Phases in Ternary Systems with Transition Metals and Silicon or Germanium*, Trans. Metall. Soc. AIME, Vol.245, p.335, (1969).
- [11] M. Vilasi, M. François, R. Podor, J. Steinmetz, *New silicides for new niobium protective coatings*, J. All. Comp., Vol.264, p.244, (1998).
- [12] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science.
- [13] F.J. Norton, *Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica*, Nature, Vol.191, p.701, (1961).
- [14] R.M. Barrer, *Diffusion in and through Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, (1952).
- [15] A. Duquesnoy, F. Marion, C.R. Hebd. Seances Acad; Sci., Vol.256, p.2862, (1963).
- [16] A. Muan, S. Somiya, *Phase Relations in the System Iron Oxide- Cr_2O_3 in Air*, J. of Am. Ceram. Soc., Vol.43, p.204, (1960).
- [17] A. Muan, S. Somiya, *Phase Equilibria in the System Iron Oxide- Cr_2O_3 - SiO_2 in Air*, J. of Am. Ceram. Soc., Vol.43, p.531, (1960).
- [18] F. Zamoum, T. Benlaharche, N. David, R. Podor, M. Vilasi, *Kinetics of high temperature oxidation of $(Nb, Co, Cr)_7Si_6$ and $(Nb, Co, Cr)_8Si_7$ silicide compounds*, Intermet., Vol.16, p.498, (2008).
- [19] F. Zamoum, *Nouveaux matériaux à base de niobium et de molybdène pour turbines aéronautiques : Relations de phases et oxydation ; Elaboration de nouveaux revêtements*, Thèse université Henri Poincaré, (2008).
- [20] B. Gaillard Allemand, *Etude des mécanismes de dépôt de silicium et de chrome sur du niobium, par cémentation en caisse*, rapport de DEA, Nancy Université Henri Poincaré, (1998).
- [21] H. Hindam, D.P. Whittle, *Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys*, Oxi. of Met., Vol.18, p.245, (1982).
- [22] M. Vilasi, M. François, R. Podor, J. Steinmetz, *New silicides for new niobium protective coatings*, J. All. Comp., Vol.264, p.244, (1998).

- [23] M. Vilasi, G. Venturini, J. Steinmetz, B. Malaman, *Crystal structure of triniobium triiron chromium hexasilicide $Nb_{\approx 3}Fe_{\approx 3}Cr_{\approx 1}Si_6$: an intergrowth of $Zr_4Co_4Ge_7$ and $Nb_2Cr_4Si_5$ blocks*, J. Alloy. Comp., Vol.194, p.127, (1993).
- [24] M. Ibrahim, F.H. Bright, *The Binary System Nb_2O_5 - SiO_2* , J. Am. Ceram. Soc., Vol.45, p.221, (1962).
- [25] A. Burdese, M.L. Borlera, (1965).
- [26] J. Steinmetz, *Etude structurale de siliciures et germaniures ternaires associant deux éléments de transition de tailles différentes : $T = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ et $T' = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Rh$* , Thèse de l'Université de Nancy I, 1980.
- [27] L. Sorokin, A.G. Nikalaev, V.P. Bystrov, *CoO-SiO₂ system*, Tsvetn. Met. (Moscow), Vol.3, p.8, (1995).
- [28] A. Burdese, M.L. Borlera, P. Rolando, *Atti Acead. Sci. Torino, Classe Sci. Fis., Mat. Nat.* Vol.99, p.565, (1964).
- [29] S.P. Mitoff, *Electrical conductivity and thermodynamic equilibrium in nickel oxide*, J. Phys. Chem. Solids, Vol.35, p.882, (1961).
- [30] J.M Wimmer, R.N. Blumenthal, I. Bransky, *Chemical diffusion in CoO*, J. Phys. Chem. Solids, Vol.36, p.745, (1968).
- [31] P. Kofstad, *Non stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in binary metal oxides*, Wiley, New York, (1972).
- [32] M.L. Volpe, N.L. Peterson, J. Reedy, *Isotope effect for cation self-diffusion in single crystals of NiO*, Phys. Rev. B, Vol.3, p.1417, (1971).
- [33] A. Burdese, M.L. Borlera, *Ric. Sci., Rend.* A7, p.454, (1964).

**Chapitre VI : Développement de
revêtements protecteurs pour les alliages
 $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$**

L'étude du comportement en oxydation à l'air des alliages composites Nb_{ss}-Nb₅Si₃ conduite au chapitre IV a montré que leur résistance reste médiocre aux températures de service envisagées (1100°C à 1200°C). Aussi est apparue très tôt la nécessité d'envisager des revêtements pour protéger les alliages de niobium.

Les travaux menés au laboratoire ces vingt dernières années ont permis d'une part d'identifier des familles de siliciures de niobium aptes à apporter la résistance nécessaire aux applications hautes températures (M₁₁Si₈, M₇Si₆) et d'autre part de déterminer les conditions de dépôt afin d'obtenir les siliciures voulus en surface des pièces.

Les dépôts sont réalisés par pack cémentation, la pièce étant en permanence immergée dans le pack composé de l'alliage donneur, d'un agent activant et d'un diluant. Les dépôts peuvent être appliqués suivant diverses méthodes [1], mais les techniques permettant de revêtir entièrement des pièces de géométrie complexe sont rares. Brequel [2] a d'ailleurs montré que le dépôt hors pack est possible mais que les épaisseurs déposées et la nature des phases en surface diffèrent de celles obtenues quand la pièce est placée dans le pack lors du traitement. Il a par ailleurs mis en évidence que les diluants utilisés ne restent pas totalement inertes au cours de la cémentation et a conclu que l'utilisation de SiO₂ comme diluant était la solution la meilleure.

Ce procédé présente l'intérêt de pouvoir déposer simultanément plusieurs éléments à la surface des pièces. Zamoum [3] a déterminé au cours de sa thèse les meilleures conditions pour réaliser les co-dépôts menant à la formation des siliciures voulus, sur la base d'une étude thermodynamique des activités des espèces en phase gazeuse au contact du niobium. Il a ainsi conclu que l'utilisation d'un agent activant à base de chlorure assurait le co-dépôt du silicium, du fer et du chrome sans mettre le substrat de niobium en phase vapeur [4].

Pour ces raisons, les différents revêtements qui sont présentés ci-dessous mettent systématiquement en œuvre la silice recuite comme diluant et le chlorure de chrome (CrCl₃) comme agent activant.

Les travaux présentés ici ont pour objectifs de déterminer i) la composition des alliages donneurs permettant de déposer les phases de type Nb₄X₄Si₇, avec X = Fe, Co et Ni, à la surface du niobium et des alliages MASC-5Sn, ii) la résistance à l'oxydation de ces mêmes alliages revêtus par les phases Nb₄X₄Si₇, iii) la faisabilité des revêtements sur les alliages MASC contenant de l'étain et iv) la résistance à l'oxydation en conditions isotherme et cyclique des alliages MASC et MASC-5Sn revêtus des phases de type Nb₃X₃CrSi₆ modifiées par le cobalt et le nickel. Ils montreront également l'effet de la substitution du niobium par le titane sur la morphologie des revêtements et sur la résistance des revêtements en oxydation.

VI.1. Dépôt de la phase Nb₄X₄Si₇ sur le niobium et sur l'alliage MASC-5%Sn

Comme cela a été décrit dans le chapitre I, le procédé de pack cémentation mène à la formation des mêmes phases que celles obtenues à l'aide d'un couple de diffusion entre

l'alliage donneur, contenu dans le pack, et le substrat à revêtir. En effet, l'agent activant permet la formation d'une phase gazeuse où les activités des constituants sont les mêmes que dans l'alliage donneur. Par conséquent, l'introduction du substrat dans le pack modifie cet équilibre et sa surface devient le lieu de réactions chimiques dont la force motrice est liée aux différences d'activités élémentaires existant entre la surface du substrat et la phase gazeuse. Quand elles sont contrôlées, ces réactions permettent le dépôt des éléments métalliques à la surface de la pièce. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance préalable des diagrammes de phases afin de sélectionner la composition de la phase superficielle du revêtement pour son aptitude à résister à l'oxydation.

VI.1.1. Aperçu des diagrammes ternaires Nb-X-Si avec X = Fe, Co, Ni

Le ternaire Nb-Fe-Si : une première esquisse de la section isotherme du système Nb-Fe-Si à 1200°C été proposée par Goldschmidt [5] dans les années 60 puis cette section a été modifiée par Steinmetz [6]. Finalement, le diagramme ternaire le plus complet à ce jour est donné Figure VI-1 [7].

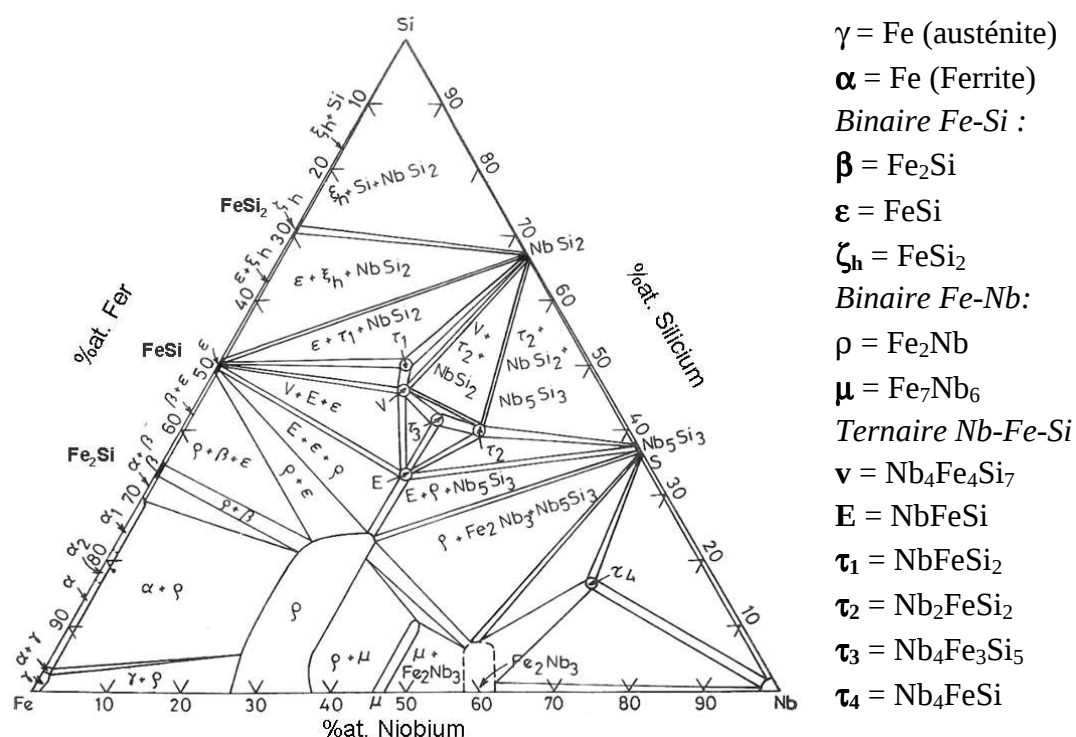


Figure VI-1 : Section isotherme à 1150°C du diagramme ternaire Nb-Fe-Si proposé par [7].

Le système Nb-Fe-Si s'avère donc complexe de par les nombreuses phases qui y figurent. La phase Nb₄Fe₄Si₇ est entourée de 4 phases siliciures de compositions proches. Celles-ci sont généralement ponctuelles et possèdent des domaines d'existence étroits. Un résumé des structures cristallographiques des différentes phases répertoriées dans ce système est donné dans les travaux de thèse de Bréquel [2]. Ces structures sont elles-mêmes complexes et

peuvent être décrites comme l'assemblage de motifs structuraux simples, notamment des antiprismes à base carrée métalliques centrés par le silicium et des octaèdres de silicium centrés par un atome métallique.

Le ternaire Nb-Co-Si : les premières investigations menées par Gladyshevskii *et al.* [8] sur le système Nb-Co-Si mentionnent l'existence d'un composé Nb₆Co₁₆Si₇ de structure type Mg₆Cu₁₆Si₇. Par la suite Kuz'ma *et al.* [9] mettront en évidence deux nouveaux siliciures ternaires de stœchiométries respectives Nb₃Co₂Si et Nb₂Co₃Si et proposeront la première section isotherme du système à 800°C [10]. Ces deux siliciures ne sont pas représentés dans la coupe isotherme la plus récente (Figure VI-2) et établie à 1200°C par Steinmetz *et al.* [6,11]. On notera que les données concernant ce système sont relativement anciennes puisque le diagramme ternaire proposé date de 1974, mais ce dernier tient compte de la phase V de stœchiométrie Nb₄Co₄Si₇ que nous souhaitons déposer.

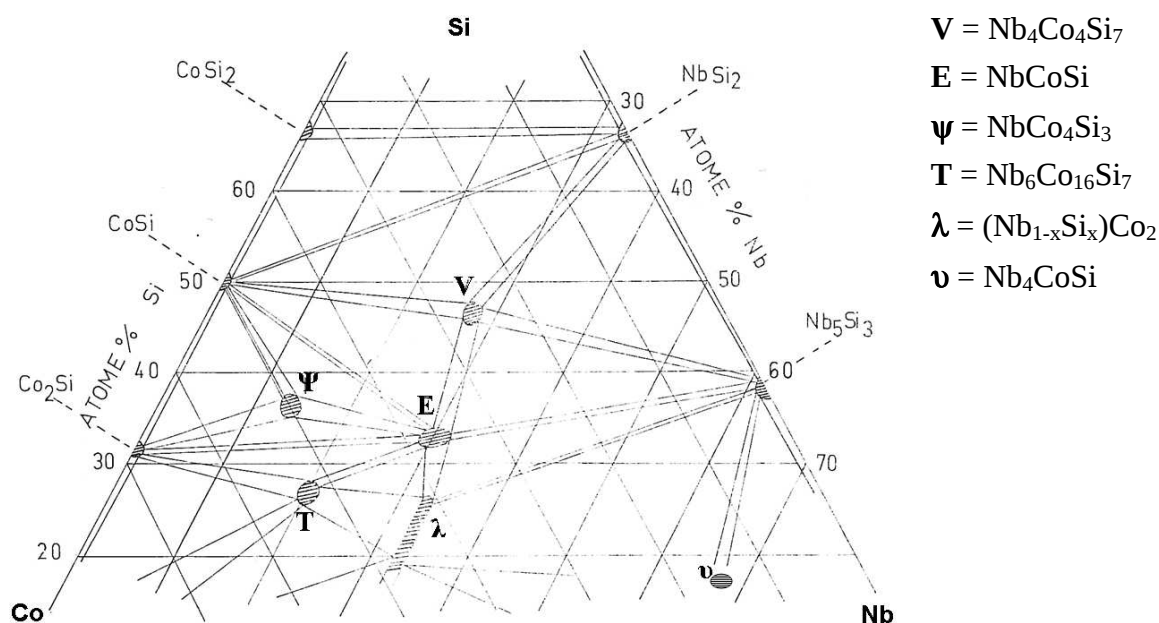


Figure VI-2 : Section isotherme du diagramme ternaire Nb-Co-Si établie à 1200°C selon [6,10].

Le ternaire Nb-Ni-Si : seule une esquisse de la coupe isotherme à 800°C du diagramme ternaire Nb-Ni-Si a été établie à ce jour [12]. La coupe isotherme Nb-Ni-Si (Figure VI-3) est peu différente de celle du ternaire Nb-Co-Si. Les phases T, E, λ, v et η y sont présentes. A ces cinq phases vient s'ajouter une phase μ dérivée du composé binaire NiNb et qui peut admettre jusqu'à ~10%at.Si. Une dernière phase notée ρ de stœchiométrie Nb₃Ni₂Si₅ est aussi identifiée. La phase Nb₄Ni₄Si₇ n'y apparaît pas, bien qu'elle ait clairement été mise en évidence dans notre étude (chapitre V). Nos résultats ont également montré qu'un léger excès de silicium par rapport à la composition de cette phase se traduit par la formation de NbSi₂ et non de Nb₃Ni₂Si₅ comme mentionné dans ce diagramme. Parmi les 3 diagrammes ternaires nécessaires à la réalisation des dépôts, celui-ci semble donc le moins bien établi.

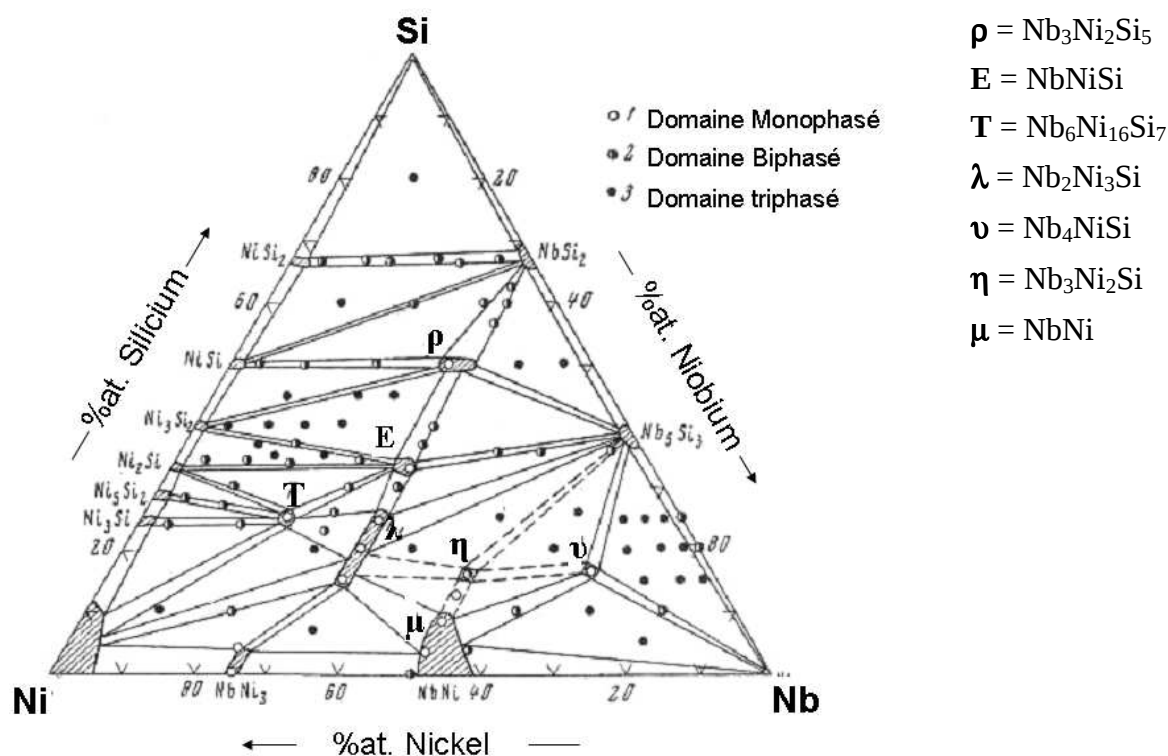


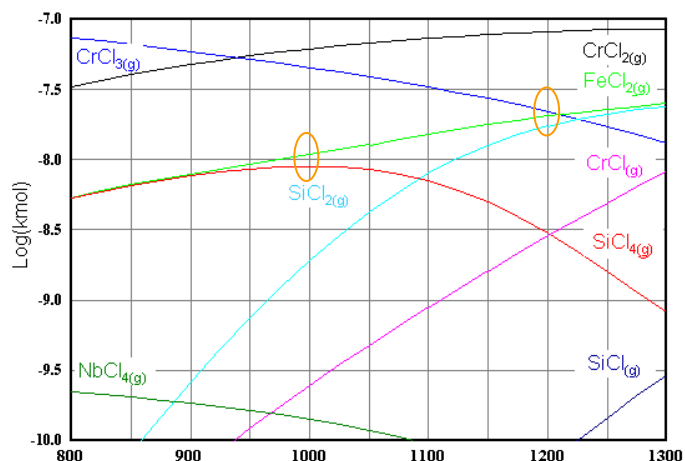
Figure VI-3 : Section isotherme établie à 800°C pour le diagramme ternaire Nb-Ni-Si [12].

VI.1.2. Détermination des conditions de co-dépôt des éléments X et Si à la surface du niobium pur

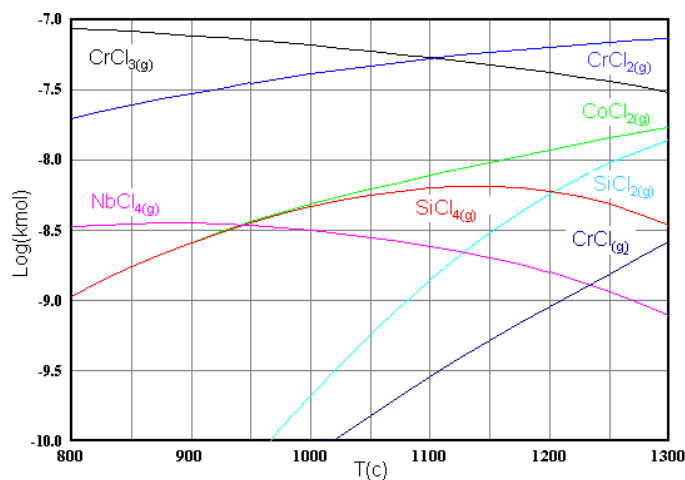
Ce paragraphe est consacré à une courte étude thermodynamique permettant de justifier les conditions de dépôt des éléments X + Si avec X = Fe, Co ou Ni qui doivent permettre d'établir les phases Nb₄X₄Si₇ à la surface du niobium. La cémentation implique la mise en place d'un régime quasi-stationnaire où des conditions proches de l'équilibre s'instaurent respectivement aux interfaces alliage donneur/phase gazeuse et phase gazeuse/substrat.

La composition de la phase gazeuse peut être approchée grâce au logiciel HSC qui utilise les routines de calcul du programme SOLGASMIX [13]. L'agent activant assurant la mise en phase vapeur des éléments à déposer est CrCl₃ dans tous les cas. La Figure VI-4 permet de définir la température à laquelle le co-dépôt est possible sur la base d'un alliage donneur M_{0,5}Si_{0,5}. Ainsi, pour Fe+Si, le dépôt peut être envisagé à 1000°C où les teneurs en FeCl_{2(g)} et SiCl_{4(g)} sont proches ou encore à 1200°C où les composés FeCl_{2(g)} et SiCl_{2(g)} sont présents en quantités équivalentes. Afin d'assurer une vitesse de dépôt élevée, la température a été fixée à 1200°C. Pour Co+Si et Ni+Si, la température de dépôt a été maintenue à 1200°C de façon à privilégier la formation des chlorures de cobalt et de nickel devant ceux de silicium, l'expérience ayant montré que ces éléments étaient plus difficiles à déposer que le fer.

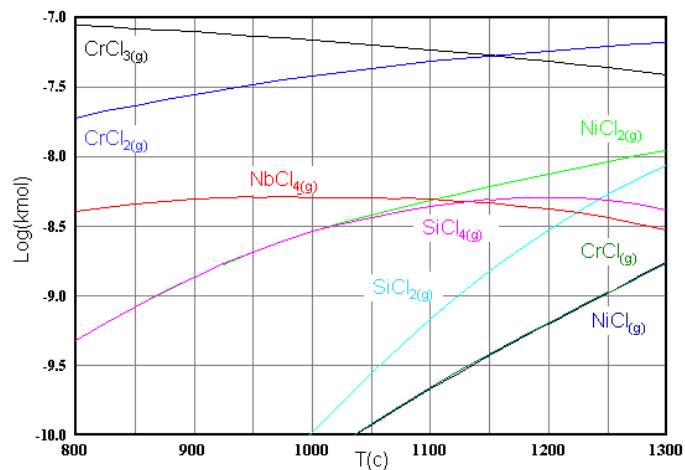
Enfin, il est important de noter que dans ces deux derniers cas, et principalement pour le nickel, le chlorure NbCl_{4(g)} est susceptible de se former majoritairement pour des températures inférieures à 1100°C. L'évaporation du substrat peut alors en résulter ce qui justifie l'emploi de températures supérieures à cette valeur de 1100°C.



Pour le co-dépôt Fe+Si



Pour le co-dépôt Co+Si



Pour le co-dépôt Ni+Si

Figure VI-4 : Evolution relative de la composition de la phase gazeuse en fonction de la température pour un mélange contenant l'alliage donneur M_{0,5}Si_{0,5} et l'agent activant CrCl₃.

VI.1.3. Dépôt de la phase Nb₄Fe₄Si₇ à la surface du niobium

L'obtention de la phase Nb₄Fe₄Si₇ en tant que phase la plus externe au revêtement a nécessité la réalisation de plusieurs essais dont les résultats sont rassemblés dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Succession des phases⁴ formées à la surface d'un substrat de niobium pur par pack cémentation à 1200°C pendant 24 h selon la nature de l'alliage donneur.

N°	Alliage donneur	Succession des phases à la surface du substrat (de la phase la plus externe jusqu'à la solution solide de niobium)	Commentaires
1	FeSi	1 - M₂Si = E 2 - M₇Si₆ = Nb _{22,7} Fe _{31,3} Cr _{1,3} Si _{44,7} 3 - M₂Si = E (Nb _{32,8} Fe _{33,2} Si _{33,5}) 4 - Nb₅Si₃	- Epaisseur 110 µm - Adhérence satisfaisante - Quelques fissures ⊥ au substrat
2	Nb ₄ Fe ₄ Si ₇	1 - M₂Si = E 2 - M₃Si₂ = Nb _{40,6} Fe _{19,7} Si _{37,7} 3 - Nb₅Si₃ = Nb _{61,5} Fe _{1,3} Si ₃₇	- Epaisseur 30-40 µm - Surface irrégulière - Quelques fissures ⊥ au substrat
3	50%FeSi- 50%Nb ₄ Fe ₄ Si ₇	1 - Nb₄Fe₄Si₇ + M₇Si₆ = Nb ₂₇ Fe ₂₈ Si _{45,1} + Nb ₂₃ Fe ₃₁ Cr ₁ Si ₄₅ 2 - M₂Si = E 3 - Nb₅Si₃ + M₃Si₂ = Nb _{52,4} Fe _{9,4} Si ₃₈ 4 - Nb₅Si₃	- Epaisseur totale ~70 µm - Adhérence satisfaisante - Pas de fissures
4	FeSi ₂	1 - FeSi = Fe _{48,8} Si _{50,6} 2 - NbSi₂ = Nb _{32,9} Fe ₁ Si _{66,2} 3 - Nb₅Si₃	- Epaisseur 120 µm - Adhérence satisfaisante - Pas de fissures
5	50%FeSi ₂ - 50%Nb ₄ Fe ₄ Si ₇	1 - NbSi₂ 2 - Nb₅Si₃ + M₃Si₂ = Nb ₄₄ Fe ₁₁ Si ₄₀ 3 - Nb₅Si₃	- Epaisseur 85 µm - Adhérence satisfaisante - Fissures à l'interface Nb ₅ Si ₃ /Substrat
6	20%FeSi- 20%NbSi ₂ - 60%Nb ₄ Fe ₄ Si ₇	1 - Nb₄Fe₄Si₇ = Nb _{26,5} Fe _{26,7} Si ₄₆ 2 - Nb₅Si₃ + Nb₄Fe₄Si₇ + NbSi₂ 3 - Nb₅Si₃ + M₃Si₂ = Nb _{49,1} Fe _{10,9} Si _{39,5} 4 - Nb₅Si₃	- Epaisseur totale ~40 µm - Epaisseur de Nb ₄ Fe ₄ Si ₇ ~30 µm - Adhérence satisfaisante - Quelques fissures ⊥ au substrat
7	10%FeSi ₂ - 10%NbSi ₂ - 80%Nb ₄ Fe ₄ Si ₇	1 - Nb₄Fe₄Si₇ = Nb _{26,2} Fe _{27,3} Si _{45,7} 2 - Nb₅Si₃ + M₃Si₂ = Nb _{53,7} Fe _{7,5} Si ₃₉ 3 - Nb₅Si₃	- Epaisseur totale ~40 µm - Epaisseur de Nb ₄ Fe ₄ Si ₇ ~30 µm - Adhérence satisfaisante - Quelques fissures ⊥ au substrat
8	20%FeSi ₂ - 20%NbSi ₂ - 60%Nb ₄ Fe ₄ Si ₇	1 - Nb₄Fe₄Si₇ = Nb _{26,4} Fe _{26,9} Si _{45,7} 2 - NbSi₂ = Nb _{33,4} Si _{66,2} 3 - Nb₅Si₃ + M₃Si₂ = Nb _{50,8} Fe _{9,5} Si _{39,3} 4 - Nb₅Si₃	- Epaisseur totale ~45 µm - Epaisseur de Nb ₄ Fe ₄ Si ₇ ~15 µm - Adhérence satisfaisante

⁴ Stœchiométries déduites des analyses à la microsonde de Castaing

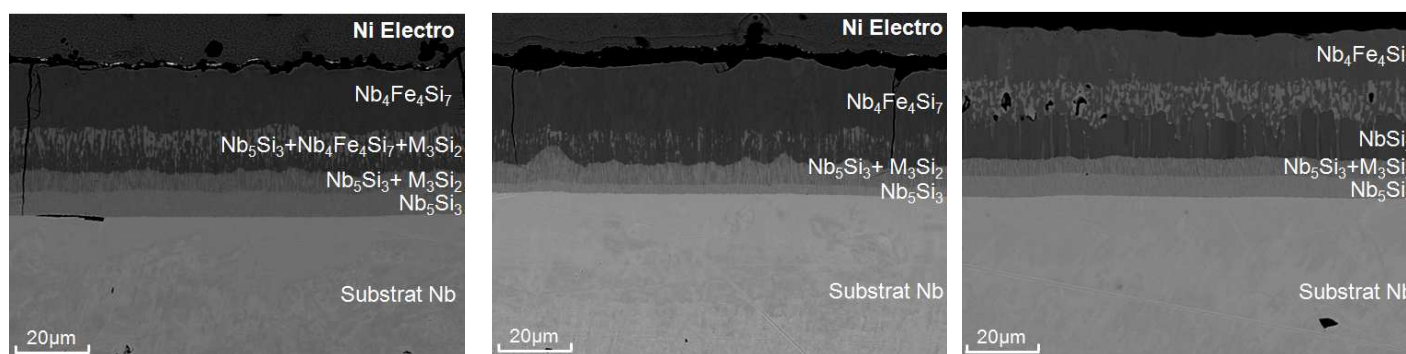
Les résultats obtenus illustrent que :

- Les vitesses de dépôt dépendent fortement de la nature des phases formées ; ceci est une preuve expérimentale supplémentaire qui traduit le fait que le processus limitant de ces traitements est la diffusion en phase solide.
- Les compositions 'simples' (FeSi, FeSi₂, Nb₄Fe₄Si₇) ne permettent pas d'obtenir la phase Nb₄Fe₄Si₇.
- Seul le mélange 10%FeSi₂-10%NbSi₂-80%Nb₄Fe₄Si₇ proche de la composition NbFeSi₂ assure la formation de Nb₄Fe₄Si₇ sans former la phase NbSi₂ sensible au phénomène de peste.
- La phase M₇Si₆ a été obtenue dans deux cas. Cette phase n'est pas une phase stable du ternaire Nb-Fe-Si [7] mais appartient au système quaternaire Nb-Fe-Cr-Si [2]. Elle se stabilise étonnamment pour des teneurs très faibles en chrome de l'ordre du pourcent apporté par le biais de l'agent activant CrCl₃.

VI.1.4. Aspect des revêtements Nb₄Fe₄Si₇

Au regard du Tableau VI-1, seuls les ciments contenant les alliages donneurs **3** (50%FeSi + 50%Nb₄Fe₄Si₇), **6** (20%FeSi + 20%NbSi₂ + 60%Nb₄Fe₄Si₇), **7** (10%FeSi₂ + 10%NbSi₂ + 80%Nb₄Fe₄Si₇) et **8** (20%FeSi₂ + 20%NbSi₂ + 60%Nb₄Fe₄Si₇) permettent d'obtenir la phase Nb₄Fe₄Si₇ à la surface externe de la pièce. Seules les caractérisations métallographiques des revêtements issus des ciments 6, 7 et 8 sont présentées à la Figure VI-5.

Dans les trois cas, les revêtements sont compacts et denses. L'adhérence des dépôts à la surface du niobium est bonne. Quelques fissures traversent le revêtement perpendiculairement à la surface jusqu'à la phase M₅Si₃ en contact avec le substrat.



(a) - Ciment 6 sur Nb

(b) - Ciment 7 sur Nb

(c) - Ciment 8 sur Nb

Figure VI-5: Revêtements déposés sur un substrat de niobium à partir d'alliages donneurs a) 20%FeSi + 20%NbSi₂ + 60%Nb₄Fe₄Si₇; b) 10%FeSi₂ + 10%NbSi₂ + 80%Nb₄Fe₄Si₇ c) 20%FeSi₂ + 20%NbSi₂ + 60%Nb₄Fe₄Si₇; T=1200°C, tps = 24 h

La séquence des siliciures relevée pour le ciment 8 est différente puisque cette fois la phase Nb₄Fe₄Si₇ surplombe NbSi₂. La phase NbSi₂ est exempte de fer et est en équilibre avec un mélange équimolaire Nb₅Si₃+M₃Si₂. La présence de silice (*grains provenant du diluant*) à

l'aplomb de cette couche indique que la phase Nb₄Fe₄Si₇ se développe vers l'extérieur alors que les autres phases croissent plutôt par diffusion dans le substrat.

VI.1.5. Vitesse de formation du revêtement

Des essais de cémentation sur le niobium pur ont été réalisés à l'aide de packs contenant les alliages donneurs 7 et 8 pour différentes durées de traitement allant de 5 à 50 heures. Les essais sont menés à 1200°C et l'agent activant utilisé reste CrCl₃. Les épaisseurs ont été mesurées pour la totalité du revêtement ainsi que la phase Nb₄Fe₄Si₇. Les valeurs relevées sont issues d'une moyenne d'au moins dix mesures prises à différents endroits des échantillons revêtus. L'évolution des épaisseurs relevées est représentée en fonction de la racine carrée du temps sur la Figure VI-6.

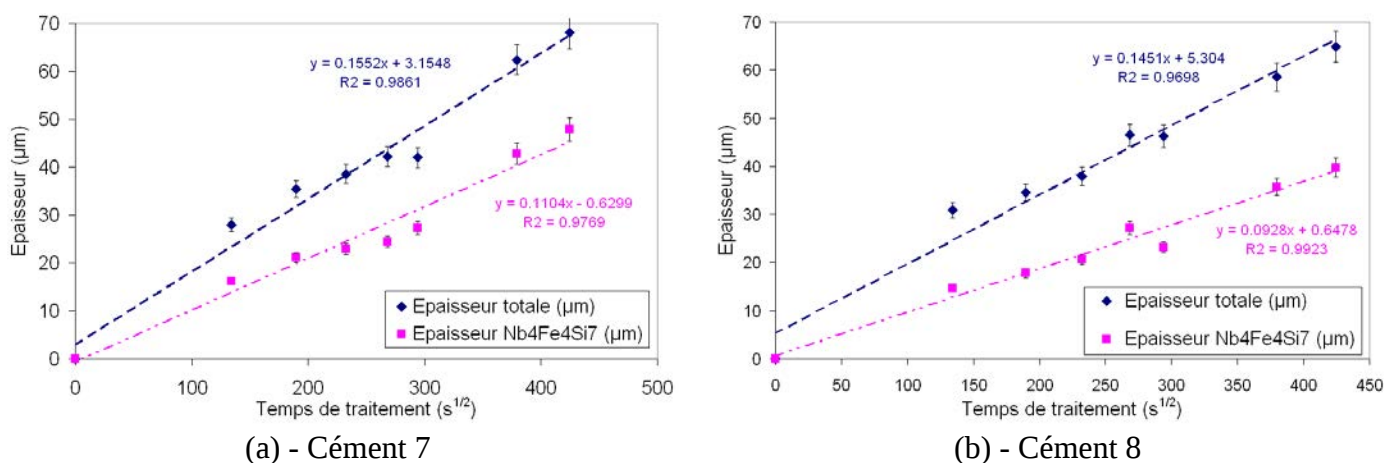


Figure VI-6: Evolution des épaisseurs des dépôts en fonction de la racine carrée du temps de traitement à 1200°C. (a) Cément 7 : 10%FeSi₂ + 10%NbSi₂ + 80%Nb₄Fe₄Si₇ et (b) Cément 8 : 20%FeSi₂ + 20%NbSi₂ + 60%Nb₄Fe₄Si₇.

Les valeurs des constantes paraboliques de croissance du revêtement et de la phase Nb₄Fe₄Si₇ sont données dans le tableau ci-dessous.

	Cément 7	Cément 8
$k_{p(\text{revêtement})} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$2,4 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-10}$
$k_{p(\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7)} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$1,22 \times 10^{-10}$	$8,61 \times 10^{-11}$

Tableau VI-2: Constantes paraboliques déterminées pour la croissance des dépôts à 1200°C et réalisés à partir des ciments 7 et 8.

Dans le cas du ciment 8, les cinétiques de croissance de la phase Nb₄Fe₄Si₇ sont légèrement plus faibles que pour le ciment 7.

VI.1.6. Dépôt de la phase Nb₄Fe₄Si₇ à la surface de l'alliage MASC-5Sn

Les revêtements étudiés sont bien entendu destinés aux alliages composites de niobium Nb_{ss}-Nb₅Si₃. Afin d'évaluer la faisabilité du revêtement sur un alliage optimisé, il a été choisi d'utiliser un substrat de composition Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si-5Sn noté MASC-5Sn (cf.

chapitres III et IV), les températures et temps de traitement utilisés sont de 1200°C et 24h respectivement. Les coupes transverses observées par microscopie électronique à l'issue du dépôt sont regroupées Figure VI-7.

Les épaisseurs totales des revêtements développés atteignent ~50 µm chacun. Leur morphologie est significativement différente des revêtements déposés sur niobium pur. Les espèces présentes dans le ciment diffusent plus rapidement que les espèces du substrat, ce qui se traduit par une superposition de couches où la microstructure initiale est encore parfaitement visible. Seules les couches les plus externes correspondant à des phases de type NbFeSi₂ et Nb₄Fe₄Si₇, où Nb est substitué par le titane, semblent se former majoritairement suite à la diffusion des éléments du substrat. Ces couches surplombent une zone d'interdiffusion notée 2 sur les images de la Figure VI-7 qui présente une stœchiométrie proche d'un siliciure M₁₁Si₈. Cette phase M₁₁Si₈ a déjà été identifiée dans le système quaternaire Nb-Fe-Cr-Si [2,14], mais aussi dans le ternaire Nb-Cr-Si [15]. Toutefois, la finesse de la microstructure ne permet pas de confirmer définitivement la nature de cette phase.

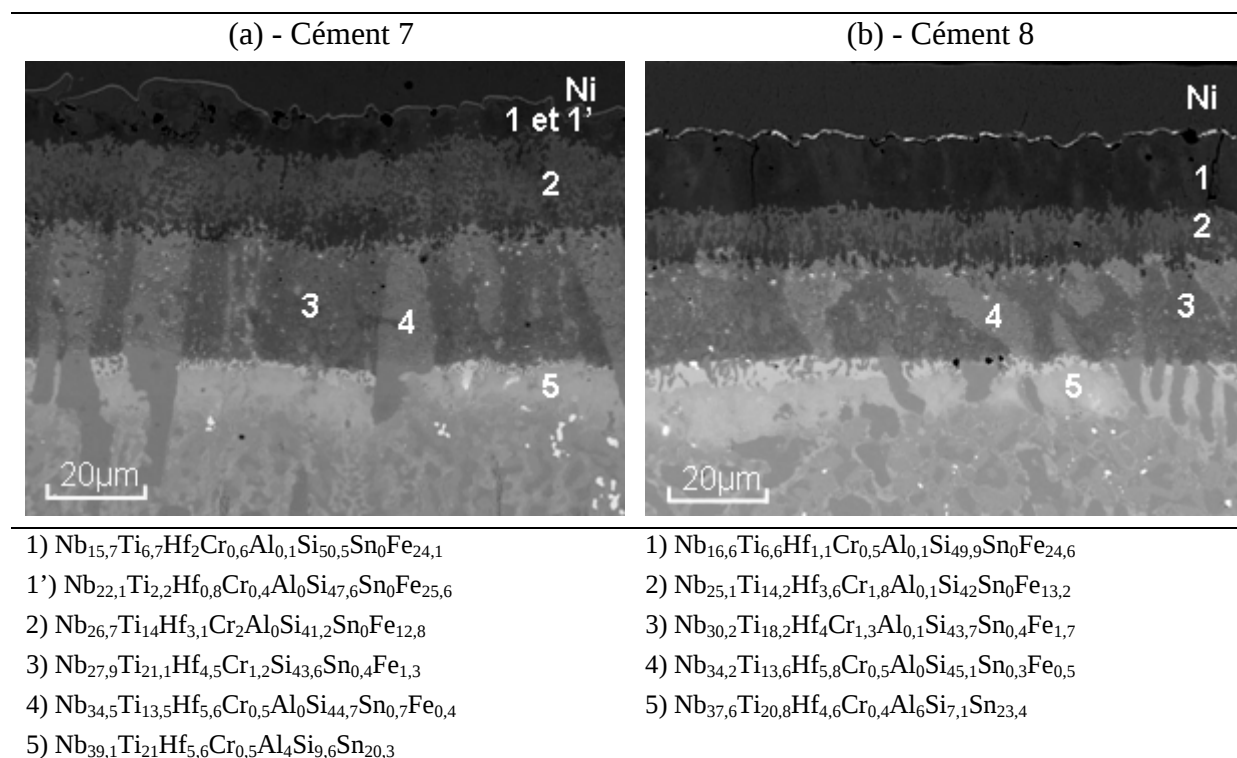


Figure VI-7: Morphologie des revêtements déposés sur des substrats MASC-5Sn à partir des alliages donneurs. a) Cément 7 (10%FeSi₂ + 10%NbSi₂ + 80%Nb₄Fe₄Si₇) b) Cément 8 (20%FeSi₂ + 20%NbSi₂ + 60%Nb₄Fe₄Si₇). Traitement de 24 h à 1200°C.

Enfin, la dernière zone est principalement enrichie en silicium et contient peu de fer. La microstructure initiale est observée : la solution solide a évolué vers une phase à 43%Si et les

siliciures M₅Si₃ ont également gagné quelques pourcents de silicium pour atteindre une teneur proche de 45%. A ce stade il est difficile de discerner la nature de ces phases internes.

Le substrat à la base du revêtement a été également modifié par le traitement et une accumulation d'étain est observée à l'interface substrat-revêtement. Cet enrichissement mène à la formation en lieu et place de la solution solide d'une couche qui doit correspondre à la phase A15 observée précédemment.

On remarquera que la phase NbSi₂ n'a pas été identifiée dans le cas du substrat MASC-5Sn traité avec le ciment 8 alors que cette phase apparaissait dans le cas du niobium pur.

VI.1.7. Dépôt des phases Nb₄Co₄Si₇ et Nb₄Ni₄Si₇ à la surface du niobium

Des démarches similaires à celle suivie pour le dépôt de la phase Nb₄Fe₄Si₇ ont été entreprises pour réaliser les revêtements à base de Nb₄Co₄Si₇ et de Nb₄Ni₄Si₇ à la surface du niobium. Les différents résultats obtenus ont permis de sélectionner l'alliage donneur le plus adapté au dépôt de ces phases et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous. Il s'agit des mélanges [10%CoSi - 10%NbSi₂ - 80%Nb₄Co₄Si₇] et [20% NiSi - 20%NbSi₂ - 60%Nb₄Ni₄Si₇] pour les revêtements au cobalt et au nickel respectivement. Les faciès correspondants sont rassemblés à la Figure VI-8.

Dans le cas du co-dépôt Co+Si (Figure VI-8.a), la phase Nb₄Co₄Si₇ a pu être obtenue à la surface du revêtement. Toutefois son épaisseur n'excède pas 5 µm et l'épaisseur totale du dépôt reste faible (12 µm en moyenne) en comparaison à ce qui est observé pour l'échantillon au fer (50 µm). La phase Nb₄Co₄Si₇ ne forme pas une couche continue mais est présente au sein d'un mélange formé de Nb₄Co₄Si₇ + Nb₅Si₃, ce dernier ne contenant qu'une faible quantité de cobalt (<1%at.). Dans les cas où la teneur moyenne en silicium dans l'alliage donneur excède celle du mélange [10%CoSi-10%NbSi₂-80%Nb₄Co₄Si₇] (%Si = 49%), la phase Nb₄Co₄Si₇ n'est plus formée, le cobalt n'est plus déposé à la surface du substrat et le dépôt est majoritairement constitué de la phase NbSi₂.

Le co-dépôt de Ni+Si (Figure VI-8.b), à partir de l'alliage donneur [20%NiSi-20%NbSi₂-80%Nb₄Ni₄Si₇], conduit à un revêtement d'épaisseur 60 µm. Il est exempt de fissures et parfaitement adhérent à la surface du substrat. Les revêtements sont constitués de nombreuses strates avec, dans certains cas, pas moins de 6 couches observées. L'élaboration de la phase Nb₄Ni₄Si₇ par cémentation s'est avérée moins fructueuse que dans les deux cas précédents. Dans le meilleur des cas, la phase Nb₄Ni₄Si₇ se forme en faible quantité et de manière discontinue entre NbSi₂ et M₃Si₂. Les analyses microsonde réalisées sur les différentes strates montrent que la couche supérieure de NbSi₂ ne contient pas de nickel et que la phase M₃Si₂ s'apparente à un dérivé de Nb₂NiSi₂. Ce composé est très probablement un homologue de la phase Nb₂FeNi₂ identifiée dans le diagramme ternaire Nb-Fe-Si sous la dénomination τ₂ [7]. On rappelle que la formation de la phase NbSi₂ n'est pas souhaitée car cet intermétallique est connu pour sa sensibilité au phénomène de peste aux alentours de 800°C [16,17].

Le dépôt de la phase Nb₄Ni₄Si₇ nécessiterait donc une meilleure connaissance des équilibres entre phases dans ce système.

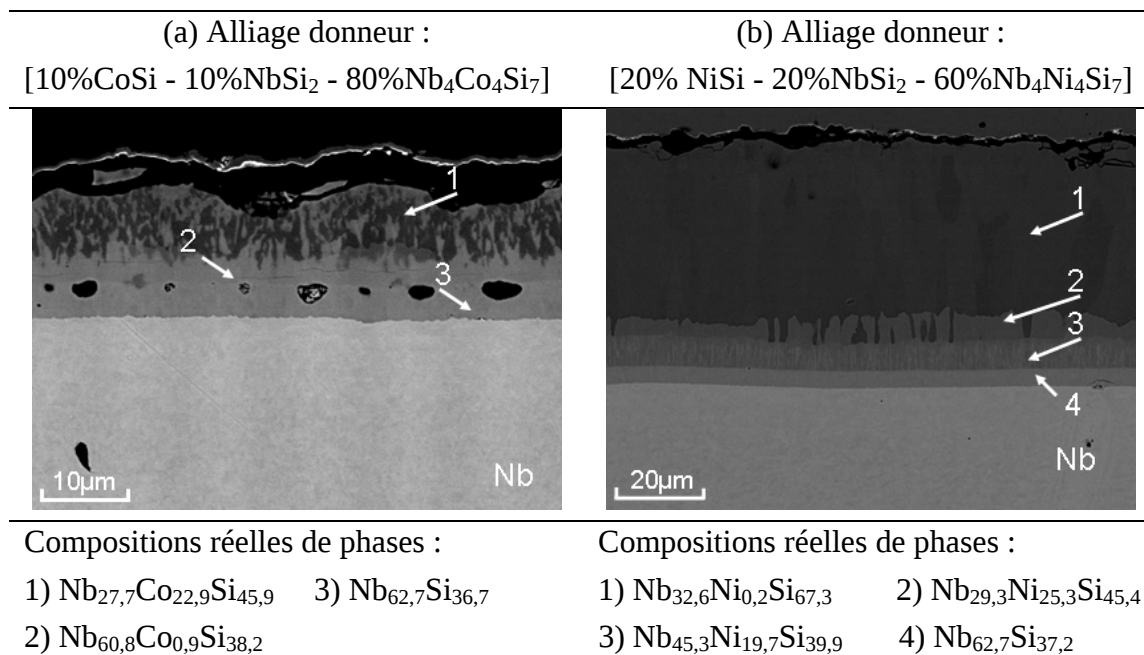


Figure VI-8: Sections métallographiques des revêtements déposés par pack cémentation sur Nb pur à 1200°C où les phases Nb₄Co₄Si₇ et Nb₄Ni₄Si₇ apparaissent.

VI.2. Evaluation du comportement en oxydation du niobium et de l'alliage MASC-5Sn revêtu de la phase Nb₄Fe₄Si₇

Seule la phase Nb₄Fe₄Si₇ a pu être déposée de manière satisfaisante au cours de ces travaux. Nous venons de voir en effet que les alliages donneurs permettant le dépôt doivent encore être optimisés pour obtenir cette phase en surface dans le cas du cobalt et du nickel. Par conséquent seul le comportement en oxydation des dépôts élaborés pendant 24 h à 1200°C et contenant le métal de transition fer est présenté.

VI.2.1. Oxydation isotherme

Le comportement en oxydation des substrats de niobium et MASC-5Sn revêtus par Nb₄Fe₄Si₇ a été suivi par thermogravimétrie pendant 50 h à 1100°C (Figure VI-9). Le lecteur devra faire particulièrement attention à l'échelle des ordonnées de ces représentations. Les prises de masse mesurées sont très faibles et avoisinent dans le cas du dépôt avec le ciment 8 la sensibilité de l'appareil.

Que les revêtements soient appliqués sur un substrat de niobium ou sur l'alliage MASC-5Sn, les variations de masses enregistrées restent faibles ($\Delta m/S < 2 \text{ mg/cm}^2$). Toutefois les évolutions linéaires observées sur la plupart des courbes traduisent la non-formation de couches d'oxydes protectrices à la surface des échantillons.

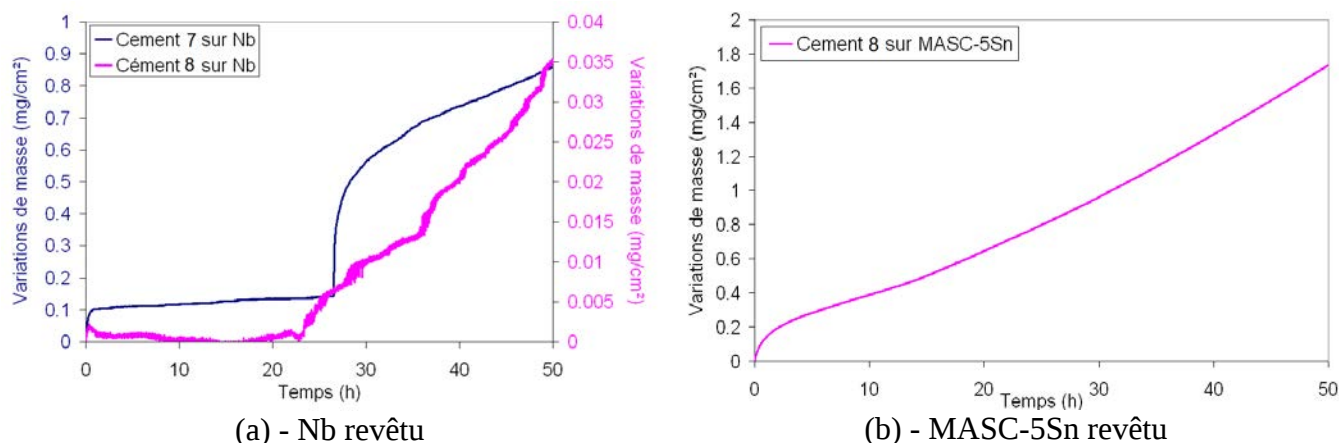


Figure VI-9: Courbes thermogravimétriques enregistrées à 1100°C pour des substrats revêtus à partir des ciments 7 et 8. (a) sur niobium, (b) sur MASC-5Sn.

Les quelques tests menés à 1300°C ont montré que ce type de dépôt n'est capable d'offrir une protection efficace pour le niobium pur uniquement pour une durée maximale de 15 heures. Dès lors que le revêtement est rompu, la mise à nu du niobium conduit rapidement à la formation de Nb₂O₅ et donc à des prises de masse très importantes.

Avec un gain de 1,7 mg.cm⁻² après 50 h de traitement, le dépôt de la phase Nb₄Fe₄Si₇ sur l'alliage MASC-5Sn et mené à partir du ciment 8 s'avère être moins efficace que lorsqu'il est appliqué sur le niobium pur. On rappelle que l'épaisseur de cette phase (15 µm) était également plus faible que sur le niobium pur (20 à 30 µm).

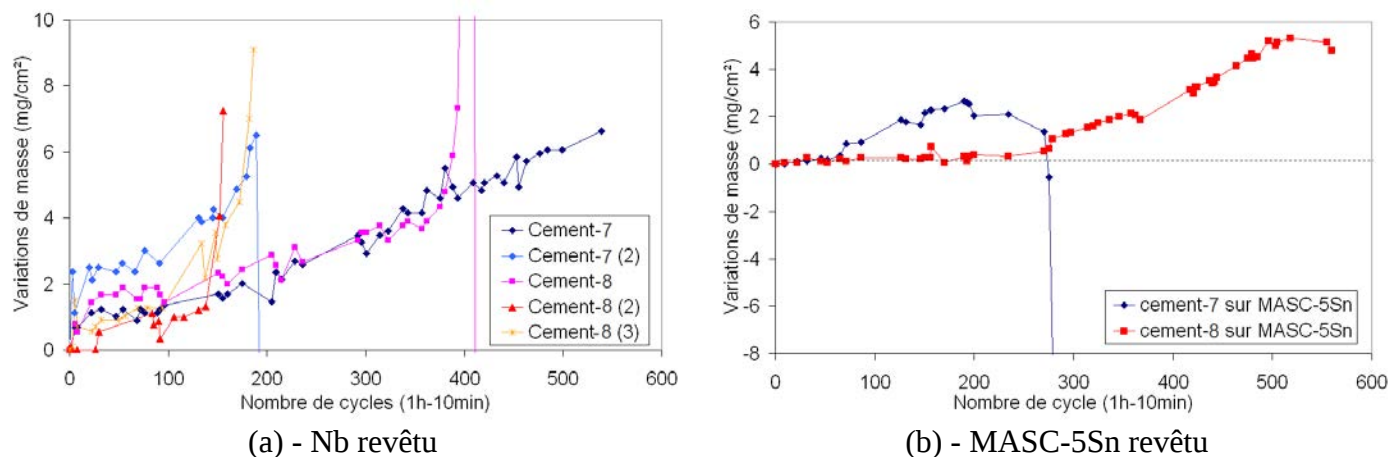
VI.2.2. Oxydation cyclique

La résistance à l'oxydation des revêtements Nb₄Fe₄Si₇ a été testée en conditions cycliques à 1100°C. Les variations de masse enregistrées à l'issue de cycles répétés d'une heure à 1100°C et 10 minutes à température ambiante sont données à la Figure VI-10.

Plusieurs plaquettes de niobium ont été revêtues par les phases Nb₄Fe₄Si₇ à partir des ciments 7 et 8 pour réaliser ces essais. Dans ces conditions, les revêtements s'avèrent protecteurs pour une durée moyenne d'environ 200 cycles et parfois même au-delà de 500 cycles que ce soit pour les dépôts réalisés avec les ciments 7 ou 8. La prise de masse des échantillons est relativement « importante » pendant les 30 premiers cycles avec des gains s'échelonnant entre 0,5 et 2,5 mg.cm⁻². Ensuite, jusqu'à 200 cycles, les variations de masse des échantillons ciment 7 et ciment 8 (courbes bleue et rose sur la Figure VI-10.a) suivent une évolution plus lente et les prises de masse restent faibles. Au-delà, les revêtements s'oxydent de manière linéaire jusqu'à la rupture de la protection. La fin de vie du dépôt protecteur est caractérisée par des prises de masse brutales dues à l'oxydation du niobium sous-jacent.

Le remplacement du substrat de niobium par l'alliage composite MASC-5Sn modifie peu la durée de vie maximale des revêtements (Figure VI-10.b). Après une période transitoire où la masse évolue peu à la fois pour les ciments 7 et 8, les prises de masse suivent une cinétique linéaire. Les gains de masse maximaux enregistrés sont respectivement de 2,65 et 5,33

mg.cm⁻² après 193 et 518 cycles. La fin de vie du revêtement se traduit à nouveau par sa rupture au niveau des angles des plaquettes. Des pertes de masse importantes et continues sont alors relevées suite à la desquamation des oxydes formés par oxydation du substrat.



(a) - Nb revêtu (b) - MASC-5Sn revêtu
Figure VI-10: Courbes d'oxydation cyclique à 1100°C pour des substrats revêtus par les phases Nb₄Fe₄Si₇.
 (a) substrat de niobium, (b) substrat MASC-5Sn.

VI.2.3. Produits d'oxydation

Dans le cas de substrats de niobium revêtus, les analyses par diffraction des rayons X menées sur les dépôts oxydés à 1100°C révèlent la présence de Fe₂O₃, SiO₂ et d'un oxyde mixte NbFeO₄. Ces oxydes sont identiques à ceux observés pour l'oxydation de la phase pure. Lorsque les dépôts sont réalisés sur l'alliage MASC-5Sn, les clichés de diffraction obtenus après 50 h d'oxydation à 1100°C présentent, en plus de SiO₂ et de NbFeO₄ cités pour le niobium pur, les oxydes TiO₂, HfO₂ et Nb₂FeO₆. En revanche, Fe₂O₃ n'est plus clairement observé. Dans les deux cas, le siliciure externe, à savoir Nb₄Fe₄Si₇, reste bien visible sur les diffractogrammes montrant que la couche d'oxyde reste très fine.

Pour les dépôts formés sur le niobium, l'oxydation conduit à la formation d'une couche d'épaisseur inférieure à 10 µm (Figure VI-11.a) après 50 h d'oxydation à 1100°C. Celle-ci est constituée de grains d'oxydes englobés dans une couche de silice. Cet oxyde est observé dans les fissures présentes initialement dans le revêtement. La propagation de l'oxyde vers le substrat semble fortement ralentie lorsque ce dernier rencontre la sous-couche NbSi₂ (Figure VI-11.a). Seule la phase Nb₄Fe₄Si₇ semble se consommer au cours de l'oxydation.

En effet, l'épaisseur initiale de phase Nb₄Fe₄Si₇ atteint 30 µm pour cet échantillon, elle n'est plus que de 27,5 µm à l'issue de 50 heures d'oxydation à 1100°C. La vitesse de récession de la phase Nb₄Fe₄Si₇ est donc d'environ 0,05 µm/h. Cette vitesse est identique à celle qui peut être déterminée à partir de l'épaisseur résiduelle (5 µm environ) mesurée après 560 heures de traitement à 1100°C en conditions cycliques (Figure VI-11.b). Une fois encore, la vitesse d'oxydation ne semble pas être affectée par la croissance de la couche d'oxyde superficielle comme c'était le cas lors de l'étude de la phase pure.

Après 560h à 1100°C, la couche d'oxydes est surplombée d'un liseré continu de 5 à 8 µm de Fe₂O₃. Sous cette couche se trouve de nouveau un mélange d'oxyde baignant dans SiO₂. Le haut du revêtement est caractérisé par un liseré clair qui illustre la transformation de la phase Nb₄Fe₄Si₇ en NbFeSi [18] lors de l'oxydation sélective du silicium suivant la réaction :



Pour les temps courts (50h), la phase NbFeSi n'est pas identifiée.

Au regard de ces résultats, la durée de vie du revêtement est uniquement liée à la qualité du revêtement et à l'épaisseur de la phase Nb₄Fe₄Si₇ déposée. De plus, il faut noter qu'aucune interdiffusion du substrat dans le revêtement ne vient modifier la composition du dépôt au cours du temps et que le comportement en oxydation de la phase pure est parfaitement restitué.

Concernant les revêtements obtenus sur l'alliage MASC-5Sn, les fissures n'y sont pas profondes (Figure VI-11.c) et se limitent à la couche de Nb₄Fe₄Si₇ de surface. Après 50 heures de traitement à 1100°C, la couche d'oxyde n'excède pas 5 µm d'épaisseur. La morphologie correspond toujours à la formation des oxydes entourés de SiO₂. Pour des temps de traitement plus longs effectués en conditions cycliques, deux faciès d'oxydation particuliers sont observés pour un même échantillon (Figure VI-11.d). La micrographie de droite montre ce qui est observé sur la majeure partie de l'échantillon où l'épaisseur de la couche d'oxyde formée reste faible (< 10µm). Celle de gauche présente un endroit qui a souffert davantage. On observe alors la formation d'oxydes volumineux à l'image de ce qui est constaté pour le niobium revêtu aux Figure VI-11.a et b. La nature de l'oxyde formé reste elle aussi identique.

Dès lors que la phase Nb₄Fe₄Si₇ est consommée, la vitesse d'oxydation tend à s'accélérer mais la sous-couche enrichie en silicium offre à son tour une résistance à l'oxydation correcte. Localement la phase Nb₄Fe₄Si₇ n'est pas totalement dégradée (Partie gauche Figure VI-11.d). L'étain sous le revêtement ne semble pas s'être redistribué lors du traitement d'oxydation.

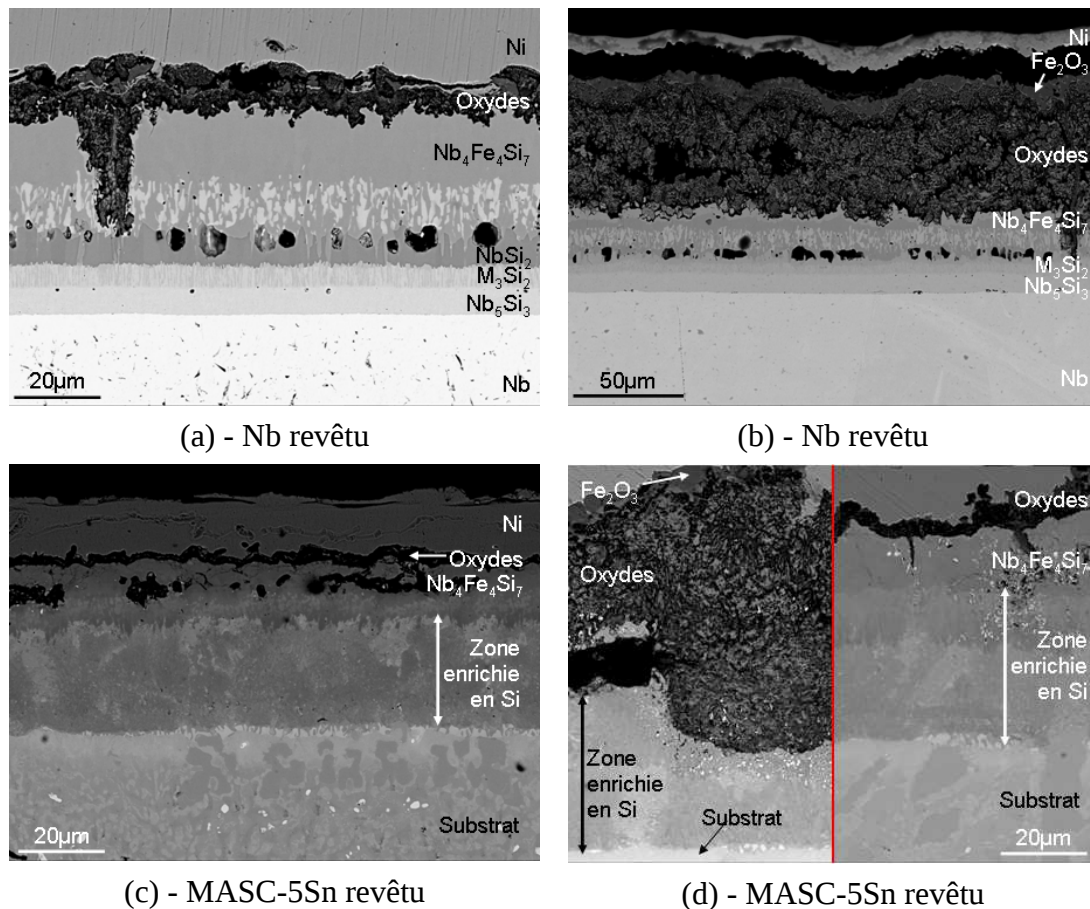


Figure VI-11: Sections métallographiques des échantillons revêtus par les phases Nb₄Fe₄Si₇. (a) Nb pur revêtu oxydé 50 h à 1100°C, (b) Nb pur revêtu oxydé 560 cycles à 1100°C, (c) MASC-5Sn revêtu oxydé 50 h à 1100°C, (d) MASC-5Sn revêtu oxydé 563 cycles à 1100°C.

VI.3. Dépôt des phases Nb₃X₃CrSi₆ et comportement en oxydation des alliages MASC-5Sn revêtus des phases Nb₃X₃CrSi₆

Le dépôt des phases Nb₃X₃CrSi₆ (M₇Si₆) requiert le co-dépôt de X, Cr et Si simultanément. Les conditions de dépôt ont été déterminées précédemment au laboratoire par Brequel, Vilasi [19] et Zamoum [3] pour les systèmes au fer et au cobalt sur la base du diagramme quaternaire Nb-Fe-Cr-Si établi par Brequel *et al.* [2,20]. Il a été montré que :

- La préparation d'un revêtement à partir d'un alliage donneur Fe_{0,6}Cr_{0,6}Si permet d'éviter la formation de NbSi₂ [2].
- La phase Nb₃Fe₃CrSi₆ peut être formée sur des substrats de niobium [21] ou des alliages simples (Cb752 [4]) à partir d'un alliage donneur de composition Nb₃Fe₃CrSi₆ (M₇Si₆-Fe) + Fe_{0,6}Cr_{0,4}Si (noté B20-Fe).
- Les travaux de thèse de Zamoum [3] ont montré la possibilité de déposer ces revêtements à la surface des nouveaux alliages composites de niobium.

Toutefois, les diagrammes quaternaires Nb-Co-Cr-Si et Nb-Ni-Cr-Si ne sont pas disponibles et à ce stade le choix des alliages donneurs se base sur le diagramme Nb-Fe-Cr-Si [2,19] en supposant que la plupart des phases présentes le sont également dans les systèmes au cobalt et au nickel. Si globalement l'expérience justifie cette démarche, il existe différentes modifications concernant notamment les domaines d'existence de certaines phases et c'est le cas des siliciures M₇Si₆ comme cela a été vu au chapitre V. L'objet de ce travail n'est pas de pointer ces différences mais de déterminer si ces revêtements de phase M₇Si₆ peuvent d'une part être adaptés à la nuance MASC à l'étain et d'autre part optimisés du point de vue de la résistance à l'oxydation par les ajouts de cobalt et de nickel.

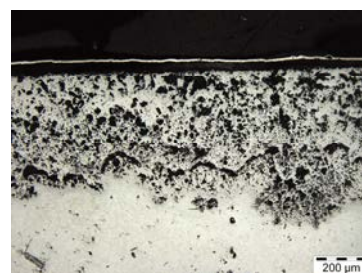
VI.3.1. Caractérisation des revêtements

Dans cette partie sont présentés les résultats des dépôts réalisés sur l'alliage MASC-5Sn en vue de former à la surface externe du revêtement les phases M₇Si₆ au fer, cobalt et au nickel. Les revêtements décrits sont le résultat d'un traitement de cémentation de 24 heures à 1200°C pour les alliages donneurs mentionnés au Tableau VI-3.

Les résultats, regroupés dans le Tableau VI-3, montrent qu'il est possible de co-déposer les éléments Fe,Cr et Si ainsi que les éléments Co,Cr,Si avec toutes les compositions d'alliage donneur envisagées. Par contre, aucun dépôt n'est formé dans le cas d'un alliage donneur contenant du nickel et de nombreux trous sont présents à la périphérie de l'échantillon sur des épaisseurs comprises entre 500 et 650 μm . Une telle dégradation traduit l'évaporation importante d'un ou plusieurs éléments du substrat durant le processus de cémentation ; dans ce cas très probablement du titane étant donnée la forte pression de vapeur de ses halogénures. La composition chimique des dépôts obtenus varie fortement selon la composition de l'alliage donneur. Les essais menés avec les phases B20-X entraînent la formation de phases riches en chrome à la surface du dépôt. Dans le cas de B20-Fe, un siliciure de stœchiométrie proche de M₁₁Si₈ est stabilisé avec environ 25%at. de chrome. Ce type de phase en surface n'est pas forcément souhaitée dans le sens où elle présente une grande fragilité intrinsèque limitant ainsi son utilisation lors de cycles thermiques [14]. La phase M₇Si₆ au fer semble toutefois formée au cœur du revêtement (Tableau VI-3, B20-Fe, couche 3). Dans le cas de B20-Co, les dépôts ne permettent pas d'obtenir des siliciures contenant plus de 37,5%at. Si, cette phase de type M₅Si₃ constitue la couche la plus externe.

Tableau VI-3 : Récapitulatif des cémentations réalisées et de la succession des phases obtenues pour des dépôts réalisés à la surface de l'alliage MASC-5Sn.

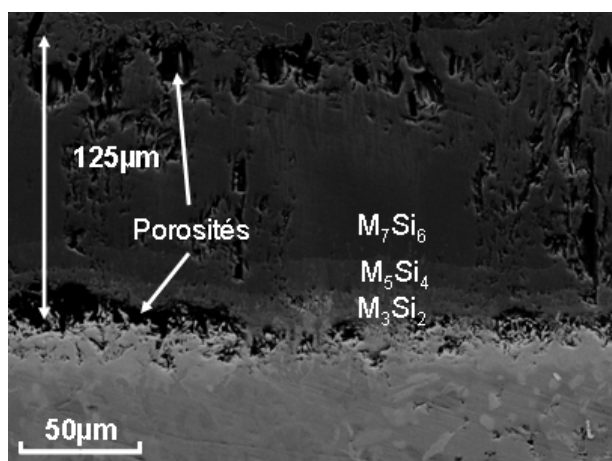
Composition de l'alliage donneur	Succession des phases à la surface du substrat	Commentaires
B20-Fe (Fe _{0,6} Cr _{0,4} Si)	1) Nb _{3,4} Ti ₁₄ Hf ₀ Cr _{29,8} Al ₀ Si _{42,3} Sn ₀ Fe _{22,8} 2) Nb _{8,2} Ti ₅ Hf _{0,4} Cr _{22,9} Al ₀ Si _{45,7} Sn ₀ Fe ₁₇ 3) Nb _{13,5} Ti _{7,4} Hf _{2,5} Cr _{9,2} Si _{45,5} Sn ₀ Fe _{21,6} 4) Nb _{21,7} Ti _{12,7} Hf _{2,4} Cr _{4,7} Al ₀ Si _{40,5} Sn _{0,3} Fe ₁₇ 5) Nb _{29,7} Ti _{17,6} Hf _{3,6} Cr _{2,5} Al ₀ Si _{40,1} Sn _{0,4} Fe _{4,9} 6) Nb _{35,6} Ti _{21,1} Hf _{5,3} Cr _{0,6} Al ₄ Si ₈ Sn _{24,8} Fe _{0,3}	- Epaisseur 110 µm - Fissures ⊥ au substrat - Fissures dans le substrat sous le revêtement.
M ₇ Si ₆ -Fe	1) Nb _{35,3} Ti _{1,9} Hf ₀ Cr _{5,1} Al ₀ Si _{37,4} Sn ₀ Fe _{8,44} 2) Nb _{20,7} Ti _{2,3} Hf _{0,7} Cr _{7,8} Al ₀ Si _{44,7} Sn ₀ Fe _{23,2} 3) Nb _{23,8} Ti _{6,2} Hf _{1,3} Cr _{4,9} Al ₀ Si _{39,6} Sn ₀ Fe _{23,3} 4) Nb _{27,3} Ti _{18,2} Hf _{3,5} Cr _{2,8} Al ₀ Si _{40,1} Sn _{1,1} Fe _{6,1} 5) Nb ₃₆ Ti _{20,8} Hf _{4,3} Cr _{0,7} Al _{1,2} Si _{21,3} Sn ₁₅ Fe _{0,5}	- Epaisseur 55 µm - Fissures ⊥ au substrat - Fissures dans le substrat sous le revêtement.
M ₇ Si ₆ -Fe + B20-Fe	1) Nb _{14,5} Ti _{4,9} Hf _{2,2} Cr _{7,7} Al ₀ Si _{45,7} Sn ₀ Fe ₂₄ 2) Nb _{17,2} Ti _{8,6} Hf _{2,9} Cr _{1,7} Al ₀ Si _{44,5} Sn ₀ Fe _{23,8} 3) Nb _{24,3} Ti _{15,6} Hf _{1,3} Cr _{2,9} Al ₀ Si _{40,1} Sn ₀ Fe _{14,5}	- Epaisseur 125 µm - Quelques trous à l'interface dépôt/revêtement.
B20-Co (Co _{0,6} Cr _{0,2} Si)	1) Nb _{31,3} Ti _{2,4} Hf _{0,1} Cr _{25,8} Al ₀ Si _{37,8} Sn ₀ Co ₂ 2) Nb _{23,2} Ti _{6,9} Hf _{1,4} Cr _{3,8} Al ₀ Si _{34,2} Sn ₀ Co _{28,8} 3) Nb _{29,4} Ti _{17,7} Hf _{3,6} Cr _{4,3} Al ₀ Si _{39,9} Sn _{0,3} Co _{4,3} 4) Nb _{35,8} Ti _{21,3} Hf ₅ Cr _{0,6} Al ₄ Si _{8,6} Sn ₂₄ Co _{0,3}	- Epaisseur moyenne 30 µm - Surface irrégulière. - Porosités à l'interface dépôt/substrat.
M ₇ Si ₆ -Co	1) Nb _{22,2} Ti _{8,6} Hf _{1,9} Cr _{3,4} Al ₀ Si _{33,5} Sn ₀ Co _{27,4} 2) Nb _{29,7} Ti ₁₉ Hf _{3,7} Cr _{3,6} Al ₀ Si _{39,4} Sn _{0,4} Co _{3,5}	- Epaisseur 35 µm - Revêtement désordonné, diffuse - Frittage des grains de diluant dans le dépôt.
M ₇ Si ₆ -Co + B20-Co	1) Nb _{14,4} Ti _{6,5} Hf _{2,2} Cr _{13,7} Al ₀ Si ₄₆ Sn ₀ Co _{16,2} 2) Nb _{17,4} Ti _{7,5} Hf _{2,2} Cr _{2,3} Al ₀ Si _{45,8} Sn ₀ Co ₂₃ 3) Nb _{31,8} Ti _{16,3} Hf _{2,9} Cr _{2,6} Al ₀ Si _{40,8} Sn _{0,2} Co _{4,4} 4) Nb _{37,9} Ti ₂₀ Hf _{3,7} Cr _{0,6} Al _{5,3} Si _{6,2} Sn _{25,9} Co ₀	- Epaisseur 75 µm - Dépôt dense mais présence de quelques trous à l'interface dépôt/substrat
B20-Ni (Ni _{0,6} Cr _{0,2} Si)	Pas de dépôt	- Présence de trous dans la partie superficielle de l'alliage.
M ₇ Si ₆ -Ni	Pas de dépôt	



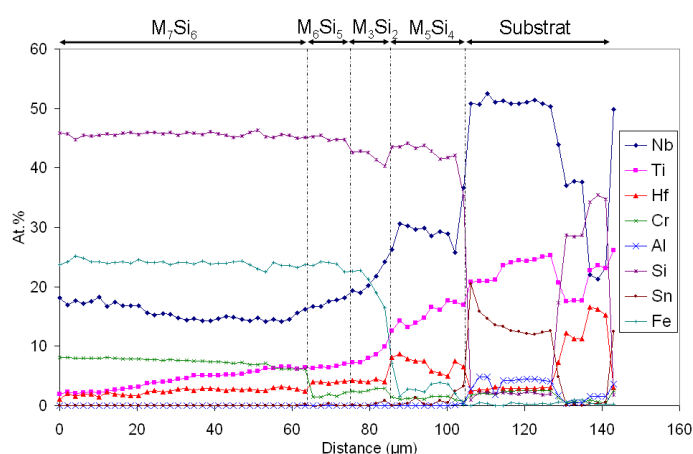
Dans le cas de dépôts issus des phases M₇Si₆, les phases les plus externes sont respectivement de stœchiométrie M₅Si₃ et NbCoSi pour les ciments au fer et au cobalt. Ainsi, dans ces deux cas, les activités en silicium dans les alliages donneurs sont nettement insuffisantes.

C'est donc la combinaison de ces deux ciments (B20+M₇Si₆) qui permet d'atteindre les phases M₇Si₆ comme couche la plus externe dans chacun des cas.

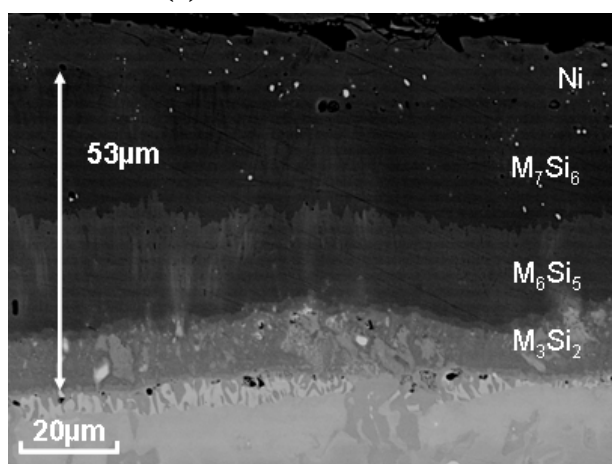
La morphologie des revêtements réalisés avec les alliages donneurs M₇Si₆-X+B20-X au fer et au cobalt ainsi que les profils de concentration correspondants sont présentés à la Figure VI-12(a-d).



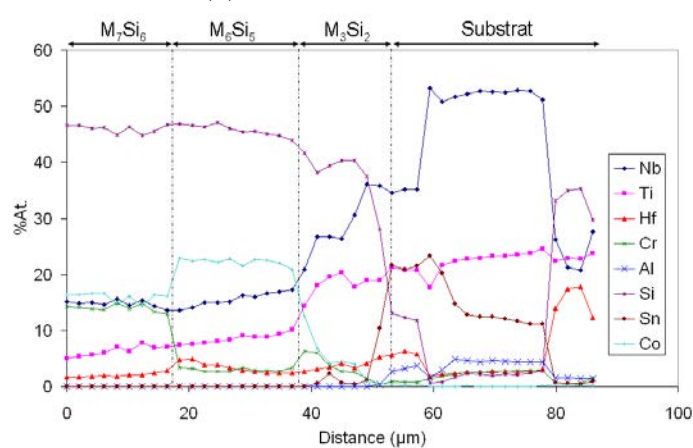
(a) - M₇Si₆-Fe+B20-Fe



(b) - M₇Si₆-Fe+B20-Fe



(c) - M₇Si₆-Co+B20-Co



(d) - M₇Si₆-Co+B20-Co

Figure VI-12 : Caractérisation en section des revêtements déposés sur l'alliage MASC-5Sn. (a) Coupe transverse du dépôt M₇Si₆-Fe+B20Fe, (b) et profils de concentration associés, (c) Coupe transverse du dépôt M₇Si₆-Co+B20Co, (d) et profils de concentration associés.

Dans les deux cas, les revêtements croissent plutôt vers l'extérieur, la microstructure de l'alliage initial n'étant pas conservée dans les deux premières couches superficielles. Les dépôts sont relativement denses et arborent des épaisseurs moyennes de 125 µm pour le ciment au fer et de 53 µm pour celui au cobalt. Cependant, de nombreux pores se sont formés

dans les dépôts issus du ciment M₇Si₆-Fe+B20Fe. Cette porosité est présente à la fois au sein des différentes strates mais aussi à l'interface dépôt/substrat. Quelques fissures sont également observées dans les substrats sous les revêtements.

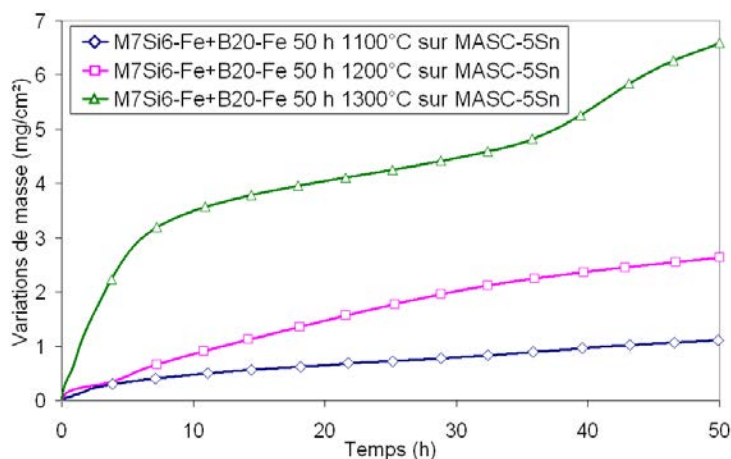
Concernant la constitution des revêtements, dans les deux cas les phases M₇Si₆-Fe et Co se forment en extrême surface. Leur épaisseur atteint respectivement 65 µm et 20 µm. Ces siliciures se stabilisent pour des compositions en Si et en Cr proches de celles définies et étudiées dans le chapitre V, à savoir une concentration en Si avoisinant les 46 %at. et des teneurs en chrome de 7,7 et 13,5 %at. respectivement pour M₇Si₆-Fe et M₇Si₆-Co. Sous cette première phase, un second siliciure de stœchiométrie M₆Si₅ est observé. La teneur en chrome dans cette phase est de l'ordre de 2%at. Une petite accumulation de chrome est aussi constatée à l'interface M₆Si₅/M₃Si₂. La troisième strate correspond à M₃Si₂ et contient très peu de chrome (~1 %at. maximum) et constitue le siliciure en contact avec le substrat dans le cas du ciment M₇Si₆-Co+B20Co. Pour le cas au fer, une phase supplémentaire de composition M_{55,5}Si_{44,5} est mise en évidence sous la couche de M₃Si₂, qui pourrait correspondre à une phase de stœchiométrie M₅Si. Ce siliciure résulte très probablement de la rencontre entre le flux de Si provenant du ciment et celui provenant du substrat.

L'arrivée sur le substrat se traduit par la détection d'un pic de concentration en Sn et en Al. Ces éléments ne participent pas à l'édification du dépôt mais ne semblent pas porter préjudice à l'élaboration du revêtement.

VI.3.2. Comportement en oxydation des alliages MASC-5Sn revêtus des phases Nb₃X₃CrSi₆

Le comportement en oxydation des échantillons MASC-5Sn revêtus par la phase M₇Si₆-Fe a été suivi par thermogravimétrie en condition isotherme aux températures de 1100°C, 1200°C et 1300°C sur 50 heures (Figure VI-13).

Les variations de masse enregistrées après 50 heures de traitement s'échelonnent entre 1,1 et 6,6 mg/cm² lorsque la température passe de 1100 à 1300°C. Globalement, la masse des échantillons évolue suivant une loi parabolique de type $\Delta m/S = (k_p \cdot t)^{1/2}$. C'est le cas sur toute la durée du traitement à 1100°C et la constante parabolique correspondante atteint $6,8 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. A 1200°C, la courbe peut être décrite par la succession de deux régimes paraboliques. Le premier régime s'établit entre 4 et 35 heures d'exposition avec une constance $k_{p1} = 6,6 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Au-delà, un second régime parabolique plus lent se met en place ($k_{p2} = 3,15 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$). Enfin, à 1300°C, après un gain de masse 'rapide' dans les premières heures, la prise de masse s'atténue et le régime d'oxydation devient parabolique ($k_{p1} = 4,5 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$). Une accélération de la vitesse d'oxydation est toutefois observée après 30 heures d'exposition.



T (°C)	K _{p1}	K _{p2}
1100	$6,8 \times 10^{-12}$	
1200	$6,6 \times 10^{-11}$	$3,15 \times 10^{-11}$
1300	$4,5 \times 10^{-11}$	7×10^{-10}

Figure VI-13 : Courbes thermogravimétriques enregistrées lors de l'oxydation des substrats MASC-5Sn revêtus par M₇Si₆-Fe pour une exposition de 50 heures entre 1100°C et 1300°C.

Il faut noter que les vitesses d'oxydation des alliages MASC-5Sn revêtus de la phase M₇Si₆-Fe sont plus élevées en moyenne d'un ordre de grandeur que celles relevées lors de l'étude de la phase pure M₇Si₆-Fe menée au chapitre V. Ainsi, la présence des éléments d'addition réactifs (Hf et Ti principalement) semblent accroître la cinétique d'oxydation du siliciure M₇Si₆-Fe.

Les substrats MASC-5Sn revêtus par les siliciures M₇Si₆-Fe et M₇Si₆-Co ont également été testés en conditions cycliques à 1100°C. Les résultats obtenus sont regroupés à la Figure VI-14.

Plusieurs essais sur des pièces de géométries différentes ont été menés afin d'évaluer la compatibilité des revêtements M₇Si₆+B20 avec le substrat MASC-5Sn. Ces essais ont montré que la tenue en oxydation dépend fortement de la qualité du dépôt. Les pertes de masse rapides traduisent la desquamation d'oxydes volumineux (Figure VI-15) qui se forment dès lors que le substrat rencontre l'atmosphère oxydante. Dans ces deux cas, la fissuration s'amorce principalement au niveau des arêtes et se propage jusqu'au substrat. L'utilisation d'échantillons sphériques (billes) n'a pas permis de résoudre ce problème. Seul un des échantillons revêtus par M₇Si₆-Co+B20Co (plaquette 1) a résisté à 900 cycles de 1 h à 1100°C, avec une prise de masse finale avant rupture de 5,1 mg.cm⁻². Ce résultat n'a malheureusement pas pu être reproduit mais montre tout l'intérêt de ce type de revêtement.

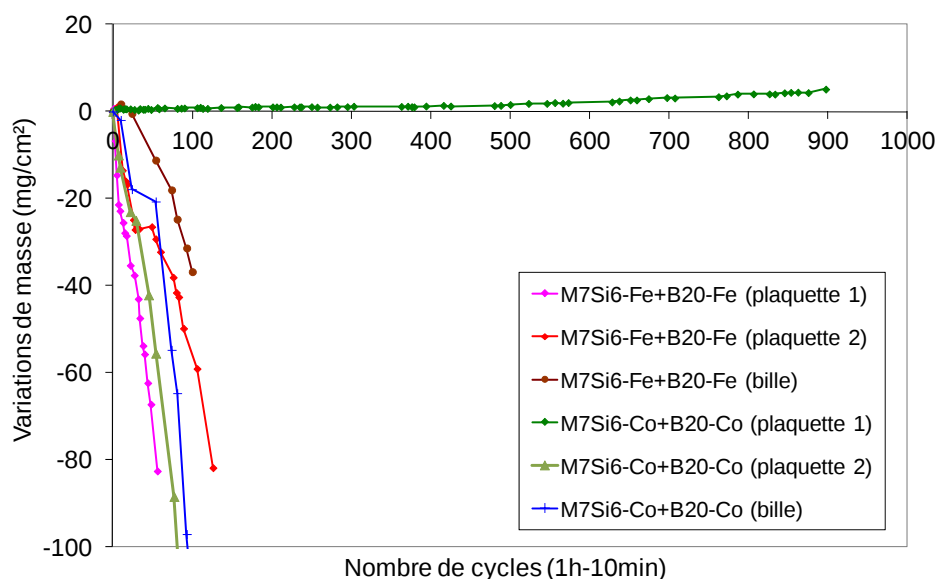


Figure VI-14 : Variations de masse enregistrées lors de cycles répétés d'une heure à 1100°C pour des substrats MASC-5Sn protégés par les revêtements M₇Si₆-X+B20X (X= Fe ou Co).

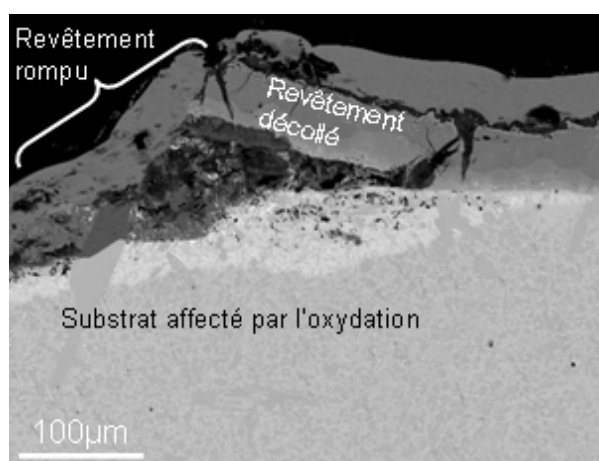


Figure VI-15 : Faciès d'oxydation obtenu après 100 cycles à 1100°C pour un revêtement M₇Si₆-Fe+B20Fe sur MASC-5Sn.

Dans ce qui suit, les résultats concernant les produits d'oxydation issus des traitements d'oxydation réalisés sur les dépôts M₇Si₆-Fe+B20Fe seront détaillés. On notera que les échantillons revêtus par M₇Si₆-Co+B20Co mènent à des faciès d'oxydation relativement similaires.

A 1100°C, les couches d'oxydes développées à la surface de l'échantillon revêtu par M₇Si₆-Fe + B20-Fe restent très fines et la partie supérieure du revêtement constituée de M₇Si₆-Fe et du siliciure Nb₄Fe₄Si₇ reste visible lors de la caractérisation par diffraction de rayons X. SiO₂ sous forme de cristobalite et un oxyde mixte (Fe,Cr)₂O₃ sont observés pour toutes les températures. A l'issue du traitement isotherme mené à 1200°C, l'oxyde TiCr₂O₅ est mis en évidence. Il représente un des principaux oxydes détectés à 1300°C.

Les faciès d'oxydation les plus représentatifs à 1100°C (1 h, conditions cycliques) et à 1300°C sont présentés à la Figure VI-16.

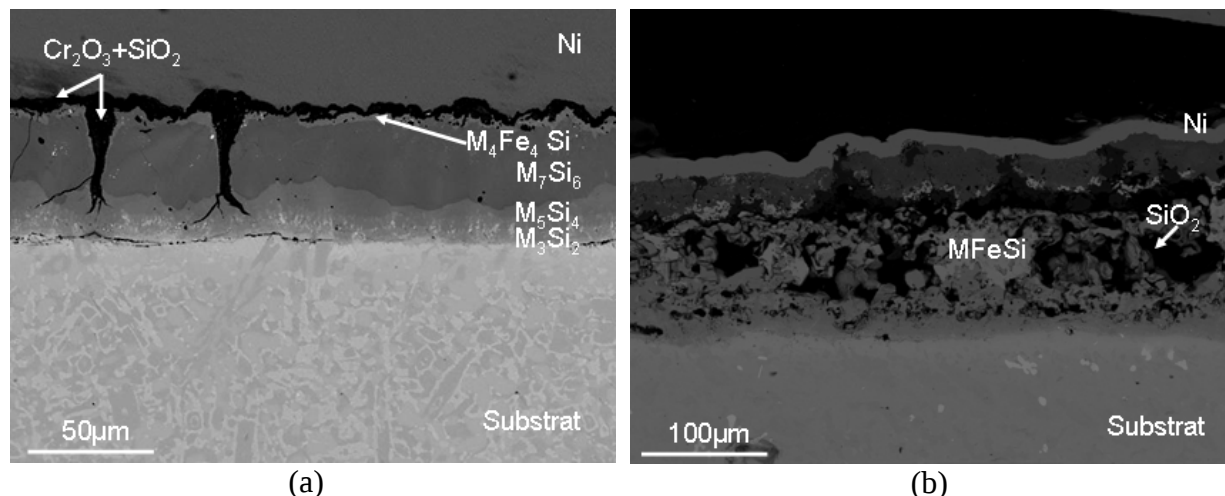
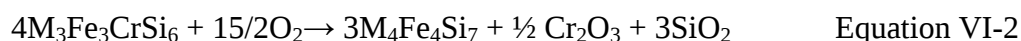


Figure VI-16 : Faciès d'oxydation de l'alliage MASC-5Sn revêtu par M₇Si₆-Fe+B20Fe
(a) oxydé 100 cycles de 1h à 1100°C et (b) oxydé 50 h à 1300°C.

Si l'on s'éloigne des arêtes où les oxydes volumineux se forment, on peut observer une fine couche d'oxyde en surface (5-6 µm) des échantillons après 100 cycles de traitement à 1100°C. L'oxyde est majoritairement constitué de silice et de chromine. Les fissures formées initialement et lors de cycles thermiques sont cicatrisées et la phase M₅Si₄ permet dans ce cas de les arrêter avant qu'elles n'atteignent le substrat.

A 1300°C, les revêtements sont fortement dégradés et ne reflètent pas le comportement observé sur la phase pure. L'oxyde identifié à la surface et qui forme une couche dense et continue correspond à l'oxyde mixte Ti₂CrO₅. Sous cette couche se trouve un mélange d'oxydes formé de SiO₂ et de (Fe,Cr)₂O₃. L'oxydation rapide des éléments du revêtement conduit aux transformations de phases suivantes :



Les résultats obtenus montrent donc que les phases Nb₃X₃CrSi₆ déposées sur l'alliage MASC-5Sn ne permettent pas d'apporter une protection suffisante, du fait de leur fragilité importante. Ils ont également démontré que la présence d'étain ne pose pas de difficulté particulière à l'élaboration des revêtements.

Il apparaît donc nécessaire à ce stade i) d'améliorer la compatibilité entre le revêtement et les substrats de façon à éviter la fissuration des couches du revêtement et ii) de déterminer des conditions plus favorables au dépôt des phases au nickel.

Dans ce dernier cas, le problème a été identifié et associé à la volatilisation du titane contenu dans substrat. Ce constat mène donc à introduire ce métal au sein de la composition de l'alliage donneur.

VI.4. Introduction du titane dans les revêtements Nb₃X₃CrSi₆

Les travaux de Brequel [2] ont précédemment montré que la substitution du niobium par le titane est possible dans la structure M₇Si₆-Fe et que l'évolution des paramètres de maille de structure M₇Si₆ suivent une loi de Végard. Par la suite, Vilasi *et al.* [14] ont montré que la présence de titane dans ce type de revêtement améliore l'adhérence des dépôts formés à la surface de substrats de niobium pur.

Ces résultats ont été transposés aux alliages composites en substituant la phase Nb₃X₃CrSi₆ par son homologue Ti₃X₃CrSi₆ dans l'alliage donneur. Les dépôts ont alors été réalisés à partir des alliages donneurs Ti₃X₃CrSi₆+B20-X, à 1200°C pendant 24 h, à la fois sur des échantillons de MASC et de MASC-5Sn. Les performances en oxydation de ces revêtements ont ensuite été évaluées en conditions isothermes (de 1100°C à 1300°C) et cycliques (1100°C).

VI.4.1. Morphologie des revêtements

Les revêtements obtenus sont présentés dans le Tableau VI-4. La substitution du niobium par le titane dans les alliages donneurs modifie la morphologie des dépôts et rend possible la formation de revêtements au nickel sans induire la dégradation dans le substrat.

L'épaisseur totale du revêtement au fer atteint 50 à 55 µm contre 35 à 40 µm dans le cas du cobalt et du nickel. On peut remarquer que les épaisseurs sont plus faibles que dans le cas de l'utilisation des ciments contenant la phase Nb₃X₃CrSi₆.

Dans les cas M₇Si₆-TiFe+B20Fe et M₇Si₆-TiNi+B20Ni, la couche la plus externe semble s'être formée par diffusion des éléments du substrat vers l'extérieur alors que les couches internes se développent majoritairement suite à la diffusion du silicium et du fer (ou nickel) du ciment dans le substrat, la microstructure de l'alliage y étant retranscrite.

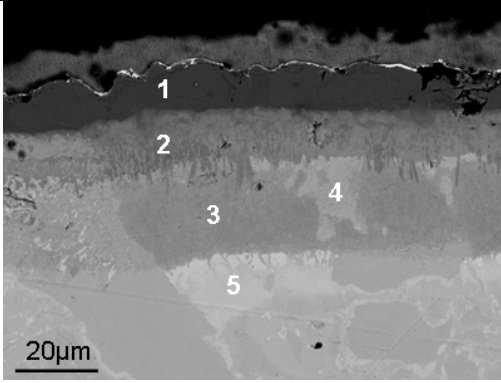
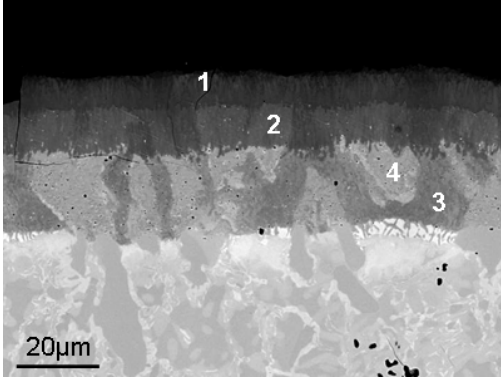
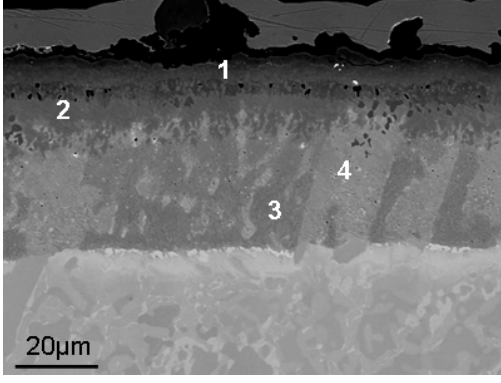
Dans le cas du fer, la couche superficielle de 20 µm d'épaisseur correspond au siliciure M₇Si₆ avec une stœchiométrie proche de Ti₂Fe₃Cr₂Si₆. Pour le nickel, la couche superficielle est moins épaisse (10 µm) et de stœchiométrie proche de M₅Si₃ (proche de [NbTi₂Cr₂]Si₃).

A l'opposé, le dépôt formé à l'aide de M₇Si₆-TiCo+B20Co ne forme pas de siliciure par diffusion externe, mais l'enrichissement en silicium conduit à la formation d'une couche la composition est proche du siliciure M₇Si₆ recherché avec une stœchiométrie Nb₂TiCr₂Co₂Si₆.

Lors de la diffusion du silicium dans le substrat, la solution solide évolue de (Nb,Ti)_{ss} vers M₁₁Si₈ tandis que les siliciures γ-(Nb,Hf)₅Si₃ forment un composé de stœchiométrie proche de M₅Si₄. Ces transformations sont observées dans les trois cas.

Enfin, l'étain ne prend pas part à la formation du revêtement et s'accumule sous la zone affectée par la cémentation.

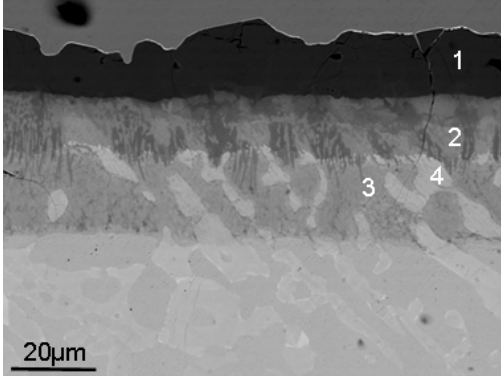
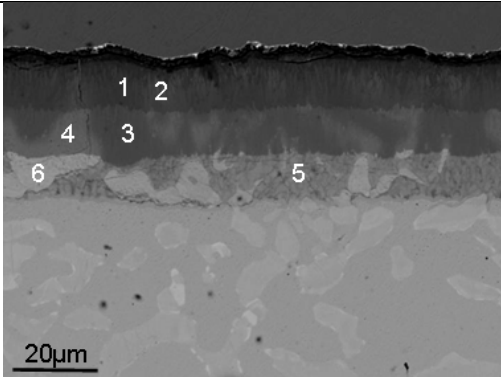
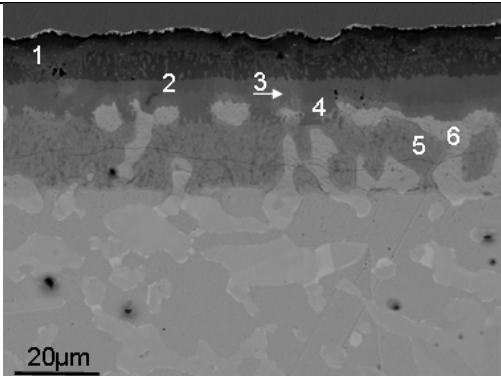
Tableau VI-4 : Cément - Compositions microsonde des différentes strates observables sur les sections transverses des revêtements M₇Si₆-TiX+B20-X à l'issue d'une cémentation de 24 h à 1200°C sur un substrat MASC-5Sn.

Alliage donneur	Composition sonde des phases analysées (%at.)	Section métallographique (MEB - mode BSE)
M ₇ Si ₆ -TiFe + B20Fe	1) Nb _{0,3} Ti _{16,3} Hf ₀ Cr _{15,6} Al ₀ Si ₄₆ Sn ₀ Fe _{21,7} 2) Nb _{21,2} Ti _{13,9} Hf _{3,1} Cr _{4,8} Al _{0,2} Si _{43,3} Sn ₀ Fe _{13,2} 3) Nb _{28,7} Ti _{19,7} Hf ₄ Cr _{1,8} Al _{0,1} Si _{42,2} Sn _{0,3} Fe _{2,1} 4) Nb _{33,2} Ti _{14,2} Hf _{6,8} Cr _{0,6} Al ₀ Si _{44,6} Sn _{0,9} Fe _{0,4} 5) Nb _{35,4} Ti _{22,4} Hf _{5,3} Cr _{0,4} Al _{5,3} Si _{6,9} Sn _{24,3} Fe _{0,2}	
M ₇ Si ₆ TiCo + B20Co	1) Nb _{14,3} Ti _{8,6} Hf _{1,6} Cr _{12,9} Al ₀ Si ₄₆ Sn ₀ Co _{16,5} 2) Nb _{18,2} Ti _{7,2} Hf _{2,3} Cr _{4,5} Al ₀ Si ₄₆ Sn ₀ Co _{21,5} 3) Nb _{31,7} Ti _{17,3} Hf _{3,5} Cr _{2,3} Al _{0,1} Si _{42,3} Sn _{0,5} Co _{2,1} 4) Nb _{34,7} Ti _{11,9} Hf _{6,7} Cr _{0,6} Al ₀ Si _{44,3} Sn _{1,4} Co _{0,3}	
M ₇ Si ₆ TiNi + B20Ni	1) Nb _{17,9} Ti _{21,3} Hf _{1,1} Cr _{21,4} Al _{0,1} Si _{36,9} Sn ₀ Ni _{1,3} 2) Nb _{17,4} Ti _{10,1} Hf _{2,5} Cr _{11,3} Al ₀ Si _{43,3} Sn ₀ Ni _{15,1} 3) Nb _{30,2} Ti _{18,4} Hf ₄ Cr _{2,1} Al _{0,1} Si _{42,7} Sn _{0,3} Ni _{2,2} 4) Nb _{35,1} Ti _{11,9} Hf _{6,5} Cr _{0,6} Al ₀ Si _{43,8} Sn _{1,4} Ni _{0,5}	

A titre de comparaison, les mêmes revêtements ont été appliqués à l'alliage MASC sans étain de composition nominale Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si (%at.). Les résultats sont présentés au Tableau VI-5.

De façon générale, les épaisseurs et les faciès des dépôts réalisés sur un alliage MASC sont peu différents de ceux observés sur un alliage contenant de l'étain, résultat qui confirme que l'étain ne gêne pas l'édification du revêtement.

Tableau VI-5 : Cément - Compositions microsonde des différentes strates observables sur les sections transverses des revêtements M₇Si₆-TiX+B20-X à l'issue d'une cémentation de 24 h à 1200°C sur un substrat MASC.

Alliage donneur	Composition Sonde des phases analysées (%at.)	Section métallographique (MEB - mode BSE)
M ₇ Si ₆ -TiFe + B20Fe	1) Nb _{0,6} Ti _{16,1} Hf ₀ Cr _{15,9} Al ₀ Si ₄₆ Fe _{20,8} 2) Nb _{18,4} Ti _{11,6} Hf ₆ Cr _{3,2} Al _{0,2} Si _{43,4} Fe _{16,5} 3) Nb _{32,3} Ti _{17,2} Hf _{3,1} Cr _{1,1} Al _{0,1} Si _{44,4} Fe _{1,9} 4) Nb _{26,5} Ti _{17,8} Hf _{9,1} Cr _{0,7} Al _{0,1} Si _{45,1} Fe _{0,6}	
M ₇ Si ₆ TiCo + B20Co	1) Nb _{10,5} Ti _{9,9} Hf _{2,8} Cr _{12,7} Al ₀ Si _{46,6} Co _{17,1} 2) Nb _{13,3} Ti _{9,3} Hf ₁ Cr _{12,6} Al ₀ Si _{46,2} Co _{17,2} 3) Nb _{17,3} Ti _{7,7} Hf _{1,6} Cr _{2,9} Al ₀ Si _{46,7} Co _{23,5} 4) Nb _{14,2} Ti _{9,1} Hf _{5,1} Cr _{3,4} Al ₀ Si _{46,2} Co _{21,6} 5) Nb _{31,8} Ti ₁₇ Hf _{2,7} Cr _{2,6} Al ₀ Si _{41,9} Co _{3,9} 6) Nb _{23,5} Ti _{19,9} Hf _{10,1} Cr _{0,5} Al ₀ Si _{45,7} Co _{0,3}	
M ₇ Si ₆ TiNi + B20Ni	1) Nb _{11,1} Ti _{13,1} Hf _{0,8} Cr _{27,7} Al ₀ Si _{44,7} Ni _{2,4} 2) Nb _{17,1} Ti _{10,1} Hf _{1,9} Cr _{12,5} Al ₀ Si ₄₄ Ni _{14,1} 3) Nb ₁₄ Ti _{10,7} Hf _{4,1} Cr _{11,9} Al ₀ Si _{44,4} Ni _{14,7} 4) Nb _{26,1} Ti _{12,4} Hf _{1,9} Cr _{3,8} Al ₀ Si _{42,9} Ni _{12,8} 5) Nb ₃₂ Ti _{17,2} Hf _{2,5} Cr ₂ Al _{0,2} Si _{41,3} Ni _{4,8} 6) Nb _{22,8} Ti ₂₀ Hf _{10,4} Cr _{0,5} Al _{0,2} Si ₄₆ Ni _{0,2}	

En comparaison aux siliciures formés sur le substrat MASC-5Sn, l'enrichissement en silicium des différentes phases semble plus prononcé puisque la solution solide évoluait jusqu'à former une phase M₅Si₃ dans le cas du MASC-5Sn alors qu'elle semble évoluer plutôt en M₅Si₄ dans le cas de l'alliage MASC. Le Tableau VI-6 résume les évolutions de composition dans chacun des cas lors de l'enrichissement du substrat en silicium.

Tableau VI-6 : Evolutions des compositions des phases constitutives du substrat au sein de la zone de diffusion enrichie en Si, lors de la réalisation de revêtements M₇Si₆-TiX+B20X sur substrat MASC.

Revêtement	Evolution des phases lors de l'enrichissement en Si
M ₇ Si ₆ -TiFe+B20Fe	(Nb,Ti) _{ss} → M ₅ Si ₄
	γ-(Nb,Hf) ₅ Si ₃ → M ₆ Si ₅
M ₇ Si ₆ -TiCo+B20Co	(Nb,Ti) _{ss} → M ₁₁ Si ₈ → M ₈ Si ₇
	γ-(Nb,Hf) ₅ Si ₃ → M ₇ Si ₆ → M ₆ Si ₅
M ₇ Si ₆ -TiNi+B20Ni	(Nb,Ti) _{ss} → M ₁₁ Si ₈ → M ₉ Si ₇
	γ-(Nb,Hf) ₅ Si ₃ → M ₅ Si ₄ → M ₇ Si ₆

VI.4.2. Cinétique de croissance des revêtements M₇Si₆-TiX+B20X : exemple avec X = Ni

La cinétique de formation d'un revêtement élaboré à partir du ciment M₇Si₆-TiNi+B20Ni a été suivie. Pour cela, des substrats MASC-5Sn ont subi des traitements de cémentation à 1200°C pour des durées allant de 5 à 50 heures. Les représentations des variations d'épaisseur en fonction de la racine carrée du temps montrent bien que ces revêtements croissent suivant une cinétique parabolique (Figure VI-17).

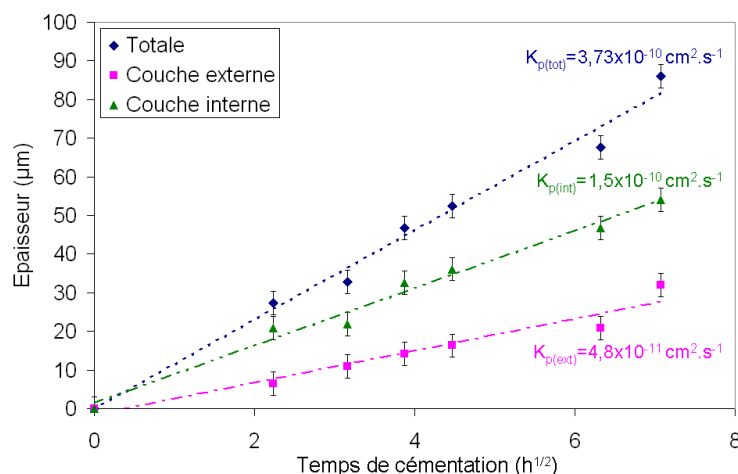


Figure VI-17 : Cinétiques de croissance des parties externes et internes d'un revêtement issu du ciment M₇Si₆-TiNi+B20-Ni sur MASC-5Sn à 1200°C.

La croissance des différentes couches du revêtement (externe et interne) est parfaitement contrôlée par la diffusion des espèces en phase solide. C'est la partie externe du revêtement qui croît le plus lentement. L'épaisseur totale déposée après 50 h atteint 90 μm.

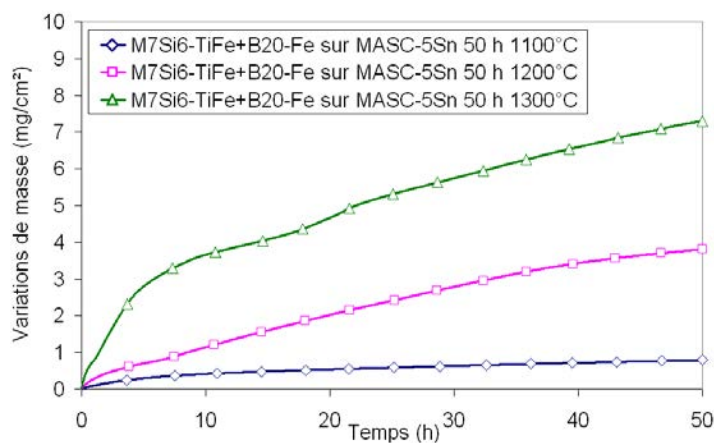
Au regard de l'ordonnée à l'origine des régressions linéaires tracées sur les points expérimentaux (Figure VI-17), la couche externe se forme seulement une fois que la diffusion du silicium dans le substrat est suffisamment avancée.

VI.5. Etude du comportement en oxydation des revêtements M₇Si₆TiX+B₂₀X sur les alliages MASC-5Sn et MASC

VI.5.1. Comportement en oxydation isotherme

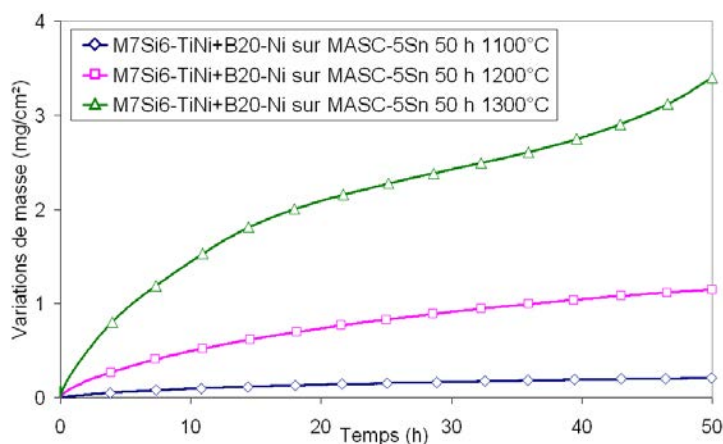
Le comportement en oxydation isotherme des alliages MASC-5Sn et MASC revêtus par les dépôts présentés à la section précédente a été étudié par thermogravimétrie pendant 50h de 1100°C à 1300°C. Les résultats sont présentés respectivement aux Figure VI-18 et VI-25 pour les alliages MASC-5Sn et MASC respectivement.

Pour l'alliage MASC-5Sn : les revêtements au fer conduisent à des gains de masse allant de 0,8 mg.cm⁻² à 1100°C à 7,3 mg.cm⁻² à 1300°C pour des durées d'exposition de 50 heures. Dans les mêmes conditions, les dépôts au nickel conduisent à des prises de masse de 2,5 à 4 fois plus faibles (0,21 mg et 3,4 mg.cm⁻² à 1100 et 1300°C respectivement). Dans les deux cas présentés, les variations de masse n'évoluent pas simplement et un ou plusieurs régimes généralement paraboliques se succèdent au cours du temps.



T (°C)	k _{p1} (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	k _{p2} (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
1100	(t < 9h) 5x10 ⁻¹²	(t > 9h) 2,5x10 ⁻¹²
1200	(t < 9h) 3x10 ⁻¹¹	(t > 9h) 1,5x10 ⁻¹⁰
1300	3x10 ⁻¹⁰	

(a)



T (°C)	k _{p1} (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	k _{p2} (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
1100	2,45x10 ⁻¹³	
1200	(t < 32h) 9,3x10 ⁻¹²	(t > 32h) 5,6x10 ⁻¹²
1300	(t < 16h) 8,5x10 ⁻¹¹	
	Linéaire entre 22h et 36h k _l = 9x10 ⁻⁹ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	

(b)

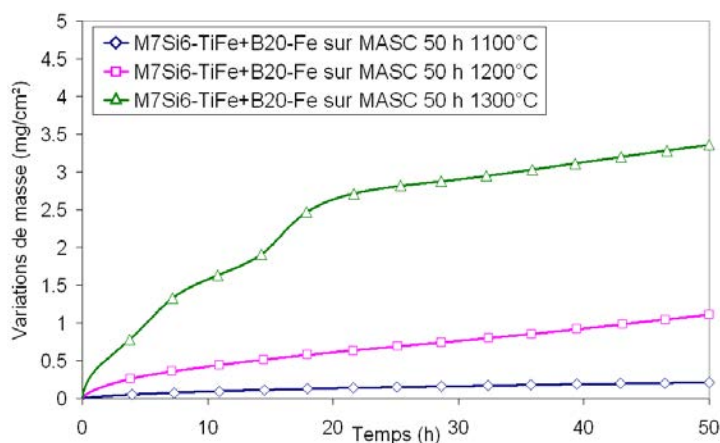
Figure VI-18 : Courbes thermogravimétriques enregistrées lors de l'oxydation d'alliages MASC-5Sn revêtus entre 1100°C et 1300°C. (a) M₇Si₆-TiFe+B₂₀Fe, (b) M₇Si₆-TiNi+B₂₀Ni.

Les cinétiques d'oxydation dans le cas des revêtements au nickel sont manifestement plus lentes, ce résultat se traduit par des constantes d'oxydation paraboliques relativement faibles à

1100 et 1200°C. A 1300°C pour l'échantillon revêtu par le dépôt au nickel, la masse enregistrée en fonction du temps est plus singulière : un régime d'oxydation accéléré succède à un régime linéaire, lui même précédé d'une période où la masse augmente en suivant un régime parabolique (courbe verte Figure VI-18.b).

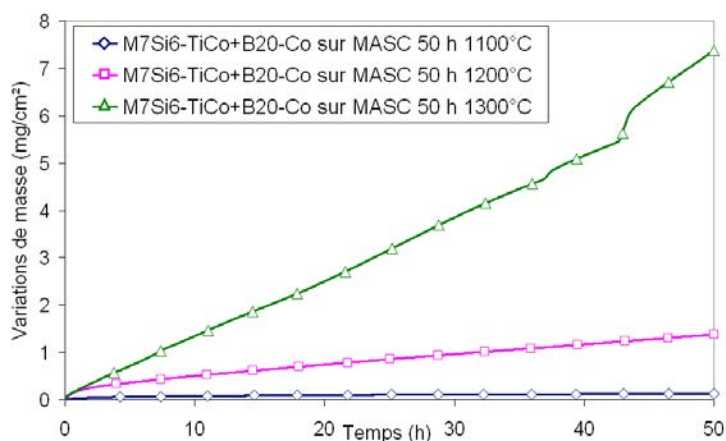
Pour l'alliage MASC : les prises de masse sont globalement plus faibles comparativement à l'alliage à l'étain. Elles sont même très faibles à 1100°C (< 0,2mg.cm⁻² après 50 h). De plus, quelle que soit la température, elles évoluent toutes de manière linéaire aux temps longs d'exposition. C'est particulièrement vrai pour le revêtement au cobalt qui correspond au dépôt qui gagne le plus de masse sur toute la série (7,4 mg.cm⁻² après 50 h à 1300°C).

Pour toutes les températures, les régimes d'oxydation mis en place sont complexes et font intervenir plusieurs contributions. Dans la majeure partie des cas pour des températures inférieures à 1200°C, les prises de masse évoluent suivant une loi paralinéaire du type $(\Delta m/S) = (k_p.t)^{1/2} + k_l.t$. Les valeurs des constantes déterminées pour les différentes conditions de traitement sont rassemblées à la Figure VI-19(a-c).



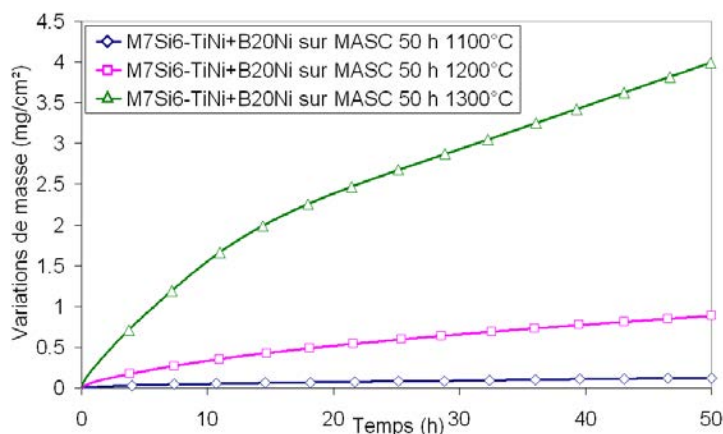
T(°C)	k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)
1100	$2,5 \times 10^{-13}$	-
1200	(t<35h) $5,3 \times 10^{-12}$	(t>35h) 5×10^{-9}
1300 (t<23h)	6×10^{-11}	$6,5 \times 10^{-9}$
1300 (t>23h)	-	$6,5 \times 10^{-9}$

(a)



T(°C)	k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	k_l (g.cm ⁻² .s ⁻¹)
1100	$2,6 \times 10^{-13}$	-5×10^{-10}
1200	(t<25) 7×10^{-12}	(t>25h) $5,8 \times 10^{-9}$
1300 (t<43h)	-	$3,5 \times 10^{-8}$
1300 (t>46h)	-	$5,4 \times 10^{-8}$

(b)



T(°C)	k _p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	k _i (g.cm ⁻² .s ⁻¹)
1100	6x10 ⁻¹⁴	1,1x10 ⁻¹⁰
1200	2x10 ⁻¹²	1,6x10 ⁻⁹
1300 (t<17h)	Régime mixte	
1300 (t>17h)	-	1,5x10 ⁻⁸

(c)

Figure VI-19 : Courbes d'oxydation isotherme d'alliages MASC revêtus enregistrées pour des tests menés sur 50 h entre 1100°C et 1300°C. (a) Revêtement M₇Si₆-TiFe+B20Fe, (b) Revêtement M₇Si₆-TiCo+B20Co, (c) Revêtement M₇Si₆-TiNi+B20Ni.

VI.5.2. Oxydation en conditions cycliques à 1100°C

Pour l'alliage MASC-5Sn : lors d'un traitement d'oxydation à 1100°C et en conditions cycliques (Figure VI-20), les alliages composites revêtus par les dépôts M₇Si₆-TiFe+B20Fe s'avèrent peu résistants. Après seulement quelques dizaines de cycles (<50 cycles), ces échantillons enregistrent des pertes de masse importantes et continues suite à la rupture du revêtement protecteur au niveau des angles. La durée de vie d'échantillons sous forme de bille revêtue par ce type dépôt s'est avérée bien meilleure et capable d'atteindre 800 cycles.

Concernant les revêtements contenant du cobalt, aucune amélioration n'a été constatée en présence de titane dans les dépôts. La protection offerte ne dure pas plus de 50 cycles dans ces conditions et ce quelle que soit la géométrie du substrat. Le résultat le plus probant est obtenu avec le revêtement M₇Si₆-TiNi+B20Ni qui s'est révélé protecteur jusqu'à 1200 cycles et dont le comportement est bien reproductible pour les trois échantillons testés. Dans le meilleur cas, la prise de masse finale après 1200 heures à 1100°C atteint seulement 2,7 mg.cm⁻². La rupture de la couche de protection se traduit une nouvelle fois par des pertes de masse rapides.

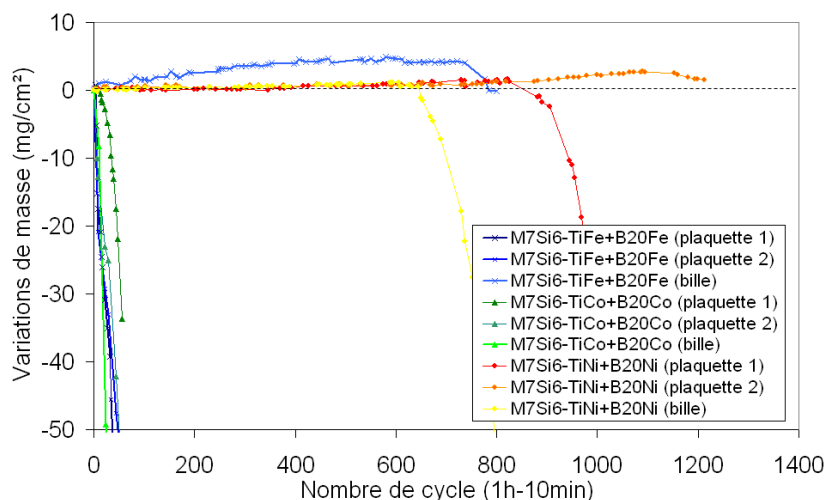
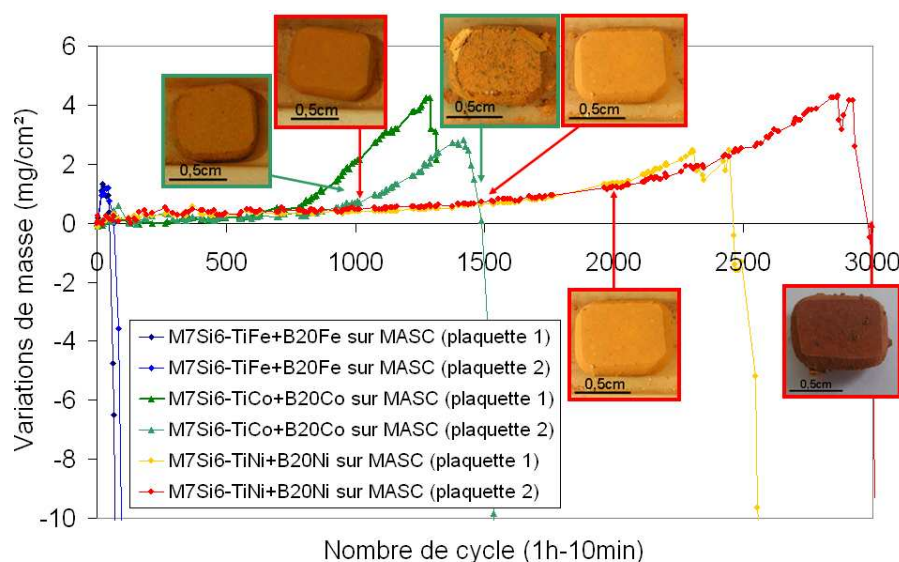


Figure VI-20 : Courbes d'oxydation cyclique enregistrées à 1100°C pour un alliage MASC-5Sn protégé par les revêtements M₇Si₆-TiX+B20X (X= Fe, Co ou Ni).

Pour l'alliage MASC (Figure VI-21) : comme pour l'alliage MASC-5Sn les dépôts au fer se sont avérés les moins résistants. Après des prises de masse d'environ $1,2 \text{ mg.cm}^{-2}$ en 40 cycles, les échantillons enregistrent des pertes de masse continues, résultats de la rupture du revêtement au niveau des arêtes de la plaquette. Les homologues au cobalt se révèlent beaucoup plus résistants et leur durée de vie dépasse 1400 cycles. Les courbes présentent une longue période d'incubation où les gains de masse sont extrêmement faibles puis la masse des échantillons augmente régulièrement avant de montrer une perte significative et irrémédiable. Les revêtements au nickel possèdent la durée vie la plus importante (jusqu'à 2800 cycles d'une heure à 1100°C). Après plus de quatre mois d'exposition dans ces conditions, ces échantillons présentent des prises de masse faibles avoisinant les $4,2 \text{ mg.cm}^{-2}$. Ce résultat s'avère parfaitement reproductible, les deux plaquettes étudiées arborant un comportement identique. Ces résultats confirment ceux observés pour les alliages MASC-5Sn qui ont également montré la meilleure résistance dans ces conditions sévères de traitement.



VI.5.3. Caractérisation des produits d'oxydation

Dans cette partie, la nature des produits d'oxydation est déterminée par diffraction des rayons X sur la gamme de température $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$. Les caractérisations microstructurales correspondent aux faciès d'oxydation obtenus à l'issue d'un traitement d'oxydation isotherme de 50 heures à 1300°C ainsi que d'essais d'oxydation cyclique à 1100°C qui font référence aux conditions les plus avancées dans lesquelles les échantillons ont été testés.

Pour l'alliage MASC-5Sn :

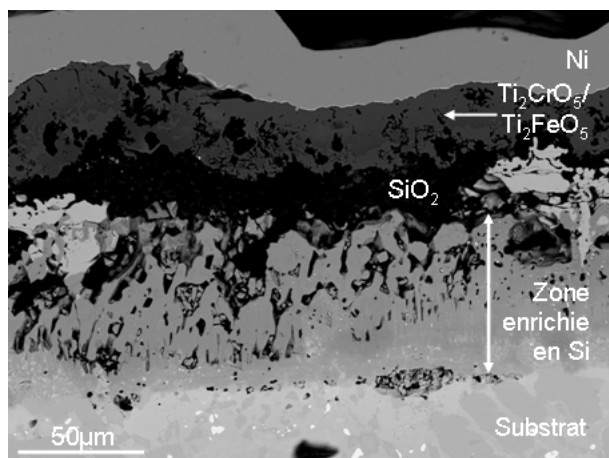
Les analyses par diffraction des rayons X des surfaces oxydées ont montré qu'à 1100°C le principal oxyde détecté dans le cas du revêtement au fer est un oxyde mixte dérivé de la chromine $(\text{Fe}_x\text{Cr}_y)_2\text{O}_3$. A cette température, la couche d'oxyde reste fine et les siliciures M_7Si_6 et $\text{M}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$ peuvent encore être détectés. A partir de 1200°C , l'oxyde mixte

(Fe_x,Cr_y)₂O₃ est toujours présent mais est associé à HfO₂ et à la cristobalite. L'oxyde TiCr₂O₅ est également observé. Une nouvelle fois, la substitution partielle du Cr par le Fe dans cet oxyde doit être possible et peut conduire à un oxyde de type Ti(Fe_x,Cr_y)₂O₅ en accord avec les résultats des analyses microsonde. Dans le cas du revêtement au nickel, la chromine (Cr₂O₃) et la silice (SiO₂) sont les principaux oxydes détectés à 1100°C ; les oxydes mixtes Ni₂SiO₄, NiCr₂O₄ ou NiCrO₃ ont aussi été observés en faible quantité. A cette température, deux variétés cristallographiques de la silice ont été mises en évidence : la cristobalite (P4₁2₁2) et le quartz (P3₁21). A 1200°C seuls Cr₂O₃ et SiO₂ sont identifiés, alors qu'à 1300°C, les oxydes correspondant à SiO₂, HfO₂, TiO₂, TiCr₂O₅ et NbCrO₄ se forment.

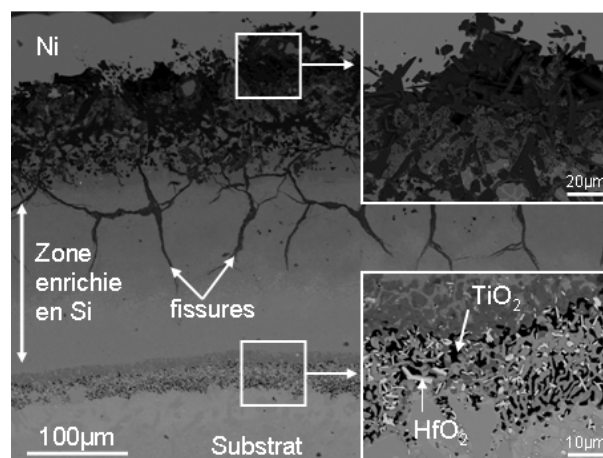
Les Figure VI-22 et Figure VI-23 rassemblent les faciès d'oxydation observés respectivement pour les alliages MASC-5Sn revêtus par les dépôts M₇Si₆-TiFe+B20Fe et M₇Si₆-TiNi+B20Ni. Après 50 heures à 1300°C, le revêtement au fer est recouvert d'une couche d'oxyde duplex d'une épaisseur totale avoisinant 45 µm. La partie supérieure est constituée de l'oxyde mixte Ti₂(Fe_x,Cr_y)O₅. Cet oxyde est séparé du revêtement par une couche de silice. Le revêtement a conservé une bonne partie de son intégrité et apparaît moins dégradé que son homologue sans titane testé dans les mêmes conditions (Figure VI-16.a). Les fissures traversant le revêtement sont comblées par la silice ce qui semble conférer au dépôt une bonne résistance en condition cyclique à 1100°C (Figure VI-22.b). Après 800 cycles d'une heure à 1100°C, un important réseau de fissures parcourt le haut du revêtement mais n'atteint pas le substrat. Une observation plus précise à proximité des fissures comblées a permis de mettre en évidence la formation d'un halo de précipités d'oxyde d'hafnium au sein du revêtement sur une épaisseur inférieure à 5µm. Par ailleurs, un liseré d'oxydes (HfO₂+TiO₂) se forme à l'interface revêtement/substrat (Figure VI-22.b). La présence de ces oxydes montre que l'oxygène peut diffuser au travers du revêtement et que sa solubilité n'y est pas négligeable.

Les plus faibles vitesses d'oxydation déterminées pour les revêtements M₇Si₆-TiNi+B20Ni sont en accord avec les faciès observés (Figure VI-23). Le revêtement apparaît moins dégradé que son homologue au fer. La couche d'oxyde observée à 1300°C est assez fine 5-10 µm. Cependant, une bonne partie desquame lors du retour à température ambiante et cette observation n'est sans doute que partielle. Le revêtement est peu endommagé et la partie enrichie en silicium d'épaisseur initiale ~35 µm n'a été dégradée qu'à hauteur de ~5 µm. Des grains d'oxyde d'hafnium sont détectés dans le revêtement sur une profondeur d'environ 20 µm et traduisent la diffusion de l'oxygène à travers le revêtement. Par comparaison à la Figure VI-23.a, le revêtement apparaît moins dégradé après 1240 cycles de traitement à 1100°C qu'après un traitement de 50 heures à 1300°C (Figure VI-23.b). Une bonne partie du revêtement est encore intacte et les fissures traversant le substrat sont comblées par le développement d'oxydes. Hormis ces fissures comblées, le revêtement présente un faible réseau de fissures en comparaison à son homologue au fer (Figure VI-22.b vs Figure VI-23.b).

La durée de vie plus importante du revêtement M₇Si₆-TiNi+B20Ni pourrait donc principalement être attribuée à une fragilité moindre des siliciures contenant du nickel.

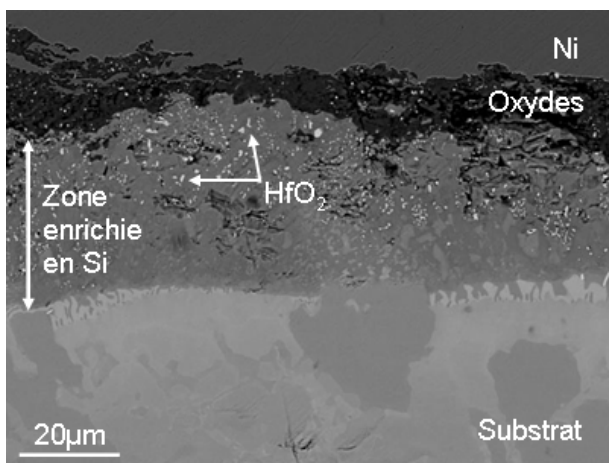


(a) M₇Si₆-TiFe+B20Fe oxydé 50 h à 1300°C

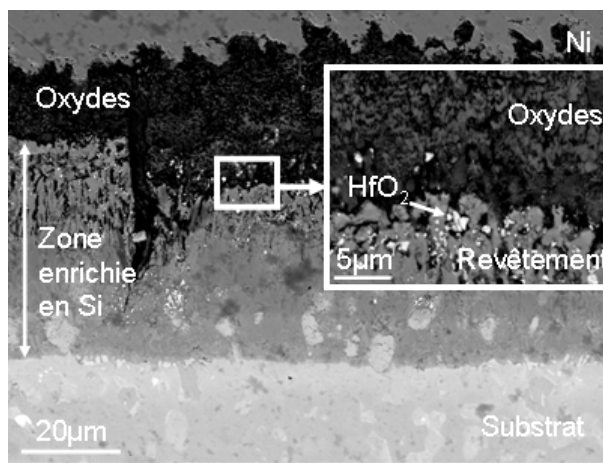


(b) M₇Si₆-TiFe+B20Fe oxydé 800 cycles à 1100°C

Figure VI-22: Sections métallographiques d'alliages MASC-5Sn revêtus observées en microscopie électronique après traitements d'oxydation (a) M₇Si₆-TiFe+B20Fe oxydé 50 h à 1300°C, (b) M₇Si₆-TiFe+B20Fe oxydé 800 cycles à 1100°C.



(a) M₇Si₆-TiNi+B20Ni oxydé 50 h à 1300°C



(b) M₇Si₆-TiNi+B20Ni oxydé 1240 cycles à 1100°C

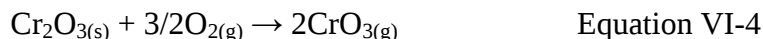
Figure VI-23: Sections métallographiques d'alliages MASC-5Sn revêtus observées en microscopie électronique après traitements d'oxydation, (a) M₇Si₆-TiNi+B20Ni oxydé 50 h 1300°C, (b) M₇Si₆-TiNi+B20Ni oxydé 1240 cycles à 1100°C.

Pour l'alliage MASC :

Les surfaces oxydées en conditions isothermes entre 1100 et 1300°C ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Le Tableau VI-7 rassemble les résultats pour chacun des revêtements M₇Si₆-TiX+B20X déposés sur le substrat MASC. A 1100°C, l'indexation des diffractogrammes est souvent rendue délicate du fait des faibles épaisseurs des couches d'oxydes formées.

La chromine et la silice sont les oxydes principalement mis en évidence. Les intensités des pics de diffraction liés à la silice cristallisée sous forme cristobalite croissent avec la

température de traitement. A l'opposé, l'identification de la chromine s'avère plus délicate à 1300°C sans doute en raison de sa forte tendance à former CrO_{3(g)} à ces températures [22,23].



D'autres oxydes tels que TiO₂ et HfO₂ sont également détectés à la surface des dépôts oxydés ainsi que plusieurs oxydes mixtes tels que FeNb₂O₆ et CoNb₂O₆. Il est intéressant de noter que l'oxyde Ti₂CrO₅ est présent pour toutes les nuances et ne se forme qu'à partir de 1200°C.

Tableau VI-7 : Oxydes détectés à la surface des revêtements M₇Si₆-TiX+B20X après traitements d'oxydation en conditions isothermes.

	M ₇ Si ₆ -TiFe+B20Fe	M ₇ Si ₆ -TiCo+B20Co	M ₇ Si ₆ -TiNi+B20Ni
1100°C	SiO ₂ , (Fe/Cr) ₂ O ₃ , TiO ₂ FeNb ₂ O ₆	Cr ₂ O ₃ , SiO ₂	SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , NiO
1200°C	SiO ₂ , (Fe/Cr) ₂ O ₃ , TiO ₂ , HfO ₂ , Ti ₂ (Cr/Fe)O ₅ , FeNb ₂ O ₆	SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , HfO ₂ , NbCrO ₄ , Ti ₂ CrO ₅ , Nb ₂ CoO ₆	SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , NiO
1300°C	SiO ₂ , HfO ₂ , (Fe/Cr) ₂ O ₃ Ti ₂ (Cr/Fe)O ₅ , NbCrO ₄	SiO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂ , NbCrO ₄ , Ti ₂ CrO ₅ , Nb ₂ CoO ₆	SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , HfO ₂ , Ti ₂ CrO ₅ .

Les observations métallographiques réalisées sur les revêtements M₇Si₆-TiX+B20X déposés sur les alliages composites MASC sont regroupées Figure VI-24. Pour chaque dépôt, les sections métallographiques présentées correspondent d'une part à un traitement isotherme de 50 heures à 1300°C et d'autre part à un traitement d'oxydation cyclique à 1100°C.

Les faciès obtenus (Figure VI-24) sont propres à chaque type de revêtement et aux conditions de traitement :

- L'oxydation à 1300°C des dépôts M₇Si₆-TiFe+B20Fe conduit à la formation d'un oxyde superficiel contenant les éléments Ti et Cr (Figure VI-24.a). Cette couche s'avère dense et continue avec une épaisseur moyenne d'environ 10 µm. Sa composition déterminée par microsonde est proche de Ti₂CrO₅ en accord avec les résultats des analyses par diffraction des rayons X. Sous cet oxyde de surface, une couche de silice d'environ 10 µm se forme. Cette couche de silice épouse parfaitement la surface du revêtement et présente un aspect poreux. Un dernier oxyde se développe localement à l'interface SiO₂/revêtement et sa stœchiométrie correspond à HfSiO₄. Le siliciure M₅Si₃ constitue alors la première couche du revêtement avec une composition, déterminée par microsonde, voisine de (Nb₂TiFe₂)Si₃. En conditions cycliques à 1100°C, l'échantillon n'a résisté que 123 cycles. La Figure VI-24.b, où est présenté le faciès d'oxydation de cet échantillon, montre les nombreuses fissures

perpendiculaires à la surface du substrat qui traversent le revêtement. L'arrivée des fissures sur la zone de diffusion enrichie en silicium se traduit par une déviation importante de ces dernières et limite ainsi leur propagation vers le substrat. Ces fissures sont colmatées par un mélange d'oxydes sur la partie externe du dépôt. La finesse et la complexité de la microstructure de cet oxyde n'ont pas permis d'en déterminer précisément la composition chimique. Les résultats microsonde attestent de la présence d'oxydes à base de Ti, Cr et de Si. En surface, une couche discontinue et irrégulière de silice se développe et le siliciure de surface correspond encore à M₇Si₆-Fe.

- Après 50 heures de traitement à 1300°C, le revêtement M₇Si₆-TiCo+B20Co s'est fortement dégradé et il a été consommé presque totalement (Figure VI-24.c). La couche d'oxyde formée atteint 60 µm environ et correspond à un mélange d'oxydes de type Co-Cr-Ti-O. Cette couche présente de larges fissures parallèles à la surface du substrat. L'observation du substrat réalisée par microscopie électronique en mode BSE montre clairement que la phase (Nb,Ti)_{ss} est plus foncée en surface qu'à cœur et traduit la pénétration d'oxygène jusqu'au substrat sur environ 150 µm. De nombreux oxydes d'hafnium sont retrouvés jusqu'à 600 µm dans le substrat.

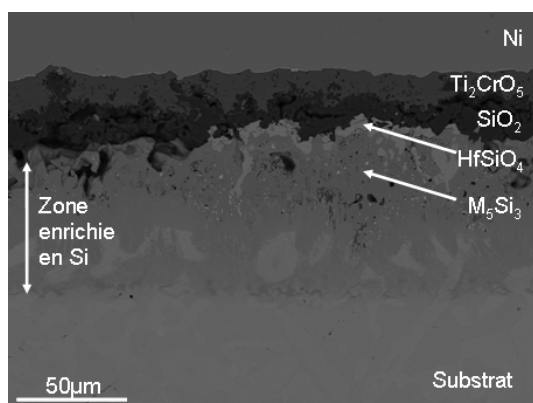
En conditions cycliques, la faible dégradation du revêtement après 1315 cycles vient confirmer les cinétiques d'oxydation relativement lentes déterminées lors des tests d'oxydation isotherme menés à 1100°C (Figure VI-19.b). Le faciès d'oxydation présenté à la Figure VI-24.d montre que le revêtement est peu dégradé et a conservé une bonne partie de son intégrité. L'adhérence du dépôt reste bonne et aucune fissure n'est clairement observée. Une couche d'oxyde mixte d'épaisseur irrégulière et comprise entre 20 et 30 µm se forme en surface. Encore une fois, la finesse de la microstructure de l'oxyde n'a pas permis la détermination exacte de sa composition chimique. Cependant, les analyses microsonde de la couche d'oxyde révèlent la présence des éléments Nb, Ti, Cr et Si.

Après oxydation, la composition de la partie externe du revêtement correspond globalement à un siliciure de composition M₁₁Si₈.

- A l'issue d'un traitement de 50 heures à 1300°C (Figure VI-24.e), le revêtement M₇Si₆-TiNi+B20Ni s'est également dégradé mais dans une moindre mesure que le revêtement au cobalt. Une couche d'oxyde est observée en surface et sa faible épaisseur résulte principalement de la forte desquamation dont a fait l'objet cette couche durant le retour à l'ambiante. La complexité des oxydes formés ne permet pas une analyse quantitative précise de la composition chimique de la couche d'oxyde. Néanmoins, les éléments Si et Nb y sont majoritairement détectés ainsi que de faibles quantités de Ti et Ni. La dégradation du dépôt s'accompagne, de la formation de précipités d'oxyde d'hafnium (HfO₂). Ces précipités sont localisés au niveau de ce qui semblait être les phases γ-(Nb,Hf)₅Si₃ du substrat avant enrichissement en silicium lors

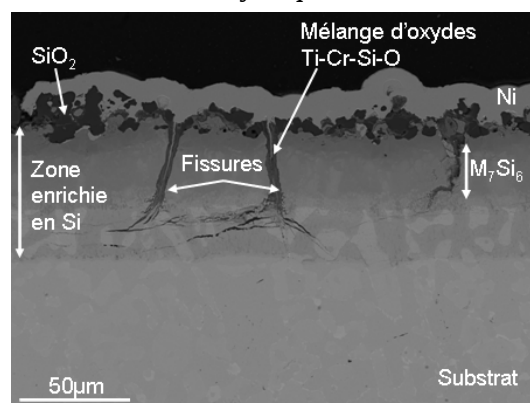
du processus de cémentation. Hormis ce résultat, une couche conséquente de revêtement subsiste après le traitement d'oxydation. Pour rappel, l'épaisseur totale du dépôt initialement relevée est proche de 35 μm (partie externe + interne). Après traitement, seule la zone de diffusion est encore observée et arbore une épaisseur d'environ 20 μm .

Isotherme

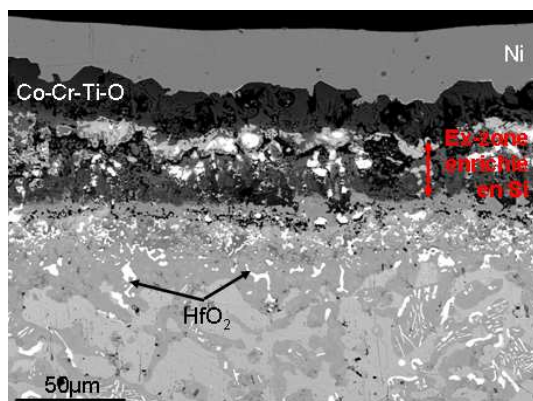


(a) M₇Si₆-TiFe+B20Fe oxydé 50 h 1300°C

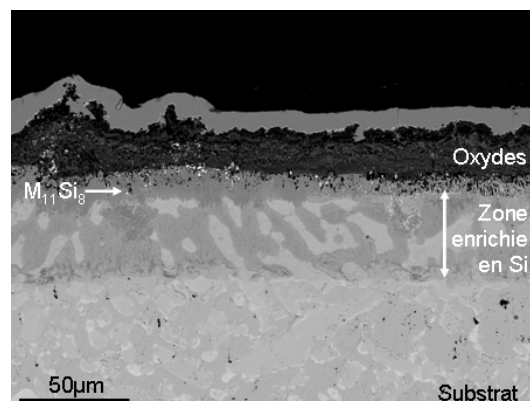
Cyclique



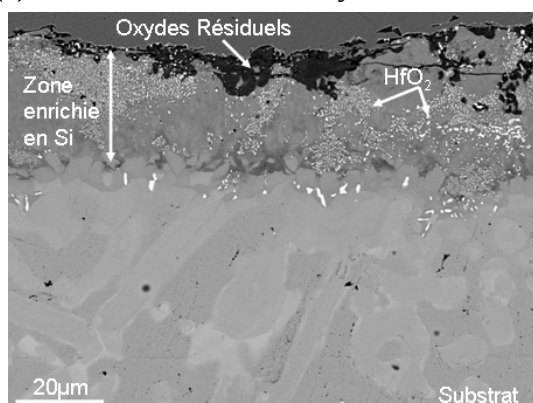
(b) M₇Si₆-TiFe+B20Fe oxydé 123 cycles 1100°C



(c) M₇Si₆-TiCo+B20Co oxydé 50 h 1300°C



(d) M₇Si₆-TiCo+B20Co oxydé 1315 cycles 1100°C



(e) M₇Si₆-TiNi+B20Ni oxydé 50 h 1300°C

Figure VI-24 : Observations métallographiques de revêtements déposés à la surface d'un alliage MASC.

- (a) Revêtement M₇Si₆-TiFe+B20Fe oxydé 50h 1300°C,
- (b) Revêtement M₇Si₆-TiFe+B20Fe oxydé 123 cyc 1100°C,
- (c) Revêtement M₇Si₆-TiCo+B20Co oxydé 50h cyc 1300°C,
- (d) Revêtement M₇Si₆-TiCo+B20Co oxydé 1315 cyc 1100°C,
- (e) Revêtement M₇Si₆-TiNi+B20Ni oxydé 50h 1300°C.

VI.5.4. Comportement en oxydation des revêtements à 815°C

Des tests d'oxydation isotherme à 815°C ont été menés pour les trois nuances de revêtements (Figure VI-25) afin d'évaluer si ces siliciures complexes et contenant des métaux réfractaires sont sujets au phénomène de peste. En effet, les nombreuses fissures observées dans ces revêtements après oxydation à haute température ont montré leur grande fragilité, condition nécessaire au développement de la peste [24,26, annexe 1]. A cette fragilité s'associe la difficulté de former des couches protectrices et continues de silice suite à une cinétique de croissance très lente [25,26].

Deux comportements distincts ont été observés :

- Les revêtements M₇Si₆-TiFe+B20Fe et M₇Si₆-TiNi+B20Ni présentent des prises de masse extrêmement faibles (<0,06 mg/cm² pour 100 heures à 815°C) et qui évoluent globalement de manière parabolique. Les constantes correspondantes sont respectivement de $1,1 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,8 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les dépôts respectivement au fer et au nickel. La silice a été identifiée à la surface pour ces deux cas. L'échantillon au nickel présente aussi les raies caractéristiques du rutile (TiO₂). Ces revêtements sont donc capables à cette température de se protéger et ne souffrent donc pas du phénomène d'oxydation catastrophique rapporté pour de nombreux siliciures aux moyennes températures [1].
- L'échantillon MASC revêtu par un dépôt M₇Si₆-TiCo+B20Co s'oxyde par contre rapidement et linéairement ($k_1 = 1,68 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Sa vitesse d'oxydation est très rapide en comparaison de ce qui a précédemment été montré à 1100 et à 1200°C. Le substrat est apparu très affecté au niveau des angles de l'échantillon. Ce revêtement semble donc particulièrement oxydable à cette température. D'autres essais sont nécessaires à ce stade pour vérifier ce comportement négatif.

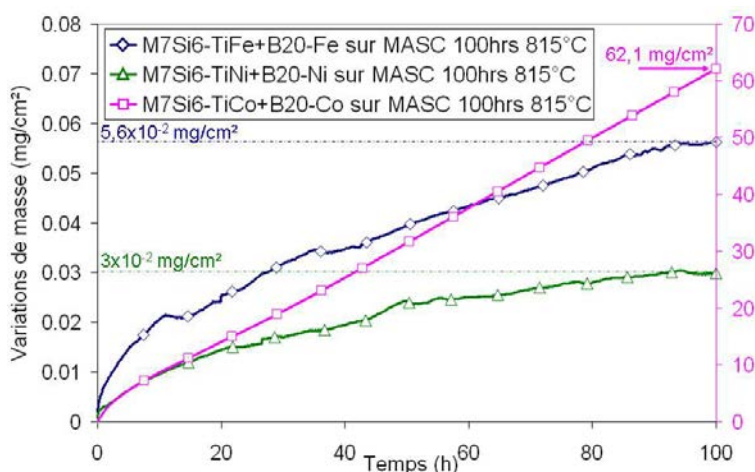


Figure VI-25 : Courbes thermogravimétriques enregistrées pour un alliage MASC protégé par les revêtements M₇Si₆-TiX + B20X exposés 100h à l'air à 815°C.

VI.6. Discussion

VI.6.1. Les revêtements à base de M₈Si₇

La connaissance du diagramme Nb-Fe-Si a permis de réaliser le dépôt de la phase M₈Si₇-Fe à la surface du niobium et de l'alliage MASC-5Sn. Sur le niobium, la composition des différentes strates observées est en bon accord avec un chemin de diffusion établi dans le diagramme NbFeSi disponible [7] si l'on y rajoute une phase de type M₃Si₂ de composition proche de Nb₄₉Fe₁₁Si₄₀. Selon l'alliage donneur utilisé, la couche superficielle constituée de la phase Nb₄Fe₄Si₇ surplombe soit la phase NbSi₂, non souhaitée pour sa susceptibilité à la peste, soit la phase E (NbFeSi) ou encore la phase M₃Si₂ qui contient encore 40%at. de Si et peut assurer un réservoir de silicium une fois la phase Nb₄Fe₄Si₇ totalement consommée.

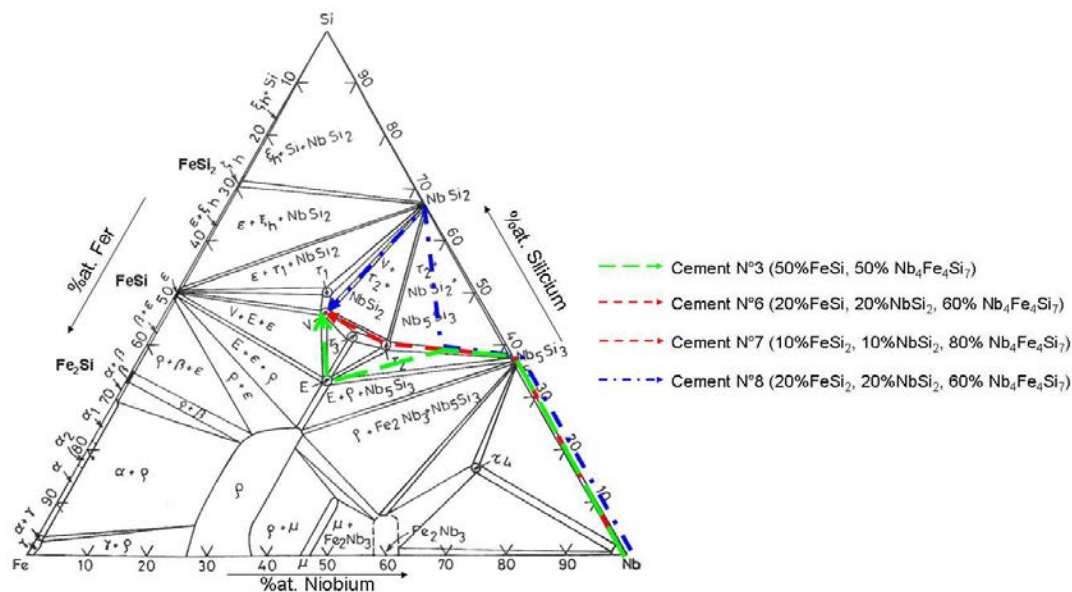


Figure VI-26 : Chemins de diffusion suivis lors des dépôts Fe-Si sur niobium pur à 1200°C en fonction de la composition des ciments.

Si ce type de revêtement est transposé à l'alliage MASC-5Sn, la succession des strates est différente, indiquant l'influence importante du substrat dans ce type de procédé. Seuls des résultats microsonde sont disponibles à ce stade et ces données ne suffisent pas pour établir définitivement le chemin de diffusion suivi dans le cas du dépôt sur l'alliage.

Le dépôt s'établit principalement par diffusion du silicium et du fer dans le niobium (cimentation de type haute activité) comme le montre le faciès des dépôts où la microstructure initiale de l'alliage est parfaitement visible (Figure VI-7). Toutefois la phase 447 se forme en surface dans des conditions de basse activité. Elle contient les éléments Ti et Hf du substrat.

Les tentatives de dépôt de la phase Nb₄Co₄Si₇ se sont avérées plus difficiles. Ce siliciure n'est apparu qu'une seule fois lors des différents essais menés et nous ne sommes pas parvenus à

obtenir une strate superficielle constituée uniquement de ce siliciure. La difficulté tient particulièrement à la mise en phase vapeur du cobalt, ses chlorures étant assez peu volatils. Les ciments à forte teneur en cobalt, contenant notamment CoSi, tendent à la formation du composé NbCoSi en surface. Les siliciures formés par des alliages donneurs où l'activité en silicium est importante (contenant CoSi₂ ou NbSi₂) favorisent le dépôt du silicium et la formation de NbSi₂ aux dépens des phases au cobalt. L'utilisation d'un alliage donneur de composition Nb₄Co₄Si₇ conduit à la formation d'un composé non répertorié de stœchiométrie proche de Nb₄Co₃Si₄. Seul le ciment 10%CoSi-10%NbSi₂-80%Nb₄Co₄Si₇ a permis d'atteindre un mélange de la phase Nb₄Co₄Si₇ et d'une phase M₅Si₃. Les données obtenues mettent en évidence l'existence de deux phases non identifiées dans la coupe ternaire NbCoSi établie par Steinmetz [6]. La première, citée précédemment, de stœchiométrie Nb₄Co₃Si₄ et une seconde, clairement identifiée lors de plusieurs cémentations, de composition proche de Nb₅₉Co₁Si₄₀ et relative à un siliciure de type M₃Si₂ où le niobium est faiblement substitué par le cobalt à hauteur de 1 %at. Cette phase n'est pas présente dans le diagramme binaire Nb-Si établi par Schlesinger *et al.* [27]. La présence d'une faible quantité de cobalt semble donc stabiliser ce siliciure. Des investigations complémentaires sont nécessaires à ce stade pour confirmer l'existence de ces phases.

Le cas des dépôts visant à obtenir la phase Nb₄Ni₄Si₇ s'est avéré le plus délicat. Pour déposer ce composé, il sera nécessaire de revoir le diagramme de phase proposé par Gladyshevskii *et al.* [12]. Comme dans le cas du cobalt, de nouvelles données diagrammatiques ont été obtenues et le système Nb-Ni-Si a été modifié en conséquence (Figure VI-27).

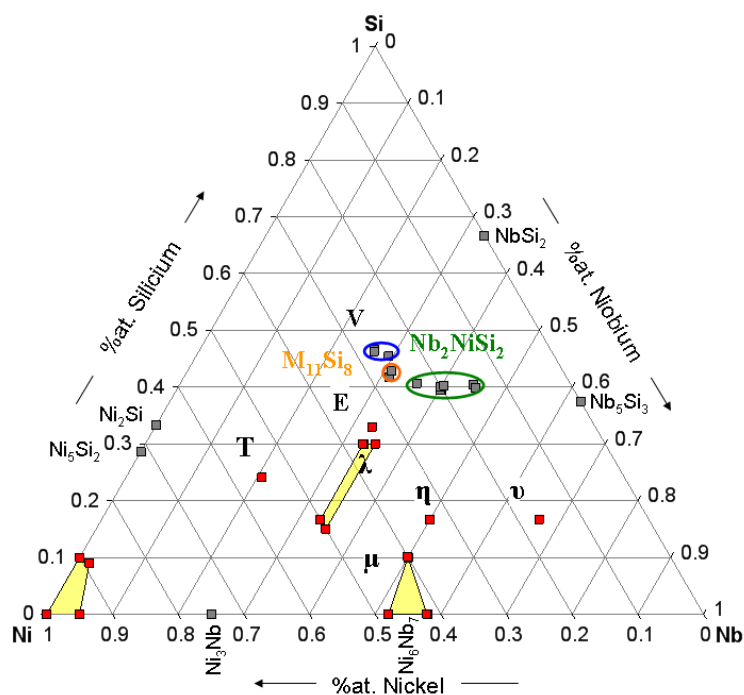


Figure VI-27 : Esquisse de la coupe isotherme du ternaire Nb-Ni-Si à 1200°C. Les carrés rouges représentent les données issues des travaux de Gladyshevskii *et al.* [12].

Selon le diagramme binaire Ni-Si [28], seuls les composés Ni₅Si₂ et Ni₂Si sont stables au-delà de 1200°C. Concernant la bordure binaire Nb-Ni, les travaux montrent que les composés Ni₃Nb et Ni₆Nb₇ existent à 1200°C [29,30]. Dans le système Nb-Ni-Si toutes les phases ternaires identifiées par Gladyshevskii *et al.* [12] à savoir E, T, η , μ , ν , λ ont été conservées dans la représentation à l'exception de la phase ρ qui a été supprimée car jamais détectée dans nos investigations. La phase V (Nb₄Ni₄Si₇), détectée lors des cémentations et connue par ailleurs [31], a été ajoutée. Elle a été observée en équilibre avec NbSi₂ et avec une phase de type M₃Si₂, de stœchiométrie Nb₂NiSi₂ également introduite dans ce diagramme. Une phase de stœchiométrie M₁₁Si₈ semble également présente. Les mesures réalisées sur les dépôts ont montré que les phases Nb₂NiSi₂ et M₃Si₂ possèdent un large domaine d'homogénéité où le niobium et le nickel peuvent s'échanger à concentration en silicium constante (40%at.). Les limites du domaine d'existence de cette phase seraient Nb₃₆Ni_{25,6}Si_{40,7} à Nb_{45,3}Ni_{14,7}Si₄₀.

Seuls les dépôts de phase M₈Si₇-Fe ont pu être testés en oxydation isotherme et cyclique sur niobium et l'alliage MASC-5Sn. Les revêtements sont fissurés. Toutefois, les fissures naissantes peuvent être cicatrisées durant les cycles thermiques, tandis que de nouvelles apparaissent lors d'un refroidissement ultérieur. Les fissures peuvent se remplir d'oxydes et s'élargir sans conséquences graves sur la durée de vie du revêtement, pour une certaine période tout du moins et tant qu'elles sont bloquées sur le siliciure Nb₅Si₃ [32]. L'arrivée de fissures débouchant sur le substrat peut difficilement être prévue mais elle conduit à une dégradation rapide et inévitable de l'alliage sous-jacent. Sans autre optimisation, les premiers résultats obtenus montrent que la phase M₈Si₇-Fe peut apporter une protection satisfaisante jusqu'à 500 cycles à 1100°C à ces deux types de substrats. Ces données doivent être complétées mais l'intérêt de ces phases en vue de protéger les alliages base niobium semble avéré.

VI.6.2. Les revêtements à base de M₇Si₆

Dans le cas de la corrosion par CMAS, la protection par SiO₂ peut ne pas être suffisante puisqu'à l'oxydation vient s'ajouter la corrosion par fluxage acido-basique. Dans ce cas, il a été montré que la couche SiO₂ seule n'est pas adaptée et nécessite d'être renforcée par le développement d'un second oxyde protecteur. Pour ce type d'applications, la mise au point de revêtements à la fois chromine et silice formeurs semble être une option intéressante.

La réalisation des revêtements M₇Si₆-X a été facilitée par les données recueillies au cours de la thèse de Zamoum [3].

Le dépôt des phases Nb₃X₃CrSi₆ est possible à l'aide d'alliages donneurs composés de mélange de phases Nb₃X₃CrSi₆+X_{0,6}Cr_{0,4}Si (B20X) dans le cas des systèmes au fer et au cobalt. Par contre, une forte dégradation du substrat se produit dans le cas du nickel. Dans ce dernier cas, certains éléments du substrat (notamment le titane) peuvent facilement former des chlorures plus volatils que les constituants du ciment.

L'introduction de titane dans l'alliage donneur permet i) d'éviter les porosités apparaissant dans le revêtement au fer ii) rend possible le dépôt de la phase $M_3X_3CrSi_6$ au nickel à la surface des alliages et iii) modifie le sens de croissance du revêtement (Figure VI-28). Lors de l'introduction du titane dans les alliages donneurs, les éléments déposés à la surface de l'alliage diffusent rapidement au travers des différentes phases du substrat et conduisent à un enrichissement de sa surface (cémentation haute activité). La diffusion semble se faire indépendamment de la phase rencontrée (Nb_{ss} ou M_5Si_3) puisque qu'aucun enrichissement préférentiel n'a été observé. La microstructure initiale du substrat est conservée et chacune des phases donne naissance à un siliciure qui lui est propre. Ce type d'architecture de revêtement permet de s'affranchir des problèmes d'adhérence entre le revêtement et le substrat rencontrés dans le cas des dépôts $M_7Si_6-X+B20X$ où M est essentiellement le niobium.

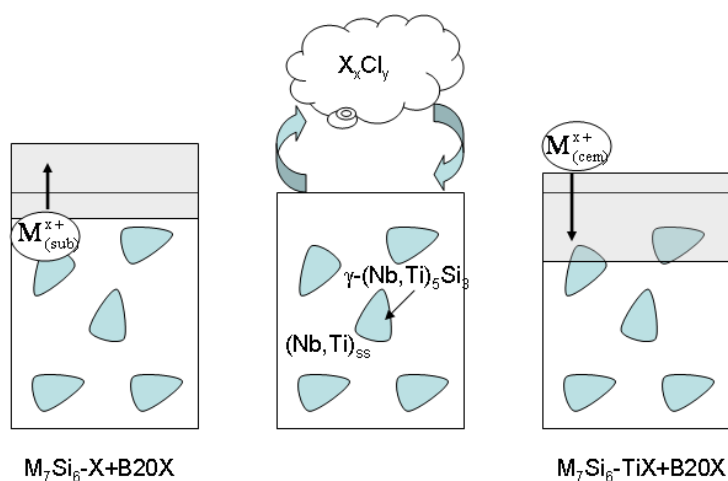


Figure VI-28: Représentation schématique de la croissance des revêtements lors du processus de cémentation mettant en jeu des alliages donneurs $M_7Si_6-X+B20X$ ou $M_7Si_6-TiX+B20X$ à la surface d'alliages composites de niobium.

Les cémentations ont pu être réalisées à la fois sur des alliages MASC avec et sans étain. Ce dernier ne semble pas modifier la nature des phases formées dans chacun des cas. L'étain, comme l'aluminium, n'entre pas dans la composition des revêtements. Leur élaboration conduit, quel que soit le sens de croissance du revêtement, à l'accumulation de l'étain et de l'aluminium à l'interface substrat-revêtement.

Les différents revêtements réalisés ont été testés de manière systématique en conditions d'oxydation isotherme et cyclique. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que les oxydes formés pour les trois nuances de revêtement sont assez proches et consistent principalement en la formation de SiO_2 et Cr_2O_3 et quelques oxydes mixtes (Tableau VI-7).

Les résultats enregistrés sur les phases pures $Nb_3X_3CrSi_6$ (Chapitre V) sont difficilement transposables aux alliages revêtus. Cette situation est liée à la fissuration aisée des siliciures déposés et tout particulièrement ceux à base de fer. A 1100°C, la fragilité des dépôts au fer conduit en effet à la formation et à la propagation de nombreuses fissures lors des cycles

thermiques. Bien que déviées et ralenties par les couches internes des dépôts, ces fissures débouchent rapidement sur le substrat et des oxydes volumineux se forment sous le revêtement conduisant à son décollement. La substitution du fer par le cobalt a permis d'obtenir une durée de vie excédant 500 heures d'oxydation cyclique mais ce résultat isolé n'est pas totalement satisfaisant à ce stade.

L'introduction du titane dans le revêtement est bénéfique sur ses propriétés en oxydation que ce soit en conditions isothermes ou cycliques. La fissuration est moindre mais le revêtement au fer reste fragile. La substitution du fer par le cobalt et surtout par le nickel permet d'éviter cette fissuration et d'assurer des durées de vie très élevées allant au-delà de 2000h en conditions cycliques, les cinétiques d'oxydation étant globalement similaires en conditions isothermes pour ces deux revêtements. Le comportement des phases superficielles ressemble alors davantage à celui des phases Ti₃M₃CrSi₆ qu'à celui des phases Nb₃M₃CrSi₆. La caractérisation de ces dernières fait l'objet actuellement du stage de Master 2 de Léo Portebois [33].

Globalement, l'étain semble dégrader la qualité du revêtement. Les durées de vie en conditions cycliques sont en effet systématiquement moins bonnes avec les alliages MASC-5Sn revêtus qu'avec l'alliage MASC. Sur l'alliage à l'étain, seul le revêtement au nickel semble pouvoir apporter une résistance à l'oxydation suffisante dans ces conditions sévères. L'étain n'entrant pas dans la composition du revêtement, cet effet négatif est difficile à comprendre à ce stade.

Enfin, les essais d'oxydation isotherme menés à 815°C sur les revêtements M₇Si₆-TiX+B20X ont montré que les échantillons revêtus par Ti₃M₃CrSi₆ avec M=Fe et Ni possèdent une résistance chimique particulièrement intéressante, en présentant, comme attendu, des prises de masse très faibles à cette température. Par contre le revêtement au cobalt s'est dégradé très rapidement à cette température comme s'il était victime d'une oxydation accélérée de type peste. Ce résultat devra néanmoins être vérifié.

VI.7. Conclusions

La formation de revêtements tels que Nb₄X₄Si₇ ou M₇Si₆-X par le procédé de pack cémentation est rendue difficile par l'absence de données thermodynamiques relatives aux différents systèmes mis en jeu. Néanmoins, la possibilité de former ces revêtements en une seule étape en utilisant ce procédé a été démontrée et la nature des alliages donneurs a été définie pour quelques revêtements. La tâche s'est révélée plus ardue pour certains systèmes Nb-X-Si (X = Co, Ni) où les données thermodynamiques sont plus rares. Les résultats

obtenus lors de co-dépôts Ni/Si ont permis de montrer l'existence de nouvelles phases dans ce système (Nb₄Ni₄Si₇ et Nb₂NiSi₂).

Les phases M₇Si₆-Fe et M₇Si₆-Co au niobium ont pu être déposées en surface d'alliages composites de niobium avec des ciments M₇Si₆+B20. Les résultats ont montré qu'à conditions de dépôt identiques, la cinétique de croissance de M₇Si₆-Fe est plus rapide que celle de M₇Si₆-Co. Le dépôt de la phase M₇Si₆-Ni n'a pu être réalisé qu'en introduisant le titane dans l'alliage donneur.

L'introduction du titane dans les alliages donneurs modifie la morphologie des dépôts. La croissance des dépôts se fait alors principalement par diffusion du silicium, du chrome et du fer dans le substrat et permet d'assurer une bonne continuité physique entre substrat et revêtement.

Des améliorations notables de la résistance à l'oxydation de ces revêtements ont pu être apportées par les substitutions du niobium par le titane et du fer par cobalt et nickel.

Les revêtements M₇Si₆-TiFe présentent les mêmes limitations que leur homologue sans titane. Ils sont sujets à une fissuration importante qui mène rapidement à la ruine du matériau en condition cyclique. La mise en œuvre d'un tel revêtement nécessitera donc une étape de dépôt supplémentaire visant à déposer du bore ou du germanium en surface. Il a en effet été montré [3] qu'à haute température les oxydes de ces éléments forment avec SiO₂ un mélange silicaté capable de cicatrifier les fissures.

Le remplacement du fer par le cobalt ou le nickel semble principalement accroître la compatibilité mécanique entre le revêtement et les alliages composites. Ce constat est justifié par la réduction de la fissuration des dépôts observée lors des traitements d'oxydation cyclique à 1100°C. Le remplacement du fer par le cobalt puis le nickel semble contribuer à une diminution de la température de transition fragile/ductile.

La présence d'étain semble néfaste sur les propriétés en oxydation de ces revêtements alors que la succession des couches présentes dans le revêtement semble identique à celle observée pour un alliage sans étain. La compatibilité mécanique entre le revêtement et le substrat semble donc affectée par la présence d'étain.

Les premiers résultats obtenus avec des dépôts d'intermétalliques uniquement silice formeurs (Nb₄Fe₄Si₇) ont montré le potentiel de ces revêtements. La vitesse de récession du dépôt est estimée à 0,05 µm/h et sa durée de vie peut atteindre 500 cycles d'une heure dans les conditions de dépôt utilisées. Pour espérer atteindre des températures d'exposition allant jusqu'à 1300°C, les temps de traitement de cémentation devront être prolongés. De plus, au regard des résultats obtenus sur les phases pures, la substitution du fer par le nickel semble une piste sérieuse pour optimiser ces revêtements.

Références bibliographiques

- [1] *Coatings for protection from oxidation of superalloys, refractory metals and graphite*, High-Temperature Oxidation-Resistant Coatings, National Academy of Science/National Academy of Engineering, Washington, D.C. (1970).
- [2] H. Brequel, *Formation par cémentation active de revêtements à base de siliciures de fer et de chrome destinés à assurer la protection du niobium et de ses alliages contre l'oxydation haute température*, Thèse de l'Université Henri Poincaré, (1996).
- [3] F. Zamoum, *Nouveaux matériaux à base de niobium et de molybdène pour turbines aéronautiques : Relations de phases et oxydation ; Elaboration de nouveaux revêtements*, Thèse de l'Université Henri Poincaré, (2008).
- [4] M. Vilasi, P ; Cerba, J. Steinmetz, W. Knabl, P. Röddhammer, *A new protective coating for niobium alloys*, Proc. 13th Int. Plansee Sem., Vol.3, p.455, (1993).
- [5] H.J. Goldschmidt, *The constitution of the iron-niobium-silicon system*, J. Iron Steel Inst., Vol. 196, p.169, (1960).
- [6] J. Steinmetz, *Etude structurale de siliciures et germaniures ternaires associant deux éléments de transition de tailles différentes : T = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et T' = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Rh*, Thèse de l'université de Nancy I, 1980.
- [7] V. Raghavan, G. Ghosh, *The Fe-Nb-Si (Iron-Niobium-Silicon) system*, Trans. Indian Inst. Met., Vol.37, p.421, (1984).
- [8] E.I. Gladyshevskii, V. Ya. Markiv, Yu. B. Kuz'ma, *Dopovidi An Ukr. SSR*, p.481, (1962).
- [9] Yu. B. Kuz'ma, E.I. Gladyshevskii, D.S. Byk, *Crystal structure of some ternary compounds in the Nb-Co-Si system*, Translated from Z. Struk. Khim., Vol.5, p.562, (1963).
- [10] C.B. Skolozdra, Yu. B. Kuz'ma, E.I. Gladyshevskii, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, Vol.3, p.2016, (1967).
- [11] J. Steinmetz, J.M. Albrecht. B. Malaman, *Etude du système niobium-cobalt-silicium à 1200°C*, C.R. Acad. Sc. C, Vol.278, p.773, (1974).
- [12] E.I. Gladyshevskii, O.S. Koshel', R.V. Skolozdra, *Ternary niobium-nickel-silicon system*, Translated from *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, Vol.5, p.2202, (1968).
- [13] Outokumpu Research, « *HSC Chemistry 5.1* », (2003).
- [14] M. Vilasi, H. Brequel, R. Podor, J. Steinmetz, *Silicide coatings for niobium alloys*, TMS Annual Meeting, p.233, (1996).
- [15] N. David, Y. Cartigny, T. Belmonte, J.M. Fiorani and M. Vilasi, *Thermodynamic description of the Cr-Nb-Si isothermal section at 1473 K*, *Intermet.*, Vol.14, p.464, (2006).
- [16] F. Zhang, L.T. Zhang, A.D. Shan, J.S. Wu, *In situ observations of the pest oxidation process of the NbSi₂ at 1023K*, *Scri. Mat.*, Vol.53, p.653, (2005).
- [17] F. Zhang, L. Zhang, A. Shan, J. Wu, *Oxidation kinetics and high temperature in-situ observation of the oxidation behaviour of NbSi₂ at 1023 K*, *Sci. in China, Series E: Tech. Sci.*, Vol.49, p.147, (2006).
- [18] V. Niculescu, T.J. Burch, K.Raj, J.I. Budnick, *Properties of Heusler-type materials Fe₂TiSi and FeCo₂Si*, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.5, p.60, (1977).
- [19] M.Vilasi, J. Steinmetz, B. Gaillard Allemand, B. Berton, P. Chéreau, *Protective coatings for niobium alloys*, *J. Adv. Mat.*, Vol.32, p.53, (2000).

- [20] M. Vilasi, H. Brequel, R. Podor, J. Steinmetz, *Silicide coatings for niobium alloys*, TMS Annual Meeting, p.233, (1996).
- [21] M. Vilasi, M. François, R. Podor, J. Steinmetz, *New silicides for new niobium protective coatings*, J. All. Comp., Vol.264, p.244, (1997).
- [22] J. Di Martino, *Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base cobalt*, Thèse de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), 2002.
- [23] P. Berthod, *Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy*. Ox. of Met, 64, p.235, (2005).
- [24] K. Yanagihara, T. Maruyama, K. Nagata, *Effect of third elements on the pesting suppression of Mo-Si-X intermetallics (X = Al, Ta, Ti, Zr and Y)*, Intermet., Vol.4, p.S133, (1996).
- [25] K. Kurokawa, *Microstructure of SiO₂ scales formed on MoSi₂*, Mat. Sci. Forum, Vol.522-523, p.595, (2006).
- [26] S. Knittel, S. Mathieu, M. Vilasi, *The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400 °C*, Intermet., Vol.19, p.1207, (2011).
- [27] M.E. Schlesinger, A.B. Gokhale, R. Addaschian, *The Nb-Si (Niobium-Silicon) system*, J. of Phase Equilibria, Vol.14, N°4, p.502 (1993).
- [28] T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani, M. Hasebe, *Thermodynamic assessment of the Ni-Si system by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach*, Comp. Coup. Ph. Dia. Thermo., Vol.27, p.161, (2003).
- [29] J.M. Joubert, B. Sundman, N. Dupin, *Assessment of the niobium-nickel system*, Comp. Coup. Ph. Dia. Thermo., Vol.30, p.308, (2004).
- [30] H. Chen, Y. Du, *Refinement of thermodynamic modelling of the Nb-Ni system*, Comp. Coup. Ph. Dia. Thermo., Vol.28, p.299, (2006).
- [31] W. Jeitschko, A.G. Jordan. P.A., Beck. Trans. Metall. Soc. AIME (1969) 245, 335-339
- [32] C.M. Packer, *Oxidation of high temperature intermetallics*, ed. T. Grobstein, J. Doychak, Warrendale, PA: TMS), p.235, (1988).
- [33] L. Portebois, *Elaboration et caractérisation de revêtements à base de siliciures réfractaires pour alliages base niobium*, Rapport de stage de master 2 SIMM (UHP/Ecole des mines de Nancy), (2011).

Conclusion générale

Les résultats présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la continuité des travaux menés dans le cadre du projet européen FP6-ULTMAT (Ultra high temperature materials for turbines) et en amont d'un second travail d'envergure FP7-HYSOP (Hybrid Silicide-Based Lightweight Components for Turbine and Energy Applications).

Le développement de nouveaux matériaux pour turbines aéronautiques à base d'alliages composites de niobium requiert d'employer des moyens d'élaboration de forte puissance électrique afin d'atteindre les températures de fusion des éléments mis en jeu ; ce qui a limité jusqu'à présent l'étude et l'optimisation de ces alliages à fort potentiel. Il en résulte notamment une connaissance assez faible et une fiabilité médiocre des données diagrammatiques du système.

L'étude 'systématique' de l'influence de quelques éléments d'addition (Ti, Al, Si, Sn) sur la microstructure d'alliages base niobium a permis d'apporter de nouvelles données qui pourront être employées pour affiner celles actuellement disponibles.

Il a été montré que des modifications de composition de l'ordre de quelques pourcents atomiques peuvent induire des changements importants, que ce soit sur la microstructure des alliages ou la répartition des éléments au sein des différentes phases présentes. Le recours à la méthode Rietveld notamment s'est avéré pertinent afin de déterminer les proportions de phases contenues dans ces alliages complexes et suivre l'effet des éléments d'addition (Figure III-10). Il a également pu être montré que la phase $\gamma\text{-(Nb,Hf)}_5\text{Si}_3$ est systématiquement observée dans les alliages contenant du hafnium alors que le diagramme de phases Nb-Ti-Hf-Si ne permet pas de rendre compte de cet équilibre.

Le rôle de l'étain sur la microstructure des alliages $\text{Nb}_{ss}\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ a pu être clarifié. Ce dernier se solubilise majoritairement dans $(\text{Nb,Ti})_{ss}$ où il substitue le niobium. L'ajout de cet élément complexifie le système par la précipitation d'un second intermétallique de type $\text{A15-Nb}_3\text{Sn}$. Cette phase tend à remplacer progressivement la solution solide de niobium lorsque la teneur en étain augmente dans l'alliage et l'équilibre de phases obtenu se trouve mieux représenté au sein d'un diagramme ternaire Nb-Si-Sn que Nb-Ti-Si ou Nb-Hf-Si.

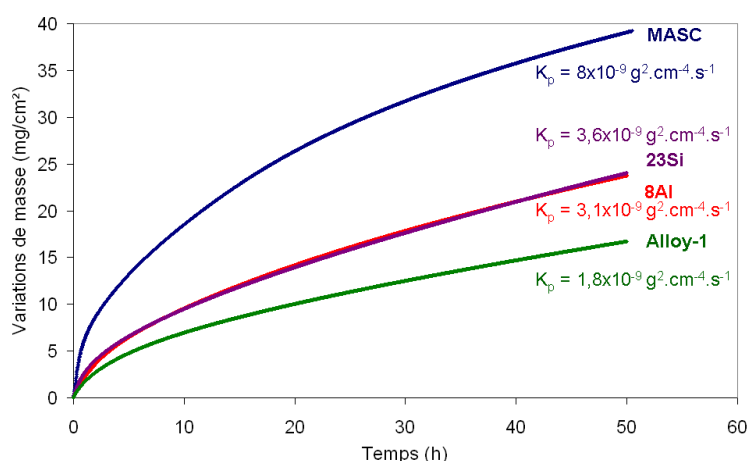
Ces modifications de composition visent à optimiser la résistance à l'oxydation de ces alliages composites qui présentent encore une résistance en deçà de celle des superalliages base nickel actuellement utilisés.

En dessous de 1100°C, un modèle d'oxydation uniquement basé sur la diffusion des espèces en phase solide a permis de rendre compte des variations de masse enregistrées par thermogravimétrie. A partir de 1200°C, l'emploi d'un modèle plus complexe de type paralinéaire est nécessaire pour décrire ces mêmes courbes.

Les résultats obtenus ont montré le rôle majeur joué par la solution solide de niobium lors de l'oxydation des alliages Nb_{ss}-Nb₅Si₃. Ils permettent d'envisager deux voies pour accroître leur résistance à l'oxydation :

- La première passe par une réduction de la diffusivité de l'oxygène au travers de la solution solide de niobium. L'ajout d'éléments réactifs tels que l'aluminium, l'hafnium ou le titane permet d'influer sur ce paramètre car ces éléments sont capables de piéger l'oxygène et de limiter sa progression. Le cas particulier des ajouts d'étain a largement été développé et son rôle a pu être défini : cet élément assure l'établissement d'une couche composée de Nb₅SiSn₂ lors de l'oxydation des autres éléments du substrat. Cette couche joue le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène. En outre, en forte proportion dans l'alliage, il permet d'éviter totalement le phénomène de peste rencontré par ce type de matériau.
- La modification des proportions de solution solide et de siliciure induit des changements importants des vitesses d'oxydation. Une augmentation de la fraction volumique de siliciure s'accompagne de réductions significatives des cinétiques d'oxydation et de pénétration de l'oxygène dans l'alliage.

Sur la base des résultats obtenus, une nouvelle nuance d'alliage optimisée a été proposée dans le cadre du projet HYSOP et élaborée au laboratoire. Comme en témoigne la figure ci-dessous, une meilleure compréhension de ces systèmes a permis de réduire les constantes d'oxydation de près de 40% en comparaison au meilleur alliage développé au cours du projet ULTMAT et d'un facteur 4 par rapport à l'alliage MASC (Figure VII- 1).



(%at.)	Nb	Ti	Hf	Cr	Al	Si
MASC	47	25	8	2	2	16
8Al	41	25	8	2	8	16
23Si	40	25	8	2	2	23
Alloy-1	42	23	4	3	6	20

Figure VII- 1 : Evolution des prises de masse des alliages MASC, 8Al, 23Si et Alloy-1 à 1100°C. Dans le tableau sont données les compositions nominales des différents alliages (%at.).

Même si la résistance à l'oxydation a pu être améliorée, l'environnement sévère auquel seront soumises les pièces nécessite d'envisager l'emploi d'un revêtement protecteur de la même manière que dans le cas des superalliages base nickel.

Ce travail s'est alors fortement appuyé sur les connaissances acquises au cours des 20 dernières années au laboratoire qui ont montré que les phases M_7Si_6-X peuvent offrir une bonne résistance à l'oxydation lors d'expositions à des températures allant jusqu'à 1300°C. De nouvelles compositions de revêtements sur la base de ces siliciures complexes ont pu être développées et ont permis d'augmenter significativement les durées de vie des alliages.

Deux familles de siliciures ont été particulièrement étudiées M_7Si_6-X et $Nb_4X_4Si_7$ ($X = Fe, Co$ ou Ni). Le comportement en oxydation de chacune des phases a été caractérisé indépendamment du substrat puis sur les substrats revêtus.

- Les domaines de stabilité des phases M_7Si_6-X diffèrent selon la nature du métal de transition contenu dans cette phase. Le remplacement du fer par le cobalt ou le nickel s'accompagne d'un accroissement graduel de la teneur minimale en chrome nécessaire à la stabilisation de ces siliciures. Il a pu être montré que les phases M_7Si_6 développent une couche duplex de chromine et de silice particulièrement protectrice à haute température.
- Cet effet du métal de transition n'est pas répercuté sur les phases $Nb_4X_4Si_7$ qui s'avèrent très stœchiométriques. Si toutes les phases $Nb_4X_4Si_7$ sont protégées par la silice à 1300°C, cette couche protectrice a plus de mal à se former à 1100 et 1200°C. En effet, la condition pour qu'une couche de silice soit capable de s'établir repose principalement sur l'interaction existant entre les oxydes de l'élément de transition et ceux de niobium.

Les travaux présentés au chapitre VI ont permis de déterminer les conditions nécessaires au dépôt de la phase $Nb_4Fe_4Si_7$. La méconnaissance des diagrammes de phase au nickel et au cobalt ne nous a pas permis de réaliser les dépôts des phases $Nb_4X_4Si_7$ correspondantes. Il a été montré que la nature du substrat influence fortement le dépôt, puisque, pour des conditions opératoires identiques, la croissance des revêtements peut se faire de manière différente suivant le substrat (Figure VII- 2).

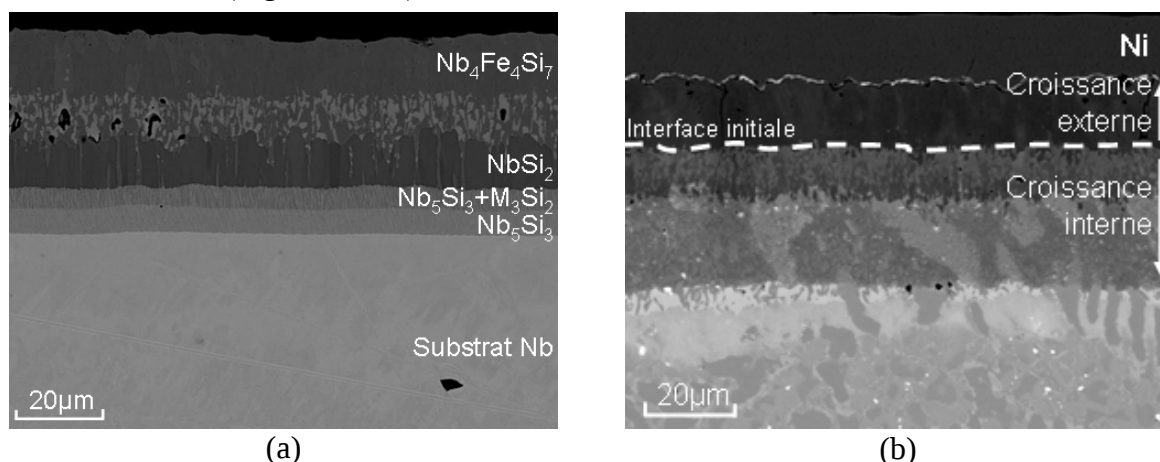


Figure VII- 2 : Morphologies de dépôts obtenus après un traitement de cémentation de 24 h à 1200°C à partir d'un ciment contenant un alliage donneur de composition (20%FeSi₂-20%NbSi₂-60%Nb₄Fe₄Si₇) et déposé sur a) un substrat de niobium, b) un alliage MASC-5Sn.

Les résultats préalablement obtenus ont permis de déposer par voie gazeuse et en une seule étape les éléments Fe-Cr-Si, Co-Cr-Si et Ni-Cr-Si à la surface du niobium et de ses alliages. Les phases M_7Si_6 contenant du titane ont ainsi pu être obtenues comme revêtements des alliages MASC contenant ou non de l'étain. Les dépôts au fer se sont révélés particulièrement fragiles et supportent mal les sollicitations cycliques en température. Ce défaut a été en partie corrigé par les substitutions du fer par le cobalt et surtout par le nickel. Dans ce dernier cas, d'excellents résultats (durée de vie supérieure à 2000 cycles d'une heure à 1100°C) ont pu être obtenus en conditions cycliques.

Par contre si l'oxydation des alliages MASC peut être améliorée par l'ajout d'étain, ce dernier semble préjudiciable à l'efficacité des revêtements à base de M_7Si_6 . Des durées de vies systématiquement plus courtes ont été obtenues sur les revêtements à l'étain. Son effet n'est pas clairement identifié mais semble être corrélé aux propriétés mécaniques du système substrat-revêtement, les dépôts semblant identiques en composition.

Perspectives

A ce stade, il ne nous est malheureusement pas possible d'avoir une idée très précise des propriétés mécaniques de ces systèmes car les résultats disponibles concernent des alliages, qui le plus souvent ne sont pas élaborés de la même manière et n'ont pas la même histoire thermique. L'effet sur les propriétés mécaniques des modifications de composition proposées dans le projet HYSOP et ayant mené à l'amélioration de la résistance à l'oxydation, n'a pour l'heure pas été évalué. L'optimisation du couple substrat-revêtement en termes de tenue à l'oxydation devra se faire sans porter préjudice aux propriétés mécaniques du substrat.

Le manque de données thermodynamiques sur les systèmes étudiés constitue une limitation au développement que ce soit des alliages ou des revêtements :

- Les équilibres de phases rencontrés dans les alliages étudiés sont en effet fréquemment en désaccord avec les diagrammes disponibles dans la littérature. L'effet du titane (alliage 10Ti) notamment, mais surtout le type de siliciure durcissant ne peut être expliqué au regard de l'existant. Il apparaît donc essentiel d'acquérir une meilleure connaissance de ces systèmes afin de pouvoir optimiser les microstructures. Celles-ci peuvent sans doute conduire à de nouvelles améliorations significatives de la résistance à l'oxydation. Il sera d'ailleurs intéressant d'évaluer la résistance à l'oxydation de ces alliages préparés par métallurgie des poudres où la répartition des phases siliciures devrait être très fine.
- Le manque de données thermodynamiques sur les systèmes ternaires Nb/Ti-X-Si et encore plus sur les quaternaires Nb/Ti-X-Cr-Si constitue une limitation au développement de nouveaux revêtements à base de siliciures. La connaissance des

diagrammes de phases, dans le cas où les données thermodynamiques sont disponibles, permet d'envisager la succession potentielle des couches constitutives des revêtements et ainsi de choisir celle douée de la plus lente vitesse d'oxydation. Dans ce sens, une nouvelle étude a été entreprise au sein du laboratoire visant à déterminer le potentiel des phases $Ti_4X_4Si_7$. Les premiers résultats ont montré l'existence de nouvelles phases siliciures qu'il reste à caractériser tant du point de vue de l'oxydation que de leur structure cristallographique.

De toute évidence, l'ajout d'éléments d'addition supplémentaires constitue une voie de développement importante :

- L'ajout d'éléments permettant d'obtenir une silice « pure » que ce soit à la surface de l'alliage ou des revêtements permettra d'améliorer la tenue à l'oxydation. Il sera alors nécessaire de déterminer judicieusement quelles additions peuvent conduire à la formation d'oxydes mixtes très stables et contenant les oxydes de niobium.
- La substitution d'une partie du silicium par le bore ou le germanium peut aussi être envisagée. Elle s'est en effet montrée très efficace dans le cas de revêtements M_7Si_6 au fer en augmentant la fluidité de la silice et en assurant le colmatage des fissures. Ces oxydes apportent un caractère auto-cicatrisant supplémentaire aux revêtements lors des cycles thermiques. Cependant leur effet sur les propriétés microstructurales ainsi que leur influence sur le comportement en oxydation des alliages Nb_{ss} - Nb_5Si_3 reste encore mal connu et devra être précisé.

Les produits d'oxydation à base de silicate sont souvent difficiles à caractériser par les techniques conventionnelles (DRX, sonde). Les collaborations mises en place au travers du projet HYSOP doivent permettre d'améliorer nos connaissances de ces oxydes en couplant ces méthodes classiques aux spectrométries infra-rouge ou encore Raman qui sont réalisées par l'équipe Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (ERMES) de l'université de Rouen. Dans ce sens, cette équipe poursuit actuellement des investigations dans le but d'obtenir une meilleure définition des oxydes formés à la surface des alliages composites de niobium.

Ces données sont d'ailleurs indispensables en vue de déterminer les barrières thermiques chimiquement compatibles avec ces revêtements mais aussi pour prévoir la réactivité des oxydes formés avec les mélanges de type CMAS, voire avec l'air chargé de vapeur d'eau. Ces travaux font l'objet de deux tâches qui devront être précisées au cours du projet HYSOP.

Annexe 1 : Publications

1. Oxidation behaviour of arc-melted and uniaxial hot pressed MoSi₂ at 500 °C

Intermetallics 18 (2010) 2267–2274



Contents lists available at ScienceDirect

Intermetallics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/intermet

Oxidation behaviour of arc-melted and uniaxial hot pressed MoSi₂ at 500 °C

S. Knittel, S. Mathieu*, M. Vilasi

Institut Jean Lamour – UMR7198, Faculté des Sciences et Techniques, Département CP2S, Boulevard des Aiguillettes, BP70239, 54506 Vandœuvre lès Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 January 2010

Received in revised form

1 June 2010

Accepted 6 July 2010

Available online 25 August 2010

Keywords:

A. Molybdenum silicides

B. Oxidation

C. Hot isostatic pressing, sintering

D. Microstructure

ABSTRACT

Samples of MoSi₂ were synthesised by arc melting and uniaxial hot pressing from different starting materials in order to distinguish the effects of sample preparations on the occurrence of the pest phenomenon, i.e. the rapid fragmentation of the pieces. The arc-melted samples presented cracks and porosities after preparation whereas the hot pressed samples were well densified (>95%). The pest appeared after no more than a few hours of exposure in air at 500 °C for arc-melted samples, whereas the sintered MoSi₂ samples with our experimental conditions were not at all affected. The corrosion products consisted of stoichiometric MoO₃ and SiO₂ mixtures. Both isothermal and cyclic oxidation measurements over long durations (>2000 h) support these results. It appears that the oxidation kinetics of hot pressed samples are governed by surface or phase boundary reactions and consequently depends on the grain size and the distribution of the initial SiO₂ particles, i.e. on the MoSi₂ microstructure.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Molybdenum disilicide with its low density and high melting point above 2000 °C, has strong potential for high temperature applications as bulk or composite materials. Indeed, its high temperature corrosion resistance and good strength at 1200–1300 °C [1] are very interesting properties for developing innovative materials for aeronautic applications notably.

In terms of oxidation behaviour, on one hand, MoSi₂ exhibits a high oxidation resistance at high temperature through the formation of a protective silica layer. On the other hand, it suffers from a catastrophic phenomenon at moderate temperatures (350–550 °C), which leads to the fragmentation of the pieces. This particular behaviour was first identified by Fitzer [2] in 1955, and is well-known as the “pest” phenomenon. The literature reported many other compounds suffering from the “pest phenomenon” [3], but in the case of MoSi₂, the pest must be correlated to an oxidation process. As demonstrated by Hansson et al. [4], MoSi₂ samples are not affected by this type of degradation in inert atmosphere (Ar) at 500 °C.

To date, many researchers have attempted to understand the catastrophic oxidation behaviour of MoSi₂. Liu et al. [5] gave an accurate bibliographic overview of studies showing the various interpretations of the pest and pointed out their discrepancies. Their own thermodynamic approach showed that only silicon

oxide should be in equilibrium with MoSi₂ at 500 °C whereas molybdenum oxides are also observed after oxidation tests at this temperature. Therefore, the authors suggested that the pest phenomenon is a result of the low Si self-diffusion coefficient in MoSi₂ at moderate temperatures, which inhibits the formation of a silica protective layer, and consequently leads to the co-oxidation of molybdenum and silicon [5].

Pest oxidation kinetics can be influenced by many factors:

- Temperature: The pest phenomenon only occurs in air in the temperature range from 350 to 550 °C; From 600 to 700 °C, MoSi₂ samples do not suffer from “pest” anymore, but the oxide scales forming on the surface are not very protective and are enriched in molybdenum oxide inclusions [6]. In this temperature range, MoSi₂ undergoes an accelerated oxidation rate [6,7]. Above 1000 °C, MoSi₂ exhibits excellent oxidation behaviour due to the formation of a protective SiO₂ layer and the oxidation rate is then limited by the oxygen diffusion through the scale [8,9].
- Composition: The investigations performed by Mc Kamey et al. [10] showed that polycrystalline Mo-rich MoSi₂ is more sensitive to the “pest phenomenon” than a polycrystalline Si rich MoSi₂. Hence, the presence of the Mo₅Si₃ compound is detrimental to the oxidation resistance.
- Microstructure and Density: the fragmentation of the samples appears generally after an incubation period that is related to the sample density and the defects content. Pest did not only occur on polycrystalline MoSi₂, but also on single crystalline MoSi₂ containing defects [11]. Westbrook et al. [12] studied

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)3 83 68 46 70; fax: +33 (0)3 83 68 46 11.
E-mail address: stephane.mathieu@lcsm.uhp-nancy.fr (S. Mathieu).

a sample which is 67% dense. It did “pest” after only 10 h of exposure at 400 °C whereas the phenomenon occurred after 350 h for a MoSi₂ 86% dense. It was also reported by Meschter et al. [13], that sintered samples with 95% density, did not fragment after 688 h of oxidation treatment at 500 °C.

- Water partial pressure: Hansson et al. [4] demonstrated the influence of water partial pressure in the range of temperatures at which a peak of oxidation rate was observed. The authors showed that the peak oxidation rates occurred at temperatures of about 510 °C in O₂ whereas it decreased to 470 °C in O₂ with 10% H₂O. This was truly associated with the formation of molybdenum hydroxides, which volatilised at lower temperatures than the molybdenum oxides. The authors associated the peak oxidation rate to the departure of the molybdenum species from the oxide scale leading to an oxide scale with an open structure. This was thought to facilitate the diffusion of oxygen through the oxide scale and consequently to increase the oxidation rate.

The first goal of this study was to confirm the influence of the density and defects on the oxidation behaviour of molybdenum disilicide at 500 °C using well controlled manufacturing processes and to demonstrate that the pest oxidation is not an intrinsic feature of MoSi₂. The choice of the temperature was dictated by the literature data, which put forward that 500 °C corresponds to the worst oxidation conditions [4,7,13] for the pest. To obtain these proofs, samples were prepared by arc melting and uniaxial hot pressing from commercial MoSi₂ and also from Mo + Si elemental powders.

The second objective was aimed at determining both the oxidation kinetics and mechanism of the sintered samples regarding the microstructure. The oxidation tests were performed at 500 °C by thermogravimetric analyses; long term exposures and cyclic oxidations.

2. Experimental procedures

Two kinds of commercial MoSi₂ powders, one of average grain sizes less than 2 µm and the other less than 45 µm (purity > 99%) and also a mixture of pure Si and Mo powders (<44 µm, purity > 99.9%) were used as starting materials.

Samples were synthesised by arc melting (AM) and uniaxial hot pressing (HP), both under argon. The Mo/Si ratio was rigorously equal to 1/2 in the case of the elemental powder mixture (Mo and Si). Powders were blended in an agate mortar in order to obtain a homogeneous mixture. The nomenclature and compositions of samples are given in Table 1. For arc melting, a non-consumable tungsten electrode and a water-cooled copper crucible were used. Samples were re-melted four times in order to ensure homogeneity.

For uniaxial hot sintering, the powders were introduced into a graphite die, previously coated with boron nitride (BN) spray (see also ref. [14] for more details). BN serves as a diffusion barrier between graphite and metallic powders, and thus limits the formation of carbide. The conditions of hot pressing (i.e. pressure and temperature) versus time are reported in Fig. 1. The die was

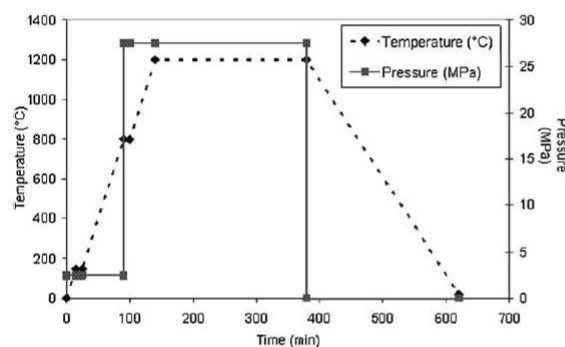


Fig. 1. Temperature and pressure sequences used to synthesise MoSi₂ by uniaxial hot pressing.

heated to 1300 °C for 4 h under a pressure of 27 MPa. After that the load was removed and the heating was stopped. The cooling to room temperature lasted around 4 h. In the case of the elemental powder mixture (Mo and Si), the process can be considered as reactive sintering since Mo and Si react together to form MoSi₂.

For the oxidation study, the faces of arc-melted samples were grinded in order to obtain parallelepiped-like shapes whereas coupons of 10 × 10 × 2 mm³ were cut from the sintered samples. The samples were polished up to 2400 grid using SiC paper, then cleaned ultrasonically in ethanol. The isothermal exposures were performed at 500 °C in air (1 atm) using both a thermo balance (SETARAM TG92 – dry air) for the short time exposure (100 h) and a muffle furnace (lab air containing relative humidity) for the longer ones (up to 2000 h). Samples were hung in the hot zone of the thermo balance furnace with a platinum wire. Dry air was introduced into the reaction chamber with a flow rate of 1.5 l/h. For the cyclic oxidation tests, the samples were placed in a tubular furnace in lab air at 500 °C for 1 h, then removed from the furnace and maintained out of the furnace for 10 min. Samples were regularly weighed during 2500 cycles.

Metallographic studies were performed using a FEG scanning electron microscope (Hitachi S-4800) and a SEM Philips XL30, both equipped with an energy dispersive X-Ray (EDX) spectroscopy system. Before observations, the cross sections were polished on wet SiC paper starting with grade 1200, then up to grade 4000 and finally on a tightly woven cloth with 1 µm diamond paste. The compositions of the oxidation products were characterised by Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) using a Cameca SX100 microprobe, operating at 15 kV and 10 nA. Zircon (ZrSiO₄) and pure Mo were used as standards for the quantitative analyses. The analyses conditions are given in Table 2.

A Philips X'Pert Pro diffractometer with a θ – θ Bragg Brentano geometry and monochromatic Cu K_{α1} radiation (1.5418 Å) was employed to identify the main phases in the samples and in the oxidation products. The crystal structure of each compound was identified by matching the characteristic XRD peaks against JCPDS data.

Table 1

Initial powder mixtures used to prepare the MoSi₂ arc-melted (AM) samples and the MoSi₂ hot pressed (HP) samples studied in this work.

Samples	Initial powder
A	MoSi ₂ pre-alloyed powder (grain size <2 µm)
B	MoSi ₂ pre-alloyed powder (grain size <45 µm)
C	A mixture of Mo and Si powders in the ratio 1:2 (grain size <45 µm)

Table 2

Conditions for quantitative WDS analyses.

Element	Ray	Crystal	Count time on the peak	Count time on the background	Background measurement	BG Slope
O	K _{α1}	PC1	20	10	–2000 +2000	–
Si	K _{α1}	TAP	20	10	+500	1.2
Mo	L _{α1}	LPET	20	10	+500	1.1

3. Results

3.1. MoSi₂ samples microstructure

The microstructures of the samples obtained by arc melting (a) and by uniaxial hot pressing (b–d) are presented in Fig. 2. The former presented a high porosity level and cracks attributed to the relaxation of the compressive stresses generated during cooling.

The hot pressed samples were well densified whatever the initial grain size to at least 95% of the theoretical density of MoSi₂ (6.24) and no porosity was observed during characterisation. The microstructure of the HP-A sintered samples using powder of 2 µm maximum grain size was nevertheless finer than that of the HP-B specimens prepared from the 44 µm grains size powder. The HP-C sample mixture of pure elements presented a grain size which was around 20 µm.

In each case, X-ray diffraction experiments showed the main phase was MoSi₂, but a low amount (<5 vol.%) of Mo₅Si₃ was also noticed. Its amount was higher in the HP-C sample for which it appeared in a eutectic-like microstructure with MoSi₂ (Fig. 2-d). The presence of such a microstructure indicated that the sample had locally melted during the sintering, signifying the very high enthalpy of formation of these silicides. Indeed, the enthalpy of formation of MoSi₂ from the pure elements is equal to 121.14 kJ mol⁻¹ at 1300 °C [HSC Chemistry 5.1 database]. The calorific capacity of MoSi₂ is equal to 0.42 J g⁻¹ K⁻¹, i.e. 63.88 J mol⁻¹ K⁻¹. Consequently the formation of 1 mol of MoSi₂ is capable of producing an increase of temperature as high as 1900 K to the sample.

SEM observations and EDX analyses also revealed the presence of SiO₂ particles in the sintered MoSi₂ samples. The oxide was well distributed, fine (<2 µm) for HP-A, bigger (up to 10 µm) for HP-B whereas the HP-C sample contained few particles of this phase.

3.2. Oxidation of arc-melted MoSi₂

After grinding, the arc-melted samples were exposed in lab air at 500 °C. Fig. 3 exhibits the morphological evolution of the AM-A

and AM-C specimens in these conditions. The AM-B specimen behaved similarly to the two presented samples. After 17 h, the pest phenomenon was already observed at an advanced stage. After 183 h, the samples were completely reduced into fine powder. XRD measurements [Fig. 4] evidenced the presence of MoO₃ and MoSi₂. Amorphous SiO₂ could also be present as indicated from the shape of the diffractogram of the residual powder for AM-A sample near $2\theta = 18\text{--}30^\circ$.

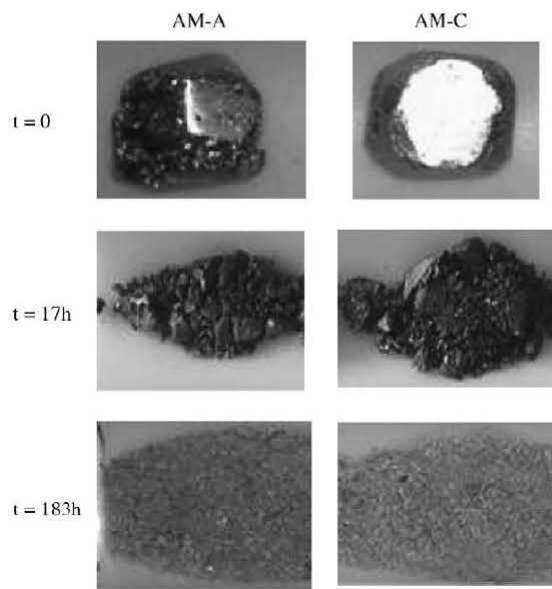


Fig. 3. Isothermal oxidation at 500 °C in air of AM-A and AM-C MoSi₂ samples.

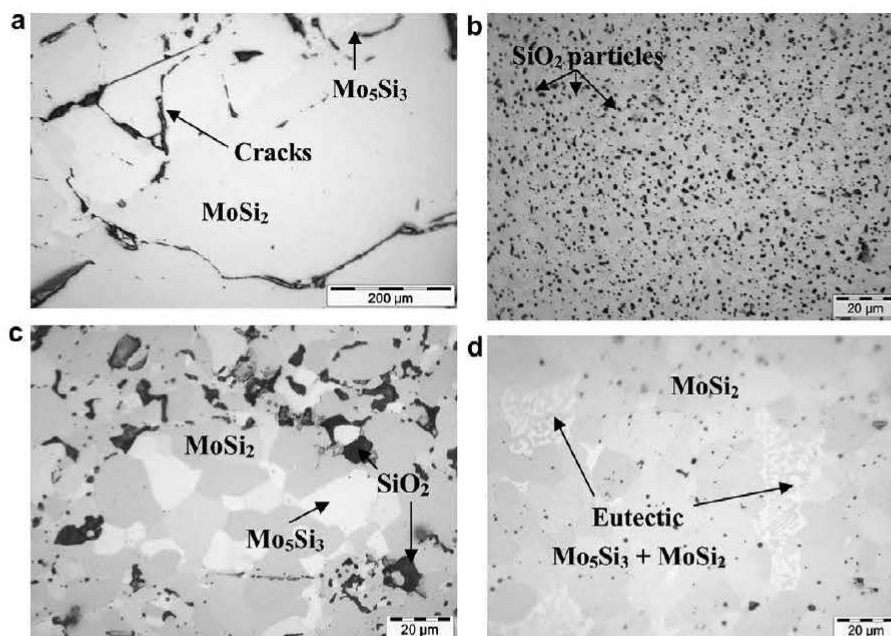


Fig. 2. Optical observations of (a) AM-A arc-melted sample and of hot pressed MoSi₂ samples (b) = HP-A; (c) = HP-B, (d) = HP-C.

3.3. Oxidation of uniaxial hot sintered MoSi₂

Short time oxidation (up to 100 h) of sintered MoSi₂ was followed by thermogravimetry at 500 °C in dry air. The recorded curves are given in Fig. 5.a. Although the used apparatus was accurate to around 1 µg, the collected data have to be considered carefully since the weight gains were very low: the highest did not exceed 0.12 mg/cm² after 100 h exposure time. For HP-A with the finest grain size and HP-C synthesised from the pure elements, the weight gain curves versus time were linear. The weight changes after 100 h of oxidation were 0.07 and 0.12 mg/cm² for HP-A and HP-C samples, respectively. The curve obtained for HP-B sample evolved quite differently; the mass of the sample increased up to 0.04 mg/cm² for the first 20 h, then a gradual weight increment was recorded until the end of the experiment. The final weight change after 100 h at 500 °C was only 0.068 mg/cm². After the experiment, surface observations showed the presence of few MoO₃ needles [Fig. 6] while the initial microstructure remained visible.

Longer exposures were carried out in a muffle furnace in lab air at 500 °C using HP-A, B and C samples. Each sample was removed from the furnace to be weighed for exposure time up to 2000 h. A strictly linear evolution of the weight gain was observed versus time (Fig. 5-b) whatever the type of sample. The oxidation rate was rather high; the linear oxidation constant (k_l) reached 2.8×10^{-2} , 1.8×10^{-2} and 1×10^{-2} mg cm⁻² h⁻¹ for HP-A, HP-B and HP-C samples, respectively. The final weight changes (after 2000 h) varied from 15 to 55 mg/cm² for the HP-C and HP-A samples, respectively, with the weight gain of the HP-B sample being intermediate. Although the oxidation rates were high, the fragmentation of the samples and consequently the pest phenomenon did not occur.

Cyclic oxidation was also performed during 2400 cycles for 1 h at 500 °C to induce thermomechanical stresses and to render the oxidation conditions more drastic. The results are displayed in Fig. 7. In the first cycles, the weight gains were low for HP-A and HP-B. After this 'incubation' period, the weight evolutions versus time were still linear, obviously similar for HP-A and HP-B and also lower than in the isothermal oxidation conditions ($k_l \approx 1.25 \times 10^{-2}$ mg cm⁻² h⁻¹). The weight of the HP-C sample evolved linearly from the beginning of the experiment and its oxidation rate was about one order of magnitude lower than that of HP-A and HP-B. For HP-A, the spalling of the oxide scale after 1400 cycles (the arrow in Fig. 7) did not modify at all the oxidation rate, proving no contribution of the oxide scale to the protection of the MoSi₂ compound at 500 °C in lab air. Once again, despite the severe conditions used, none of the samples exhibited fragmentations after the oxidation test.

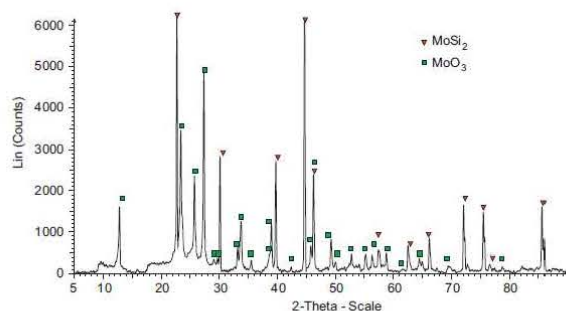


Fig. 4. X-rays diffraction pattern of the residual powder resulting of the dramatic oxidation of the AM-A sample.

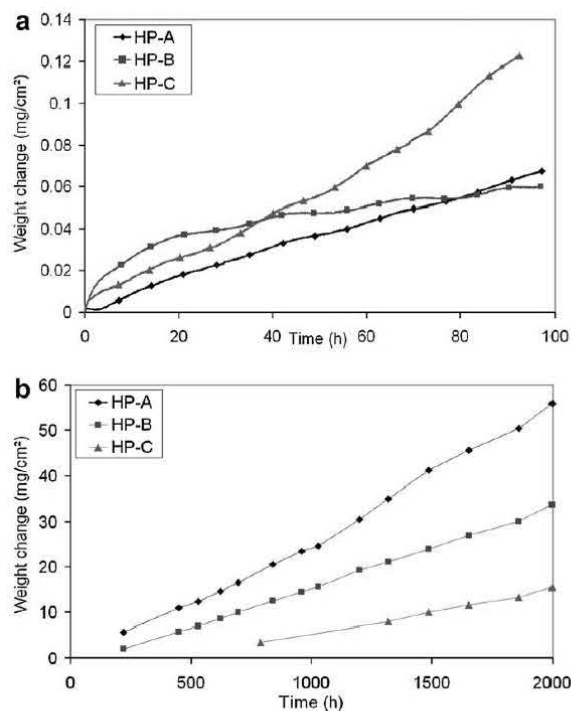


Fig. 5. Thermogravimetric measurements of the HP samples at 500 °C (a) short term oxidation (in dry air); (b) long term oxidation (in lab air).

3.4. Observation of the corrosion products

Because the oxide scales were very thin after short time exposures, the characterisation of the oxide layers obtained after 2000 h were solely presented hereafter. After the experiments, the samples were covered with a light green and thick oxide layer. Fig. 8 displays the outer surface observed for all samples. Some MoO₃ needles were distributed over a porous layer, which could not be identified by X-ray diffraction. EDX measurement indicated the layer is composed of both molybdenum and silicon oxides.

The cross sections of HP-A, B and C samples are presented in Fig. 9. The MoSi₂/oxide interface remained flat and parallel to the initial surface even at the top of the Mo₅Si₃ phase, showing both MoSi₂ and Mo₅Si₃ phases were oxidised at the same rate. After

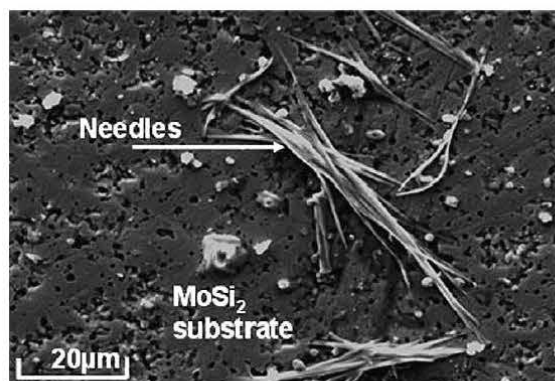


Fig. 6. SEM observations (SE) showing needles formed at the surface of HP-A after 100 h isothermal oxidation in dry air at 500 °C.

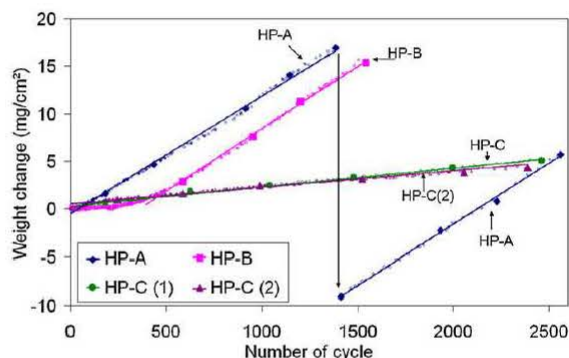


Fig. 7. Cyclic oxidation tests (cycle: 1 h at 500 °C, 10' at 20 °C) for HP samples. The arrow corresponds to the peeling of the oxide layer of the HP-A sample.

2000 h of exposure, the oxide layers were thick (up to 0.6 mm for HP-A) and a lot of cracks were observed in the oxide layers.

The thickness of the oxide scale was $603 \pm 15 \mu\text{m}$ for HP-A, $442 \pm 15 \mu\text{m}$ for HP-B and $207 \pm 15 \mu\text{m}$ for HP-C. The thickness of MoSi_2 consumed during the oxidation of these three samples to form the measured thicknesses of oxide scale was equal to $151 \pm 15 \mu\text{m}$ for HP-A, $100 \pm 15 \mu\text{m}$ for HP-B and $52 \pm 15 \mu\text{m}$ for HP-C. In agreement with the consumed MoSi_2 fraction, the HP-A sample developed the thicker oxide layer. Numerous small pores and microcracks were observed in the oxide layer in the vicinity of SiO_2 particles for the HP-A (Fig. 9.A.3) and HP-B (Fig. 9.B.2) samples. HP-C developed a thinner oxide layer and cracks parallel to the substrate.

Backscattered images (Fig. 10) evidenced the chemical contrast in the oxide layers. The oxide layers are reflections of the initial microstructures. The oxidation of Mo_5Si_3 led to clearer areas and SiO_2 defects to darker ones than the oxidation product of MoSi_2 . Thin Mo-rich lines (in white) constituted of MoO_3 were also observed in the oxide scale whereas darker ones, Mo-depleted, were localised near fine cracks or in the outer part of the scale. Quantitative chemical analyses were performed by microprobe on each phase of the layer using the HP-B sample for which large areas of homogeneous oxides were present. The results are displayed in Table 3. The oxidation of MoSi_2 and Mo_5Si_3 led to the formation of oxides with the respective compositions: $\text{MoO}_3-2\text{SiO}_2$ and $5\text{MoO}_3-3\text{SiO}_2$ (Fig. 10). In each case, the initial Mo/Si ratio characteristic of the stoichiometry of the intermetallic compound was conserved. In the outer part or near the cracks, the dark areas corresponded to the $\text{MoO}_3-4\text{SiO}_2$ composition showing that half of MoO_3 has left the $\text{MoO}_3-2\text{SiO}_2$ oxide. Notably, the Mo-composition changed promptly between the $\text{MoO}_3-2\text{SiO}_2$ oxide and the $\text{MoO}_3-4\text{SiO}_2$ as if a phase transition could exist between the two oxides.

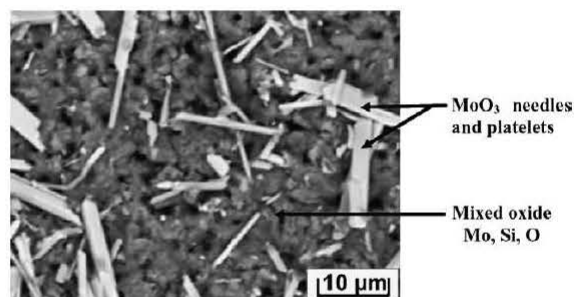


Fig. 8. Electronic image (BSE) of the top of the oxide layer formed on HP samples after 2000 h of isothermal oxidation at 500 °C in lab air.

4. Discussion

4.1. Sample preparations

The MoSi_2 samples prepared by arc melting in the present study were extensively cracked after their synthesis. The cracks resulted from the high cooling rate of the samples in contact with the water-cooled copper mould. Strong thermal gradients formed during cooling and induced a high stress level to the brittle MoSi_2 sample. The ductile-to-brittle transition temperature for MoSi_2 is given between 1300 and 1400 °C [15]. Consequently the samples were not able to accommodate the thermal stresses without forming cracks. In comparison, the sintered samples did not present such defects. As a consequence, it seems straight forward that MoSi_2 should not be prepared by melting and that a high cooling rate has to be avoided.

The main phase of the sintered samples was MoSi_2 which was associated with various amounts of Mo_5Si_3 and SiO_2 . The formation of Mo_5Si_3 is very difficult to avoid because MoSi_2 is a line compound ($1.91 < \text{Si}/\text{Mo} < 1.98$) [16] and silicon can be oxidised selectively during syntheses. Obviously the occurrence of SiO_2 in the microstructures did not result from the selective oxidation of silicon during the preparation process since the three kinds of hot pressed samples were prepared in the same conditions. Thus, silica particles observed in HP-A and HP-B should have already been present in the raw powders.

4.2. Pest phenomenon

Regarding all results obtained during oxidation tests, it appears clearly that the pest phenomenon of MoSi_2 is not an intrinsic property of the compound. This interpretation is now supported by very long and drastic oxidation tests in the case of three kinds of fully dense (>95%) sintered samples. None of them (more than 15 samples) presented the fragmentation phenomenon at 500 °C despite the severity of the applied oxidation tests. Rather, the initiation of the pest has to be correlated with the high level of compressive stresses induced during the preparation of MoSi_2 . Zhang et al. [11] demonstrated the progression of cracks at the microscopic scale by in situ observations leading to the fragmentation of the samples. Initial macroscopic cracks were the origin of numerous smaller ones which developed under oxidative conditions. The effect of the state of stress on the pest phenomenon was also observed in our recent study [17] on Nb/ Nb_5Si_3 composites. In this case the pest phenomenon of niobium silicides was induced by compressive stresses which resulted from the oxygen penetration in the niobium solid solution during oxidation. This enhanced the volume of the niobium solid solution and compressed nearby niobium silicides, which cracked and fragmented.

4.3. Oxidation kinetics and its relation with microstructures

All the experiments demonstrated the linear evolution of weight gain with time. In some cases (HP-A and HP-B), a short incubation period associated with low weight gain was observed. A parabolic type weight gain was observed for HP-B sample during this incubation period and its occurrence is difficult to explain regarding the poor efficiency of the oxide formed. After this period, the oxidation rate increased and remained constant throughout the experiment. The rate of linear oxidation is thus independent of the amount of gas or metal previously consumed in the reaction. In this case, a surface or phase boundary process or reaction may be rate determining [18,19]. This may involve, for example, a steady state reaction limited by the supply (adsorption) at the surface, a reaction governed by a steady state formation of oxide at the metal/oxide interface, or diffusion through a protective layer with constant thickness [18]. In all cases, it can be deduced that the transport of dioxygen from the atmosphere to the surface of the

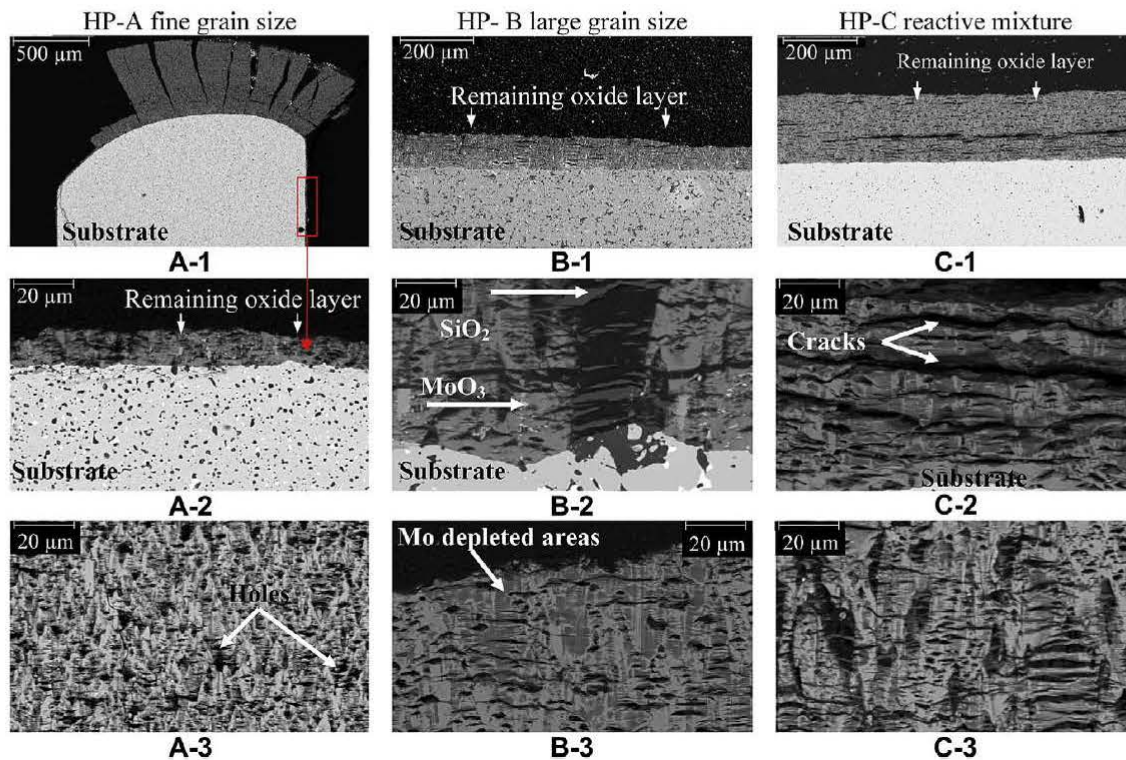


Fig. 9. Cross sections observations of oxidised HP samples for 2000 h at 500 °C, line 1: global views, line 2: focus on oxide/MoSi₂ interfaces, line 3: details in the oxide scales.

sample is not a limiting step to oxidation. Hence, the oxide scales are not efficient to protect the MoSi₂ samples at 500 °C as well as their thickness and density. This is in opposite with the conclusions of Hansson et al. [4], which attributed a protective role to the oxide scale at this temperature because the higher the oxidation rate, the more the oxide scales were open. In the present case, the diffusion of oxygen in solid state through the oxide scale is not a consideration. The peeling of the oxide layer after the cyclic oxidation of the HP-A sample (Fig. 7) confirmed this dominant mechanism. Indeed, the oxidation rate remained unchanged after the full breakdown of the oxide scale.

As a consequence of the linear oxidation, the oxidation rate is directly linked to the surface reactivity and consequently to the microstructure of the samples. The lowest oxidation rate was recorded for the sintered HP-C sample from the reactive mixture of the pure elements containing the lowest amount of SiO₂ particles and grain boundaries. The higher the amount of SiO₂ particles and the lower the grain size, the higher the oxidation rate. The microstructure of the HP-A sample (high amounts of small particles of SiO₂ are associated with small grains) was particularly detrimental to its oxidation resistance. The thicknesses of the oxide layer after the oxidation test are in good agreement with the weight gain

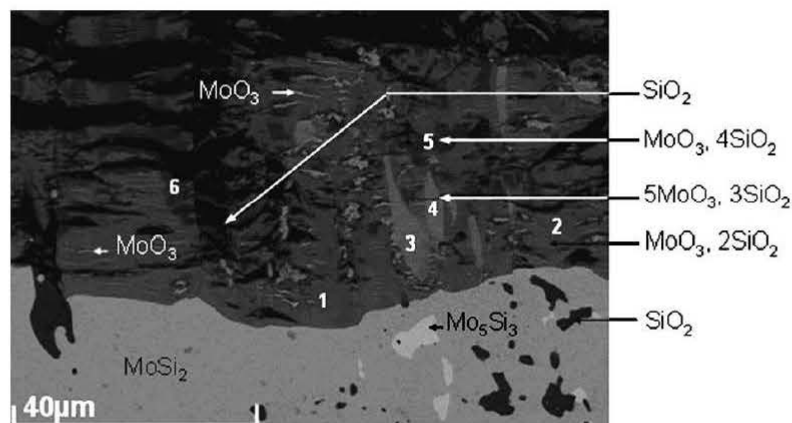


Fig. 10. Electronic image (BSE) of the cross section of HP-B oxidised 2000 h at 500 °C (the points correspond to the location of the EPMA data given in Table 3).

Table 3

Results (in at%) for WDS analyses of the oxide layer components (points related to Fig. 10).

Point	Mo	Si	O	Comments
1	10.02	19.91	70.07	MoO ₃ , 2SiO ₂
2	9.99	19.94	70.07	
3	17.24	11.53	71.23	5MoO ₃ , 3SiO ₂
4	16.78	11.01	72.21	
5	6.22	24.45	69.33	MoO ₃ , 4SiO ₂
6	6.47	24.57	68.96	

measurements after the oxidation test and with the consumed thicknesses. The oxide scale thickness was in each case around four times the consumed thickness.

4.4. The presence of Mo₅Si₃

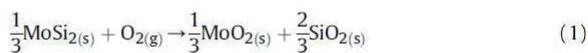
Large domains of Mo₅Si₃ in HP-B and HP-C samples do not seem to be detrimental to the oxidation rate at this temperature. The MoSi₂/oxide interface remained parallel to the initial surface during oxidation showing that the Mo₅Si₃ and MoSi₂ were consumed at the same rate. Oxidation tests performed in our laboratory with sintered Mo₅Si₃ prepared according to the same procedure as HP-C MoSi₂ showed that this molybdenum silicide, well-known also for its susceptibility to the pest, is not affected by the pest phenomenon after 3000 cycles of 1 h of oxidation at 500 °C. The cyclic oxidation rate, determined with the setup used for this study, was nevertheless around 20 times higher than that of HP-C showing that the oxidation rate of Mo₅Si₃ should be higher than that of MoSi₂.

4.5. Oxidation atmospheres

The strong effect of the water vapour on the oxidation mechanism was previously highlighted by Hansson *et al.* [4] and has to be taken into account. The volatilisation of molybdenum oxide through the formation of MoO₂(OH)₂ occurred at 500 °C and could lead in lower weight gains. In our study, three types of tests were carried out to assess the oxidation rate and mechanism in three different atmospheres. Thermogravimetric tests were done in dry air, isothermal exposures were done in a muffle furnace in lab air and cyclic oxidations were performed in an open tubular furnace in lab air. We initially believed that the systematic lower oxidation rates measured in the cyclic oxidation tests were due to the formation of volatile MoO₂(OH)₂. However the consumed thicknesses, observed after the cyclic oxidation, were also lower and well in agreement with the recorded weight gains. As a consequence, the presence of water might modify the surface or phase boundary reaction rate.

4.6. Compositions of the oxide layer

Before this study, the nature of the oxides formed on top of MoSi₂ at 500 °C was not well defined and thermodynamic considerations by Liu *et al.* [20] and HSC software calculations indicated that the MoO₂ oxide could eventually form if P_{O₂} is reduced at the oxide/MoSi₂ interface during oxidation according to equation (1).



$$\Delta G_{(500^\circ\text{C})} = -622.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Careful WDS analyses allowed the determination of the composition of all parts of the oxide scale, which demonstrated only the formation of MoO₃ and SiO₂ according to Eq.(2). As a result, the main oxidation products observed are MoO₃–2SiO₂. Based on TEM observations Hansson *et al.* [4] proposed that this oxide layer

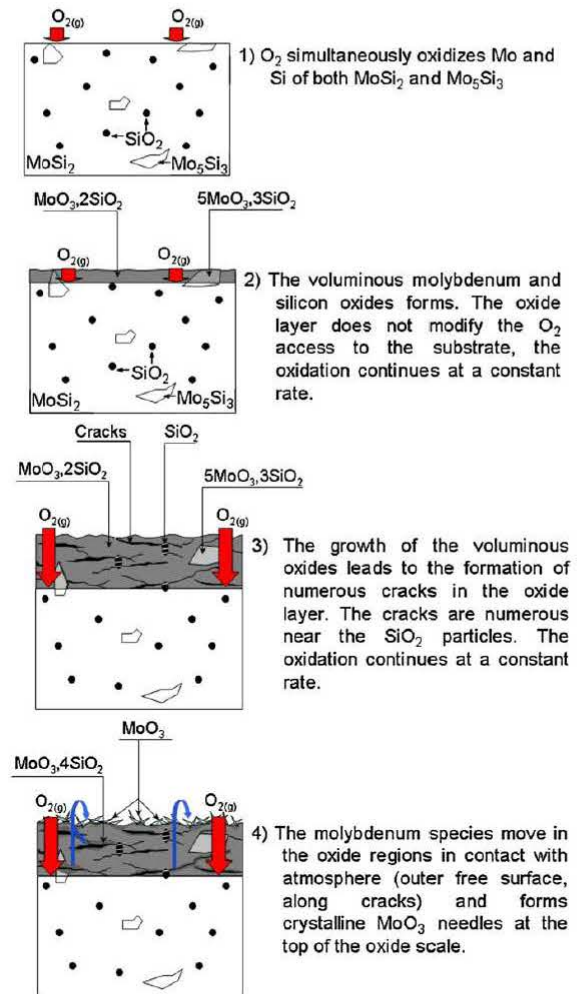
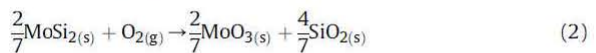


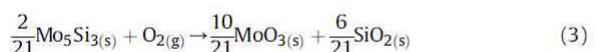
Fig. 11. A model for the accelerated oxidation of HP MoSi₂ samples at 500 °C.

consists of nanometer-sized MoO₃ particles embedded in amorphous SiO₂. At this temperature, the silicon self-diffusion coefficient in the MoSi₂ lattice is too low and the phase transformation of MoSi₂ into Mo₅Si₃ requires a too high activation energy to allow the selective oxidation [5]. The results confirmed those of Zhang [11] who determined by surface analyses (XPS) that Mo^{+VI} and Si^{+IV} were present in the oxide layer.



$$\Delta G_{(500^\circ\text{C})} = -562.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

The same oxidation products are formed during the oxidation of Mo₅Si₃ according to Eq.(3) and the 5MoO₃–3SiO₂ composition was obtained for its oxides.



$$\Delta G_{(500^\circ\text{C})} = -450.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

In the outer part of the oxide layer or near the cracks, the composition of the oxide evolved into $\text{MoO}_3\text{--}4\text{SiO}_2$ according to Eq.(4). The Mo-composition changed promptly between the $\text{MoO}_3\text{--}2\text{SiO}_2$ oxide and the $\text{MoO}_3\text{--}4\text{SiO}_2$ as if a phase transition exists between the two compounds.



This evolution leads to the formation of MoO_3 crystalline needles on top of the oxide scale or possibly to the formation of volatile molybdenum hydroxides if the water partial pressure is high enough [4]. Regions of the oxide scale formed solely by pure SiO_2 were not obtained in our test conditions at 500 °C.

4.7. Oxidation mechanism of sintered MoSi_2

A model for the oxidation mechanism of MoSi_2 in air at room relative humidity can be proposed (Fig. 11). As at 500 °C the temperature is not high enough to initiate diffusion in solid state and phase transition, the simultaneous oxidation of Mo and Si from MoSi_2 occurs when in contact with O_2 . The oxidation products, a fine mixture of MoO_3 and SiO_2 , are not protective and do not limit the access of dioxygen to the substrate. As a consequence the oxidation rate is constant with time and independent of the amount of gas or metal previously consumed in the reaction. The surface or phase boundary reactions (adsorption, charge transfer,...) limit the oxidation kinetics. The microstructure of the sintered samples affects the oxidation rate but not the oxidation mechanism. The growth of voluminous oxides leads to the formation of numerous cracks in the oxide layer. The cracks are located near the SiO_2 particles if some are initially present in the substrate. The presence of water in the atmosphere allows the movement of molybdenum species in the oxide part in contact with atmosphere (outer free surface, on both sides of cracks), may be through the formation of the $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ volatile hydroxide. The consequence of this movement is the formation of crystallised needles (Fig. 6) of MoO_3 on top of the oxide scale. If the schematic oxidation mechanism proposed here is globally in agreement with that proposed by Hansson et al. [4] for O_2 environment at 500 °C, the determining reaction is not controlled by the more or less capability of oxygen to diffuse through the oxide layer as mentioned by these authors. The oxide scale porosity does not contribute to faster diffusion of O_2 . The oxidation rate is rather governed by surface or phase boundary reactions occurring at the metal–oxide interface. The Mo-loss does not lead to the formation of a SiO_2 layer but to the $\text{MoO}_3\text{--}4\text{SiO}_2$ mixture.

5. Conclusions

None of the hot uniaxial sintered MoSi_2 samples prepared for this study developed the pest phenomenon at 500 °C whereas arc-melted samples fragmented after few hours in the same conditions. The result was exclusively attributed to the aforementioned

conditions of preparations leading to fully densified samples; it did not depend on the nature of the raw materials (grain size, pure elements or pre-alloyed MoSi_2).

The oxidation rate of sintered MoSi_2 was high at 500 °C because of the simultaneous oxidation of molybdenum and silicon at this temperature. The microstructure of the sintered samples affected the oxidation rate but not the oxidation mechanism. The oxide layer was totally inefficient to protect MoSi_2 from oxidation. The corrosion products consisted of stoichiometric MoO_3 and SiO_2 mixture. A reflection of the sample microstructure appeared distinctly in the oxide scale. $[\text{MoO}_3, 2\text{SiO}_2]$, $[\text{5MoO}_3, 3\text{SiO}_2]$ and $[\text{MoO}_3, 4\text{SiO}_2]$ were identified in the oxide layers. The constant oxidation rate with time demonstrated that the oxidation is governed by surface or phase boundary reactions. Therefore the interfacial reactivity increased when increasing the number of both grain boundaries and oxide particles in the sample.

Large domains of Mo_5Si_3 formed during sintering of Mo and Si powders in the HP-C sample were not detrimental to the oxidation rate of MoSi_2 and consequently there was no influence of the composition on the pest occurrence.

Acknowledgments

This research was sponsored by the National Agency for Research (ANR) who supports the MITECT project. The authors would like also to thank the common service of microscopy and microanalyses (SCMEM) of the Faculty of Sciences and Techniques of Nancy (France) for its help for microscopic observations.

References

- [1] Sharif AA, Misra A, Petrovic JJ, Mitchell TE. *Scripta Materialia* 2001;44(6):879–84.
- [2] Fitzer VE. *Proceedings of the 2nd Plansee Seminar* 1955; pp. 56–79.
- [3] Yanagihara K, Maruyama T, Nagata K. *Intermetallics* 1996;4:S133–9.
- [4] Hansson K, Halvarsson M, Tang JE, Pompe R, Sundberg M, Svensson JE. *Journal of the European Ceramic Society* 2004;24(13):3559–73.
- [5] Liu Y, Shao G, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics* 2001;9(2):125–36.
- [6] Berzts DA, Cerchiara RR, Gukbransen EA, Petit PS, Meier GH. *Materials Science and Engineering* 1992;A155:165–81.
- [7] Chou TC, Nieh TG. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1992;26:1637–42.
- [8] Wirkus CD, Wilder DR. *Journal of the American Ceramic Society* 1966;49(4):173–7.
- [9] Fitzer E. *Ceramic Transactions* 1989;10:19–49.
- [10] Mc Kamey CG, Tortorelli PF, DeVan JH, Carmichael CA. *Journal of Materials Research* 1992;7(10):2747–55.
- [11] Zhang F, Zhang L, Shan A, Wu J. *Intermetallics* 2006;14:406–11.
- [12] Westbrook JH, Wood DL. *Journal of Nuclear Materials* 1964;12(2):208–15.
- [13] Meschter PJ. *Metallurgical Transactions* 1992;A23:1763–72.
- [14] Diliberto S, Kessler O, Rapin C, Steinmetz P, Berthod P. *Journal of Materials Science* 2002;37(15):3277–84.
- [15] Aikin RM. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1992;26:1025–30.
- [16] Tortorici PC, Dayananda MA. *Scripta Materialia* 1998;38(12):1863–9.
- [17] Knittel S, Mathieu S, Vilasi M. *Advanced Materials Research* 2010, in press.
- [18] Kofstad P. *High temperature corrosion*. Elsevier Applied Science; 1988.
- [19] Young D. *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Elsevier Corrosion Series; 2008.
- [20] Liu Y, Shao G, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics* 2000;8:953–62.

2. The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400 °C

Intermetallics 19 (2011) 1207–1215



Contents lists available at ScienceDirect

Intermetallics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/intermet

The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400 °C

S. Knittel, S. Mathieu*, M. Vilasi

Institut Jean Lamour – UMR7198, Faculté des Sciences et Techniques, Boulevard des Aiguillettes, BP70239, 54506 Vandœuvre lès Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 October 2010

Received in revised form

25 March 2011

Accepted 28 March 2011

Available online 6 May 2011

Keywords:

A. molybdenum silicides

B. oxidation

B. phase transformation

B. thermodynamic and thermochemical properties

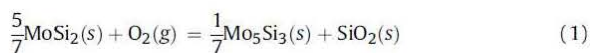
ABSTRACT

MoSi₂ samples were prepared by hot uniaxial pressing from a 2 μm grain-size powder of commercially available MoSi₂. The oxidation behaviour of MoSi₂ was systematically studied from 400 °C to 1400 °C, which includes the pest-oxidation temperature range. It was observed that the rate and mechanism for oxidation of MoSi₂ change significantly with increasing temperature. Five temperature regimes have to be considered regarding both kinetic results and cross-sections: i) 400 < T < 550 °C; ii) 550 ≤ T < 750 °C; iii) 750 ≤ T < 1000 °C; iv) 1000 ≤ T < 1400 °C; v) T ≥ 1400 °C. In the first range, pesting did not occur in samples that were free of cracks and residual stresses and the oxidation kinetics were governed by surface or phase boundary reactions. Above 550 °C, there was a change in the physical properties of the oxidation products due to the evaporation of MoO₃. The formation of Mo₅Si₃ was observed above 800 °C showing that the thermodynamic previsions were satisfied above this temperature. At higher temperatures (>1000 °C), the oxide scale became very protective and transport in the silica scale (amorphous and β cristobalite) governed the oxidation kinetics. The Mo₅Si₃ phase did not appear anymore at 1400 °C, indicating that another oxidation mechanism has to be proposed.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Molybdenum disilicide (MoSi₂) is a promising compound for high-temperature applications, because of its high melting point (above 2000 °C), good strength up to 1200–1300 °C [1] and, due to the formation of a thin protective silica layer, its remarkable high-temperature (up to 1700 °C) degradation resistance in oxidative environments [2]. Several studies report results on the oxidation behaviour of MoSi₂, most of them carried at 500 °C [3–12] where the compound is subjected to the pest phenomenon, but only a few consider its oxidation behaviour at higher temperatures [2,7,13–15]. Thermodynamic data [15,16] shows that oxidation of MoSi₂ is spontaneous from room up to high temperatures and occurs according to the reaction:



The oxidation behaviour of MoSi₂ is temperature dependant and Bertziss *et al.* [7] defined five different temperature regimes for which the oxidation mechanism varies: i) T < 300 °C; ii) 300 °C ≤ T ≤ 550 °C; iii) 550 °C ≤ T ≤ 1000 °C; iv) 1000 °C ≤ T ≤ 1400 °C; v) T > 1400 °C. Assuming oxidation behaviour of MoSi₂ in the fifth regime is not microstructure dependant, the

present study focused on the regimes ii) to iv) and this section will be structured accordingly.

1.1. 300 °C ≤ T ≤ 550 °C

Although MoSi₂ exhibits a high oxidation resistance at high temperatures, its use remains limited because of its unusual oxidation behaviour [8] in this low temperature range. Like many other compounds [9], MoSi₂ suffers from the pest phenomenon in oxidising atmosphere resulting in rapid fragmentation of the samples. However it was demonstrated that this behaviour was not intrinsic to MoSi₂ and can be avoided if MoSi₂ samples are prepared without defects such as cracks and porosities [10]. Well-densified samples with density >95% were not subjected to the pest phenomenon but presented an unexpected high oxidation rate in this range of temperatures, which strongly depends on the composition of the oxidising atmosphere [11] and on the microstructure [10]. Liu *et al.* [12] suggested that this high oxidation rate is a result of low Si self-diffusion coefficient in MoSi₂ at moderate temperatures, which inhibits the formation of a protective silica layer and leads to co-oxidation of molybdenum and silicon. This suggestion was recently confirmed by Knittel *et al.* [10] whose results show that at 500 °C the oxidation rate of MoSi₂ is governed by surface or phase boundary reactions, i.e. by the rate of the interfacial reaction of O₂ with MoSi₂, and that the oxidation products do not impose any limit to the oxidation rate. Thus, the oxidation of MoSi₂ leads to the

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 46 70; fax: +33 3 83 68 46 11.
E-mail address: stephane.mathieu@lcm.uhp-nancy.fr (S. Mathieu).

simultaneous formation of MoO_3 and SiO_2 solid oxides, contradicting the thermodynamic predictions [16].

1.2. $600\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$

The rate and mechanism of oxidation of MoSi_2 between $600\text{ }^\circ\text{C}$ and $1000\text{ }^\circ\text{C}$ are not clearly established yet. The pest phenomenon is not observed, but the oxidation rate of MoSi_2 is still high compared to its behaviour at higher temperatures ($T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$) [7]. In this temperature range, vaporisation of MoO_3 has to be taken into account because it becomes important from $550\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. The decrease of MoO_3 concentration in the oxidation products enables the formation of a protective Si-rich oxide layer on the surface of MoSi_2 samples. However, according to Meschter *et al.* [5], the oxidation protection offered by this layer, which contains Mo-rich oxide inclusions, is limited.

1.3. $1000\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1400\text{ }^\circ\text{C}$

Above $1000\text{ }^\circ\text{C}$, MoSi_2 is highly oxidation resistant because of the formation of a protective silica layer on its surface. This layer results from the selective oxidation of silicon from the substrate, in agreement with the thermodynamic predictions (Eq.(1)) [15].

Melsheimer *et al.* [15] affirm that the silica scale is crystalline with a tridymite structure from $1000\text{ }^\circ\text{C}$ to $1200\text{ }^\circ\text{C}$ and with a cristobalite structure from $1300\text{ }^\circ\text{C}$ to $1400\text{ }^\circ\text{C}$, while Ramberg *et al.* [18] claim that it has a cristobalite structure up to $1500\text{ }^\circ\text{C}$. According to Bertziss *et al.* [7], the silica scale is amorphous up to $1700\text{ }^\circ\text{C}$. The variety of structural types of silica and the influence of experimental factors such as cooling rate and impurity level on the transformation temperatures can be a major drawback to the identification of the crystal structure of the silica formed on the surface of MoSi_2 samples. Moreover, the phase transformations are relatively sluggish so that the structures stable at high temperatures, cristobalite and tridymite, can exist metastably below their transition temperatures [19]. The oxidation protection of the silica layer is claimed to be effective up to $1700\text{ }^\circ\text{C}$ in dry air [2]. Above this temperature, SiO_2 evolves to the volatile compound SiO [20]. The results reported by Wirkus and Wilder [14] and supported by those of Fitzer [8] show that the limiting step of the mechanism of oxidation is oxygen diffusion through the silica layer [15,21].

1.4. Objectives

It is difficult to correlate the different data reported in the literature discussed above because the starting materials were different for low and high-temperature investigations. Notably, they were not fully characterised in terms of porosity, cracks and residual stresses, which were the main factors influencing the occurrence of the pest phenomenon at low temperatures. In the present study, the oxidation behaviour of MoSi_2 samples, presenting a well-controlled microstructure containing neither defects such as cracks or porosities nor initial stresses, was systematically investigated over a wide range of temperatures ($400\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$) covering the three aforementioned regimes. Thermogravimetric measurements, XRD and post-mortem cross-section characterisations (SEM and EPMA) were carried out in order to establish the kinetics and mechanisms for oxidation versus the exposure temperatures.

2. Experimental methods

Commercial MoSi_2 powder (purity 99.9%) of average grain sizes less than $2\text{ }\mu\text{m}$ was used as starting materials. Samples were synthesised by uniaxial hot pressing under argon (see also Ref. [10] for

more details). Samples were fully densified and free of defects such as cracks, porosity and residual strain.

Using a diamond saw, each sample was cut into coupons of $10 \times 10\text{ mm}^2$ and 2 mm in thickness, which were polished up to 2400 grid and cleaned ultrasonically in ethanol before each oxidation experiment.

For the short time exposure (24 h and 100 h), the isothermal oxidation experiments were performed in dry air (1 atm) using a SETARAM TG92 thermobalance or with a SETARAM TAG 1750 symmetrical thermobalance of $3\text{ }\mu\text{g}$ and $1\text{ }\mu\text{g}$ accuracies respectively, and in room air (containing relative humidity) using a muffle furnace for the longer ones (up to 2000 h). Samples were hung in the hot zone of the thermobalance furnace with a platinum wire. Dry air was introduced into the reaction chamber with a flow rate of 1.5 L/h . Samples were heated at 10 K/min up to the test temperature and cooled down to room temperature at 5 K/min in order to limit thermal stresses. All the results given hereafter were corrected by the mass change of the hanging system when required, i.e. when the TG92 was used. The curves presented here show only the mass gain since the isothermal balance was reached; i.e. since the change in the buoyancy was no more a factor influencing the weight measurement. Oxidation tests at $1400\text{ }^\circ\text{C}$ were performed up to 4 times in order to confirm the results.

A Philips X'Pert Pro diffractometer with a $0\text{--}0$ Bragg Brentano geometry and monochromatic $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation ($1.5418\text{ \AA}$) was employed to identify the main phases in samples and in oxidation products. Each compound was identified by matching the diffractogram peaks against JCPDS data. Some XRD measurements were performed using a low incidence angle in order to have a better assessment of corrosion products.

For microstructural observation, cross-sections of the samples were grinded on wet SiC paper, starting with 1200# up to 4000#, and polished with $1\text{ }\mu\text{m}$ diamond paste. Micrographs were obtained using a FEG scanning electron microscope (Hitachi S-4800) equipped with an energy dispersive X-Ray (EDX) spectroscopy system using the back-scattered electron (BSE) mode. The chemical compositions of the oxidation products were measured by wavelength dispersive spectrometry (WDS) using a Cameca SX100 microprobe, operating at 15 kV and 10 nA . Zircon (ZrSiO_4) and pure Mo were used as standards for the quantitative analyses. Under this voltage, the spatial resolution is about $1\text{--}1.5\text{ }\mu\text{m}$. Thus, the EPMA punctual analyses were performed for phases of sizes above $5\text{ }\mu\text{m}$ in diameter.

3. Results

3.1. Starting material microstructure

A representative microstructure of the MoSi_2 samples obtained by uniaxial hot pressing is given in Fig. 1. The main constitutive phase was MoSi_2 associated with small grains of well-dispersed Mo_5Si_3 and SiO_2 . The average surface fraction of each phase was estimated from SEM observations: $7.5\text{ vol\%}$ of SiO_2 and $3\text{ vol\%}$ of Mo_5Si_3 . It needs to be pointed out that neither cracks nor open porosities were present in the material. The samples are well-densified, showing at least 95% of the theoretical density of MoSi_2 (6.24 g cm^{-3}).

3.2. Thermogravimetric measurements

Thermogravimetric measurements were performed for 24 h and 100 h in dry air (Fig. 2a–d).

3.2.1. 400, 450 and $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig.2a)

The mass gain evolutions were clearly linear versus exposure time except at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for which a parabolic-like behaviour was

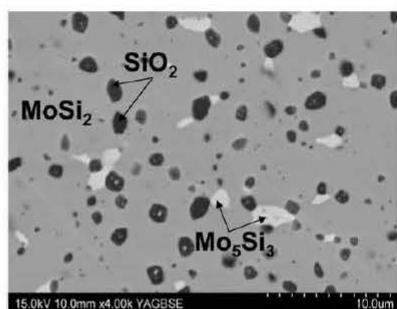


Fig. 1. SEM micrograph (BSE) of the starting material: MoSi₂ synthesised by uniaxial hot pressing.

recorded. All final mass changes were very low (between 20 and 60 $\mu\text{g cm}^{-2}$) after 24 h of exposure and then decreased with increasing oxidation temperature.

3.2.2. From 550 up to 700 °C (Fig. 2b)

At 550 °C the mass of MoSi₂ remained almost constant during the 24 h of exposure. Beyond 550 °C and up to 700 °C, samples presented a systematic mass loss. 550 °C is the temperature corresponding to the beginning of volatilisation of MoO₃. A continuous mass loss was observed with increasing exposure time, being more pronounced in

the early stages and decreasing for longer exposure times. It became really significant at 700 °C with about 1 mg cm^{-2} loss after 24 h.

3.2.3. From 800 up to 1000 °C (Fig. 2c)

Similarly to the oxidation behaviour at 550 °C, mass variations for MoSi₂ exposed at 800, 900 and 1000 °C were very low. Very low mass losses were observed at 800 and 900 °C during the earlier stages of exposure whereas the curve recorded at 1000 °C exhibited a parabolic-like shape throughout the exposure time. The associated parabolic constant (k_p) was determined to be $2.05 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.

3.2.4. From 1100 to 1400 °C (Fig. 2d)

Because MoSi₂ is known to be very oxidation resistant at high temperatures, the thermogravimetric measurements were carried out for 100 h. Moreover a symmetrical balance was used to improve the accuracy of the collected data. The mass changes below 1200 °C were relatively low. At 1100 °C the mass change remained slightly negative throughout the duration of the test. The final mass gains were -0.002 and 0.085 mg cm^{-2} at 1100 and 1200 °C, respectively. At 1300 and 1400 °C mass variations were more pronounced and gained 0.337 and 0.828 mg cm^{-2} , respectively, after 100 h of exposure.

All the thermograms show mass losses at the beginning of the exposure period and subsequently evolved according to a parabolic law $(\frac{\Delta m}{S})^2 = k_p t$ as confirmed in Fig. 3, where the mass changes at 1200, 1300 and 1400 °C are reported versus the square root of time.

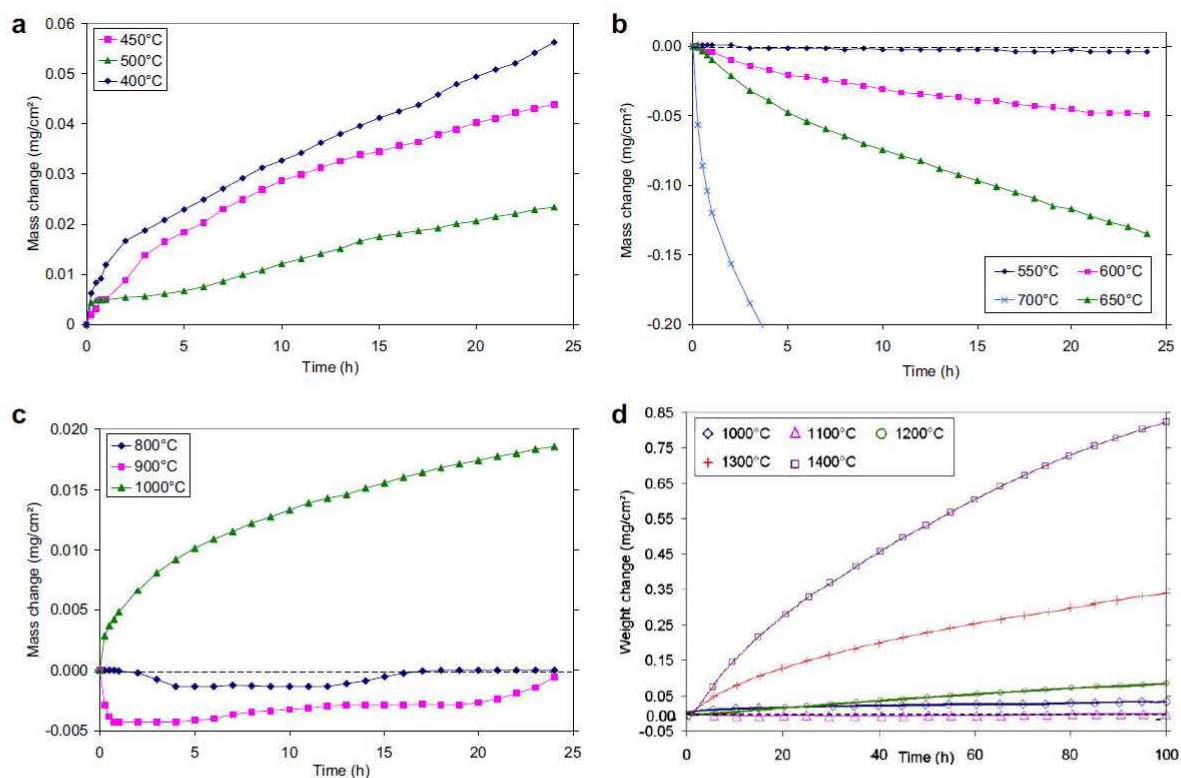


Fig. 2. Thermogravimetric measurements of MoSi₂ in dry air for 24 h; a: at 400 (◆), 450 (■) and 500 °C (▲); b: at 550 (◆), 600 (■), 650 °C (▲) and 700 °C (×). Thermogravimetric measurements of MoSi₂ in dry air for 100 h; c: at 800 (◆), 900 (■) and 1000 °C (▲); d: at 1000 (◇), 1100 (Δ), 1200 (○), 1300 °C (+) and 1400 °C (□).

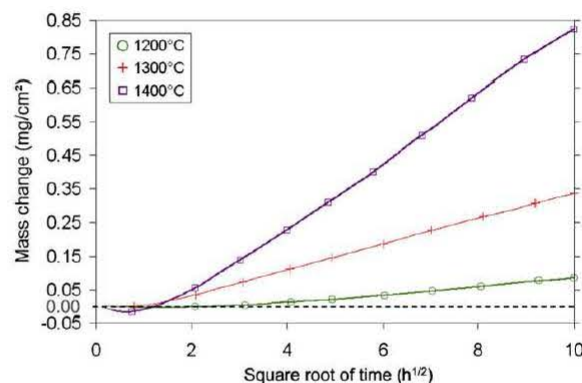


Fig. 3. Representation of the weight gain versus the square root of time for 1200 °C (○), 1300 °C (+) and 1400 °C (□) in dry air for 100 h.

The associated parabolic constants (k_p) were deduced from the $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$ plots and are given in Table 1.

Fig. 4a gives both the experimental and the theoretical $\frac{\Delta m}{S} = f(t)$ curves, using the deduced k_p values for the theoretical ones. Fig. 4b reports the difference between the experimental and the calculated data. It can be observed that: i) the mass loss is low, ii) it mainly occurs at the early stage of the oxidation test and iii) no loss occurs after this initial period. In general, the mass loss increased with the exposure temperature, but no direct relation can be deduced from these data since the mass loss at 1200 °C is equal to that observed at 1300 °C. Moreover, the small negative final mass loss at 1100 °C is mainly due to the oxidation behaviour observed at the beginning of the experiment.

3.3. Long-term oxidation tests

Long-term exposures were required to perform the metallographic characterisation after oxidation because the oxide scales developed on MoSi₂ samples oxidised for 24 h up to 900 °C were too thin. The tests were performed in a muffle furnace in air during 800 h from 400 to 900 °C. No deposit was observed in the furnace walls after the test.

Fig. 5 gives the final mass gains after 800 h of exposure. As expected, mass gains were high at 400 and 500 °C. However, they were systematically close to zero for 550, 600, and 900 °C (mass change was not measurable because it was close to 0.1 mg, which is the accuracy of the balance). Mass gain was slightly higher at 700 °C (1.5 mg cm⁻²). The surface aspects of the samples changed as well. The oxide scales evolve from light green at 400 °C to a glassy, dark blue scale from 600 °C up to 900 °C.

3.4. Surface and cross-section characterisation

The corrosion products were characterised by XRD and SEM observations after the long-term oxidation tests.

Table 1

Parabolic constant values (k_p) of MoSi₂ deduced from the thermogravimetric measurements on the range 1000–1400 °C assuming $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p t$. It was not possible to determine the k_p value at 1100 °C with accuracy because of the very little weight changes at this temperature.

Temperature	1000	1100	1200	1300	1400
Kg (g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹)	2.05×10^{-15}	4.72×10^{-14}	3.97×10^{-13}	2.72×10^{-12}	

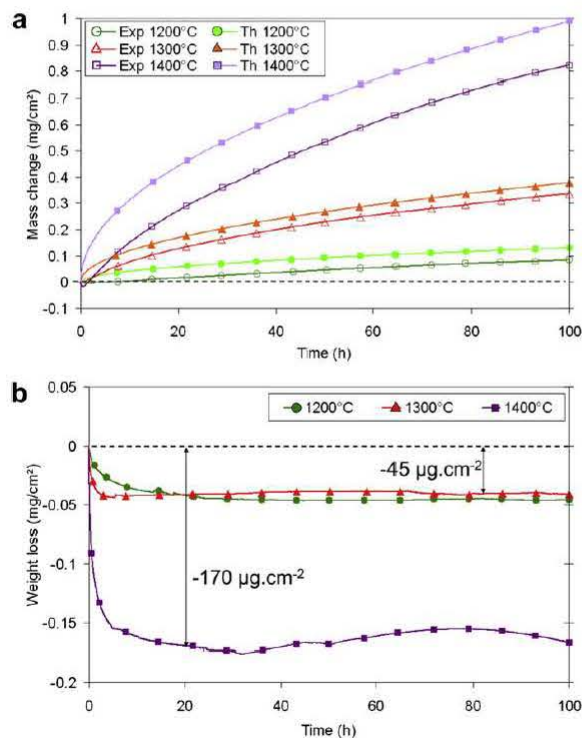


Fig. 4. a: Overlaying of the experimental curves obtained at 1200 °C (○), 1300 °C (Δ) and 1400 °C (□) in dry air for 100 h and the respective ones (●, ▲, ■) calculated from the parabolic constants values. b: Calculated differences between the experimental weight gains and those deduced from the parabolic constants values at 1200 °C (●), 1300 °C (▲) and 1400 °C (■).

3.4.1. 400 and 500 °C

At 400 °C (Fig. 6a), the low incidence X-ray diffraction analyses of the oxide scales showed only the presence of molybdenum trioxide (MoO₃). However, SEM observations (Fig. 7a) and EDX analyses revealed that a thick oxide layer (25 μm in thickness) containing Mo, Si, and O were formed on the MoSi₂ substrate. Needles of MoO₃ were identified at the top of the oxide layer and fine white lines were evident in the oxide layer (Fig. 7a), which were rich in molybdenum and corresponded also to MoO₃. Many cracks parallel to the substrate–oxide interface were observed. The chemical composition of the oxide scale was quite homogeneous and close to the MoO₃·2SiO₂ stoichiometry. A Mo depleted area with MoO₃·4SiO₂ stoichiometry was also observed in the outer part of the oxide scale. The observations were very similar to those previously described in Ref. [10] at 500 °C.

3.4.2. From 550 to 600 °C

Except for MoO₃, no crystallised oxide was evidenced by XRD analyses (Fig. 6a). Peaks of MoSi₂ can be observed suggesting that the oxide scale is very thin. These results are in agreement both with the thermogravimetric results and the low mass change of the samples after 800 h of exposure in air. The cross-section observations at 550 °C evidenced only the formation of a mixed oxide constituted by Mo, Si and O (Fig. 7b), whose chemical composition could not be obtained by EDX because its thickness did not exceed five hundred nanometers. At 600 °C, a thin and discontinuous SiO₂ oxide layer was formed in the outer part of the oxide scale. The mixed Mo–Si–O oxide was still observed at the substrate–oxide interface.

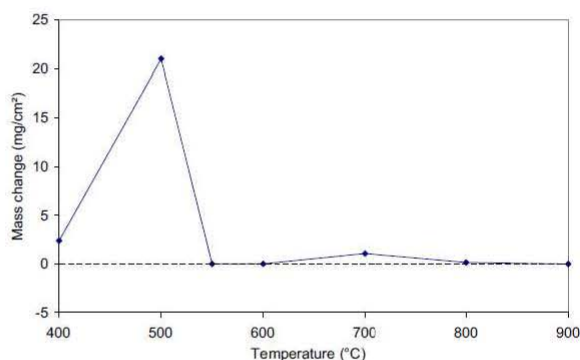


Fig. 5. Weight changes measurements after 800 h of exposure in lab air from 400 °C up to 900 °C.

3.4.3. At 700 °C

XRD (Fig. 6a) did not allow phase identification other than those present in the substrate. However, the relative intensities of MoSi₂ peaks were weaker than those observed at 600 °C for the same duration. The SEM cross-section observations (Fig. 7d) revealed the presence of a scale of about 4.6 μm thick, which was identified by EDX to be SiO₂. This oxide scale was homogeneous, compact and adherent to the substrate. It gave the sample a dark blue colour. Like at lower temperatures, a light grey, Mo-rich subscale was observed at the substrate–oxide interface. This scale was about five hundred nanometers thick.

3.4.4. At 800 °C and 900 °C

The characteristic XRD peaks of the Mo₅Si₃ structure as well as those of β cristobalite were identified (Fig. 6b). Fig. 6b also shows the XRD pattern of the starting material registered in the same operating conditions as those used to obtain the diffractograms of the samples oxidised at 800 and 900 °C. The oxide scales consist of a porous silica layer at the outer part and a mixture of mixed oxide and small Mo₅Si₃ particles at the substrate–oxide interface (Fig. 7c). Numerous bubble-like porosities were observed in the silica layer, suggesting that gaseous MoO₃ were formed and that the layer viscosity was low enough to allow the displacement of the MoO₃ bubbles through the silica layer.

3.4.5. From 1000 °C up to 1400 °C

The XRD results for the samples exposed for 100 h from 1000 to 1400 °C are presented in Fig. 6c and compared to the XRD pattern of the starting material. Independent of the temperature of the treatment, the characteristic XRD peaks of the MoSi₂ substrate remained noticeable. This suggests again that the oxide scale developed on the MoSi₂ samples is thin. The Mo₅Si₃ phase can be identified in the diffractograms of samples oxidised from 1000 up to 1300 °C whereas this phase was no longer observed at 1400 °C. For the sample exposed to 1400 °C, the absence of Mo₅Si₃ was rather surprising and will be discussed hereafter in the analysis of the corresponding cross-section images. XRD peaks of β cristobalite were also observed but their intensities remained low in the diffractograms of the samples oxidised below 1300 °C.

SEM/BSE micrographs of the cross-sections of the samples exposed to oxidation at temperatures from 1000 to 1400 °C are presented in Fig. 7d. In this temperature range, a dense SiO₂ scale was present at the surface of all samples. Cracks appeared in the layer with higher thickness (samples oxidised at 1400 °C), which could however be induced by metallographic preparation. The thickness of the silica scale increased from 0.4 μm at 1000 °C to

4.7 μm at 1400 °C for 100 h of oxidation. The silica scale formed up to 1100 °C contained Mo-rich inclusions whereas they were free of inclusions when formed above 1200 °C. The SiO₂ particles initially present in the substrate seemed to act as pegs, improving the anchorage of the oxide scale (Fig. 7d).

A sublayer of Mo₅Si₃ was formed between the MoSi₂ substrate and the oxide layer at 1000, 1100 and 1200 °C. The thickness of the Mo₅Si₃ sublayer increased with temperature, became discontinuous at 1300 °C and was totally absent from the scale formed at 1400 °C. Moreover, this phase initially present in the substrate material (3%) was totally removed (Fig. 7d) from the superficial part of the oxidised samples up to a depth close to 45 μm.

4. Discussion

MoSi₂ samples prepared by hot uniaxial pressing from a 2 μm grain-size powder of commercially available MoSi₂ were studied between 400 and 1400 °C, including the temperature at which the

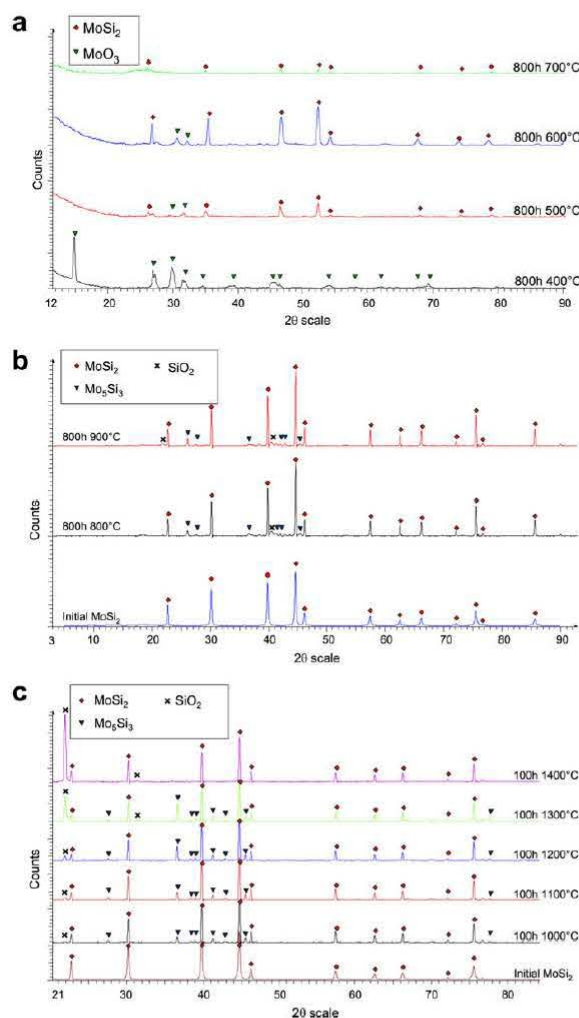


Fig. 6. a: X-rays diffraction pattern of the MoSi₂ samples surface oxidised 800 h at 400, 500, 600 and 700 °C. b: X-rays diffraction pattern of the initial MoSi₂ sample surface and oxidised ones 800 h at 800 and 900 °C. c: X-rays diffraction pattern of the MoSi₂ samples surface oxidised 100 h at 1000, 1100, 1200, 1300 and 1400 °C.

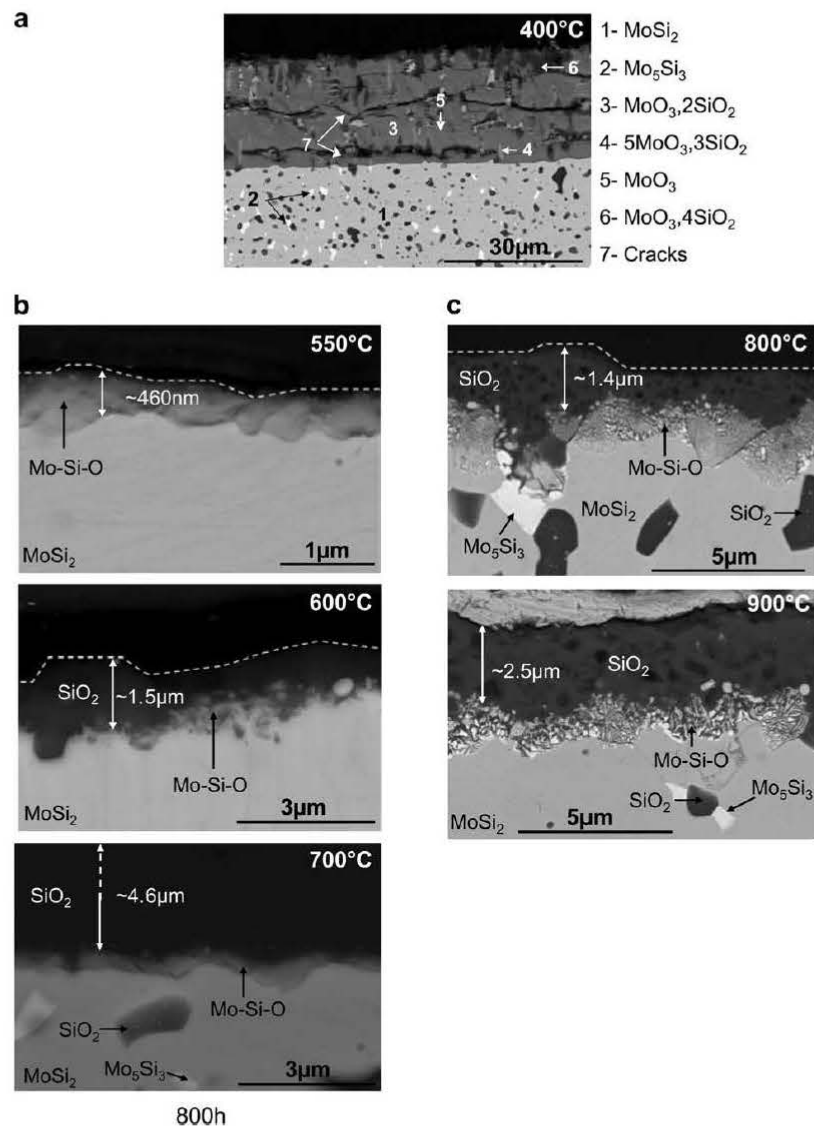


Fig. 7. a: SEM micrography (BSE) of the cross-section of MoSi₂ oxidised 800 h in lab air at 400 °C; Composition of oxidation products obtained by EPMA. b: SEM micrographies (BSE) of the cross-sections of MoSi₂ oxidised 800 h in lab air at 550, 600 and 700 °C. c: SEM micrographies (BSE) of the cross-sections of MoSi₂ oxidised 800 h in lab air at 800 and 900 °C; Composition of oxidation products obtained by EPMA. d: SEM micrographies (BSE) of the cross-sections of MoSi₂ oxidised 800 h in lab air at 1000, 1100, 1200, 1300 and 1400 °C; the micrography on the right bottom corresponds to a larger view of the cross-section of sample oxidised at 1400 °C for 100 h.

pest phenomenon usually occurred. After elaboration, those samples contained a small amount of Mo₅Si₃ (~3 vol.%) and of SiO₂ (~7.5 vol.%) particles, which were uniformly distributed in the sample. Fig. 8 reports the final mass gain of the MoSi₂ samples after 24 h of oxidation at temperatures ranging from 400 to 1400 °C. It can be observed that the oxidation rate of MoSi₂ changes drastically with the temperature and this discussion will be structured according to the five temperature regimes defined on Fig. 8: i) 400 ≤ T < 550 °C; ii) 550 ≤ T < 750 °C; iii) 750 ≤ T < 1000 °C; iv) 1000 ≤ T < 1400 °C; v) 1400 °C. The choice of these temperature regimes was also dictated by the cross-section observations.

4.1. Oxidation behaviour of MoSi₂ between 400 and 550 °C

The oxidation mechanism in this temperature range was fully presented in Ref. [10] and the parameters influencing the occurrence of the pest phenomenon have been clarified [10,12,22], the main reason being the stresses induced by the elaboration process. In the present work, the curves presenting the mass variation versus time, obtained by thermogravimetry, were somewhat linear. The higher the temperature, the lower was the oxidation rate. However, those data have to be considered cautiously because short-term experiments did not give an accurate oxidation rate.

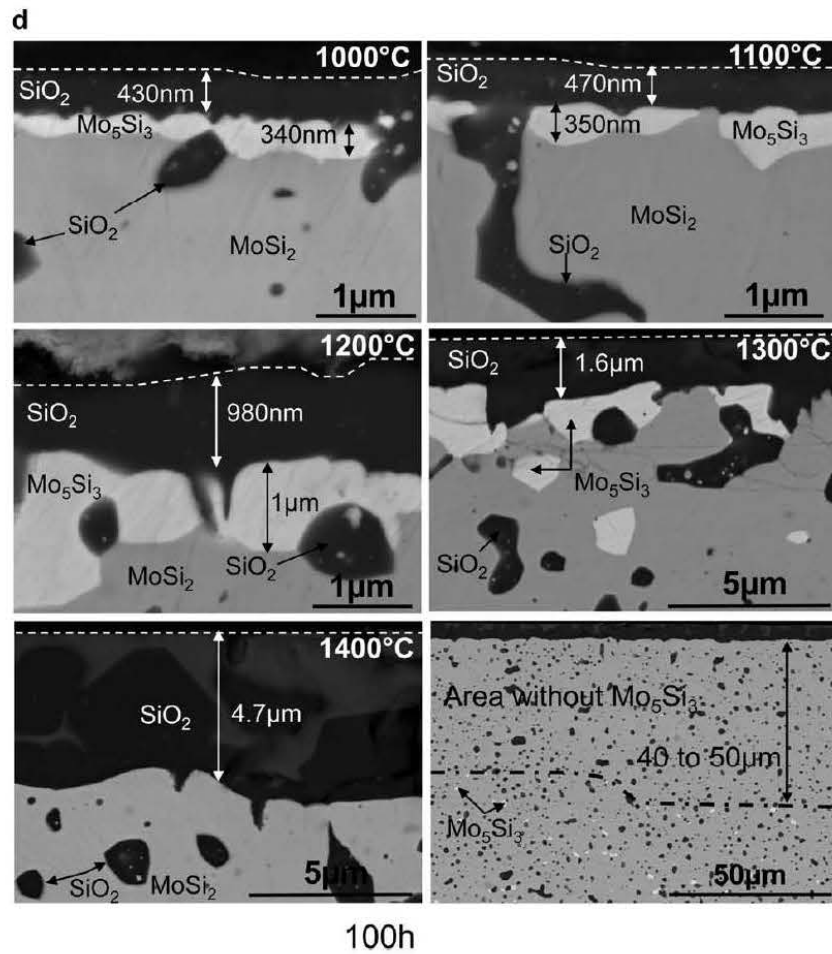
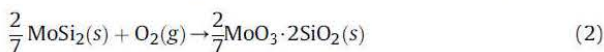


Fig. 7. (continued).

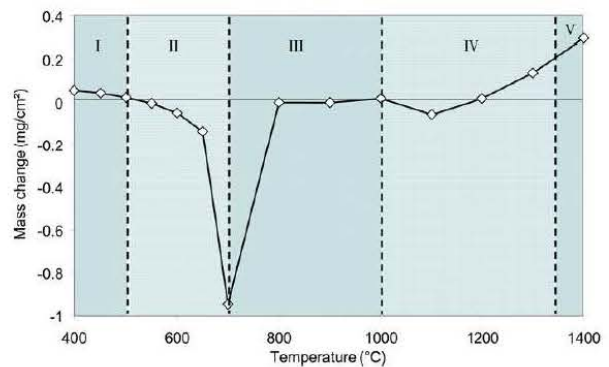
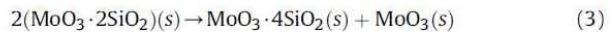
Indeed, a large discrepancy exists between the data recorded at short term and those obtained for long time exposures. As mentioned previously in Ref. [10], the results indicate that the transport of O₂ molecules from the atmosphere to the surface of the sample was not a limiting step to the oxidation reaction. The oxidation kinetics was governed by surface or phase boundary reactions and consequently was depended on the grain size and on the distribution of the initial SiO₂ particles, i.e. on the MoSi₂ initial microstructure [10]. The oxidation mechanism of MoSi₂ in this temperature range resulted in the simultaneous oxidation of molybdenum and silicon, basically forming a layer of oxidation products with composition close to the MoO₃·2SiO₂ stoichiometry, according to Eq. (2). The selective oxidation of silicon was not allowed at those temperatures because its self-diffusion coefficient in the MoSi₂ lattice was too low and the phase transformation of MoSi₂ into Mo₅Si₃ required a too high activation energy [23].



$$\Delta G_{(500^\circ\text{C})} = -562.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

The volatilisation of MoO₃ was still not possible at those temperatures but the composition of the outer part of the oxide

layer changed to MoO₃·4SiO₂ according to Eq. (3), releasing MoO₃(s), which forms needles at the oxide surface.

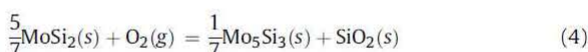
Fig. 8. Weight gains obtained after 24 h of oxidation of MoSi₂ in dry air versus the temperature on the range 400–1400 °C.

4.2. Oxidation of MoSi₂ from 550 to 750 °C

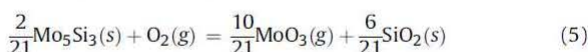
A very small mass change was observed at 550 °C, either during the short term (24 h) or the long-term experiment (800 h). In this temperature range, the thermogravimetric measurements evidenced mass losses that increased with temperature. 550 °C corresponds to the temperature from which the evaporation of MoO₃ begins. This temperature may change, but weakly, depending on the water partial pressure of the oxidising atmosphere [11], which allows the formation of molybdenum oxy-hydroxide MoO₂(OH)₂ having a higher vapour pressure than MoO₃. As a consequence of the volatilisation, oxidation behaviour completely changed between 500 and 550 °C. The oxide scale became protective at 550 °C since an oxide layer of only 500 nm was observed on the sample after 800 h of exposure whereas the oxide layer thickness observed at 500 °C increased to 240 µm for the same time. At 550 °C, as at lower temperatures, the self-diffusion of Si in MoSi₂ was so slow that the formation of Mo₅Si₃ remained unfeasible and resulted in the simultaneous oxidation of molybdenum and silicon. The oxide scale was indeed molybdenum rich. The molybdenum vaporisation observed in the short-term experiments promoted the formation of the protective oxide scale. The mechanism leading to such a protective layer should be examined in detail regarding the change of chemical bonds in the silica layer; this task requires further investigations. At 600 and 700 °C, the simultaneous oxidation of molybdenum and silicon still occurred but the vaporisation of MoO₃ and its diffusion through the oxide layer was faster since the oxide layer was mainly composed of SiO₂ and only a thin Mo-rich subscale was observed at the substrate–oxide interface. The silica scale assumed a glassy aspect after 800 h of exposure and no peaks related to crystalline silica were observed on the XRD pattern. The silica scale thicknesses were abnormally large at those temperatures in comparison to those of the protective silica scales forming at very high temperatures. Hence, although the SiO₂ formation was sluggish, the growth rate was still rather high for this compound in this range of temperatures. This suggested that the oxide scale had a structure with transport properties allowing the rapid diffusion of both the oxidant (O₂) and molybdenum species (Mo^{+VI}).

4.3. Oxidation at 750 ≤ T < 1000 °C

The mass gains observed during 24 h exposure were very small and little losses could still be observed on the curves suggesting MoO₃ vaporisation. However, the magnitude of the vaporisation decreased compared to the behaviour at lower temperatures. The oxide scales of silica were thinner than that observed at 700 °C, presenting molybdenum enriched bubbles. At the substrate–oxide interface, a mixture of molybdenum and silicon oxides and Mo₅Si₃ was present. Hence, 800 °C was the lowest temperature at which the oxidation of MoSi₂ occurred according to the expected thermodynamic reaction given in Eq. (4). At 800 °C, very small particles of Mo₅Si₃ were formed whereas well-defined particles can be observed at 900 °C (Fig. 7c) showing that atomic diffusion of Si in solid state can proceed to longer distances. Once Mo₅Si₃ was formed, the oxidation pursued according to Eq. (5).



$$\Delta G_{(800^\circ\text{C})} = -679.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{(800^\circ\text{C})} = -400.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

X-ray peaks with low intensities evidenced the presence of the β cristobalite allotropic form of silica. The oxide layer at 800 and 900 °C still allowed the transport of molybdenum species through the silica scale, but this phenomenon decreased when the temperature increased showing a progressive modification of the physical properties of the silica scale.

4.4. Oxidation behaviour at 1000 ≤ T < 1400 °C

At 1000 °C, the mixture of molybdenum and silicon oxides and Mo₅Si₃ particles was not present anymore at the substrate–oxide interface, being replaced by a continuous layer of Mo₅Si₃. A few molybdenum-rich particles were still found in the thin silica layer (430 nm) after 100 h of exposure at this temperature. The mass gain versus time curve registered at 1000 °C indicated a parabolic behaviour from the beginning of the exposure up to the end meaning the vaporisation, if any, was rather low. On the contrary, a mass loss was systematically observed at higher temperatures (1100 up to 1400 °C). Once the protective layer was formed, the vaporisation of MoO₃ stopped (Fig. 4b) and the oxidation of MoSi₂ became selective.

The kinetics of high-temperature oxidation of MoSi₂ can be assessed by measuring either the mass gain per unit area versus time or the thickness of the oxide layer formed after a given time. Values are relied on Eq. (6).

$$e(t) = (k_p t)^{1/2} \times \frac{M_{\text{SiO}_2}}{2M_{\text{O}}} \times \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \quad (6)$$

where t is the time of exposure, M_{SiO_2} and M_{O} are the molar mass of SiO₂ and oxygen respectively, and ρ_{SiO_2} is the density of silica (here 2.3 g cm⁻³).

The parabolic oxidation constants deduced both from the thermogravimetric measurements and from the oxide scale thicknesses between 1000 and 1400 °C were reported in Fig. 9. Both set of k_p values do not allow the determination of a satisfying free Gibbs energy value through the range 1000–1300 °C, indicating the rate controlling mechanism change again through the chosen temperature region.

The k_p values deduced from thermogravimetric data were not in good agreement with those deduced from the thickness measurements after high-temperature exposure, except at 1200 °C. As a consequence of this discrepancy, an attempt to cross thermogravimetric results and oxide thickness measurements failed in all cases except at 1200 °C where the SiO₂ thickness (1 µm) observed on the top of the sample corresponded well with the mass gain. In the other cases, the thickness of the silica layer was systematically thinner than that expected from final mass gains. Moreover, the thermogravimetric measurements did not evidence any spallation during cooling. Such a result was not an isolated event since Yanagihara [13] and Sharif [2] measured a weight gain of around 0.7 mg cm⁻² for arc-melted MoSi₂ exposed for 100 h at 1400 °C. Assuming a classical value of 2.3 g cm⁻³ for the density of SiO₂, such a mass gain should induce a SiO₂ thickness of no less than 5.7 µm while Sharif [2] reported an oxide thickness of only 1.4 µm.

4.5. Oxidation at 1400 °C

The case observed at 1400 °C was still more unusual since the formation of Mo₅Si₃, which results from the selective oxidation of MoSi₂, was not observed under the SiO₂ oxide scale either in our experiment or in those of Sharif [2] and Melsheimer [15] at this temperature. Once again, the oxidation behaviour of MoSi₂ contradicts the thermodynamic data. Moreover Fig. 7d shows a Mo₅Si₃ depleted area (45 µm) under the oxide scale at 1400 °C, which evidences that molybdenum concentration decreases in this

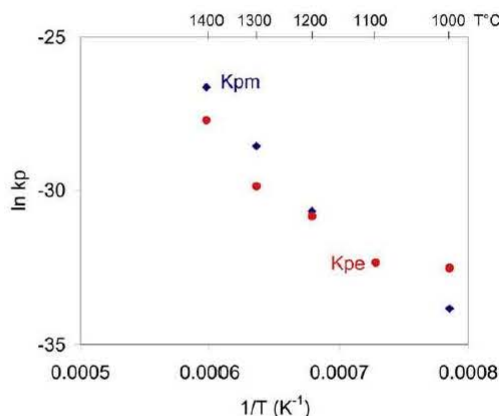


Fig. 9. A comparison between the parabolic constants values (k_p) deduced from weight gains versus time curves ($\square$) and those deduced from the thickness measurements ($\circ$).

part of the sample. Once again, this is not an isolated result since investigation of used SuperKanthal heating elements (sintered MoSi_2 with clays) revealed that the sample did not contain Mo_5Si_3 whereas this phase was present in the heating elements unused.

The amount of MoSi_2 giving the observed SiO_2 thickness ($4.7 \mu\text{m}$) at 1400°C can be calculated, and then the molybdenum released during this oxidation reaction can be deduced. Considering 100 h of exposure, the mass gain calculated according to Eq. (4) would be 0.87 mg, a value far from that of the molybdenum volatilisation (0.17 mg) evaluated by the kinetic treatment of the thermogravimetric curves. Moreover, it is impossible to assume that all the molybdenum released could entirely volatilise since for 1 mol of reacted MoSi_2 , the sample would gain 4 mol of oxygen, corresponding to a mass gain of 64 g, and would lose 96 g through MoO_3 volatilisation. As a consequence, all the thermogravimetric measurements should evidence weigh losses. However, all thermogravimetric experiments (this work, [2,13,15]) performed with MoSi_2 at 1400°C systematically exhibited weight gains. Hence, a large part of the molybdenum released from the selective oxidation of Si from MoSi_2 at 1400°C is missing.

Microprobe analyses did not show any element other than nitrogen or oxygen in the silica scale after the oxidation test, which could explain the high mass gains observed in the tests. The analyses failed also to show a deviation to the MoSi_2 stoichiometry after the test which could reveal why Mo_5Si_3 disappeared. Further experiments have then to be performed to understand the discrepancy between mass gain and thickness measurements as well as the oxidation behaviour at 1400°C and above.

5. Conclusions

The oxidation mechanism of hot pressed MoSi_2 changes drastically with temperature and five temperature regimes can be defined: i) $400 < T < 550^\circ\text{C}$; ii) $550 \leq T < 750^\circ\text{C}$; iii) $750 \leq T < 1000^\circ\text{C}$; iv) $1000 \leq T < 1400^\circ\text{C}$; v) $T \geq 1400^\circ\text{C}$.

- i) At low temperatures, $400\text{--}500^\circ\text{C}$, the simultaneous oxidation of molybdenum and silicon occurs forming thick and unprotective oxide scales. The oxidation evolves linearly with time demonstrating that the oxidation of MoSi_2 is governed by surface or phase boundary reactions. MoSi_2 is subjected to an accelerated oxidation in comparison to its high-temperature oxidation resistance.

- ii) Between 500 and 550°C , the oxidation rate changes drastically because of the MoO_3 volatilisation from the oxidation products. Then, the oxide scale becomes protective against further oxidation and the resulting oxidation rate is low. It increases slowly with temperature up to 700°C and is relatively high in comparison to the oxidation rate at high temperature ($>1000^\circ\text{C}$). From 550 up to 700°C , the volatilisation of MoO_3 is high in the early stage of the exposure in air but the protective layer mainly consists in glassy SiO_2 . This suggests that the oxide scale has a structure, which transport properties allows the rapid diffusion of both oxidant (O_2) and molybdenum species (Mo^{+VI}) through it.
- iii) From 800°C , the formation of Mo_5Si_3 is observed. Thermodynamics predictions are then confirmed and the oxidation becomes selective.
- iv) At temperatures higher than 1000°C , oxidation is also selective as only Si of MoSi_2 oxidises. MoO_3 still evaporates before the protective SiO_2 is formed at the surface of the sample. The mass gain versus time curves follows a parabolic behaviour, which demonstrates that the oxidation is diffusion controlled. The oxidation process of MoSi_2 is governed by the inward diffusion of oxygen (O_2 molecules) through the amorphous silica + β cristobalite protective layer. More crystallised β cristobalite is formed as the temperature increases. Discrepancy between mass gains and oxide thicknesses is noticed in this temperature range.
- v) At 1400°C , Mo_5Si_3 is not observed anymore either at the substrate–oxide scale interface or deeper into the substrate material. Further investigations are required at this temperature to determine what happens to the molybdenum released during the selective oxidation of MoSi_2 .

Acknowledgements

This research was sponsored by the National Agency for Research (ANR) that supports the MITECT project. The authors would like also to thank the service of the microscopy and microanalyses (SCMEM) of the Faculty of Sciences and Techniques of Nancy for the microscopic observations. The authors would like to thank A. Abdul Rahim and Gilberto Carvalho Coelho for revising the text.

References

- [1] Sharif AA, Misra A, Petrovic JJ, Mitchell TE. Scripta Materialia 2001;44(6):879–84.
- [2] Sharif AA. J Mater Sci 2010;45:865–70.
- [3] Chou TC, Nieh TG. J Mater Res 1993;8(7):1605–10.
- [4] Chou TC, Nieh TG. Scri Met Mat 1992;26:1637–42.
- [5] Meschter PJ. Met Trans 1992;23A:1763–72.
- [6] Fitzer E. Ceram Trans 1989;10:19–49.
- [7] Bertziss DA, Cerchiara RR, Gukbransen EA, Petit FS, Meier GH. Mat Sci Eng 1992;A155:165–81.
- [8] Fitzer E. Proceeding of the 2nd Plansee Seminar 1955; 56–79.
- [9] Yanagihara K, Maruyama T, Nagata K. Intermetallics 1996;4:S133–9.
- [10] Knittel S, Mathieu S, Vilasi M. Intermetallics 2010;18:2267–74.
- [11] Hansson K, Halvarsson M, Tang JE, Pompe R, Sundberg M, Svensson JE. J Euro Cera Soc 2004;24(13):3559–73.
- [12] Liu Y, Shao G, Tsakirooulos P. Intermetallics 2001;9(2):125–36.
- [13] Yanagihara K, Maruyama T, Nagata K. Intermetallics 1995;3:243–51.
- [14] Wirkus CD, Wilder DR. J Am Cera Soc 1966;49(4):173–7.
- [15] Melsheimer S, Fietzek M, Kolarik V, Rahmel A, Schütze M. Oxidation of Metals 1997;47(1/2).
- [16] Liu Y, Shao G, Tsakirooulos P. Intermetallics 2000;8(8):953–62.
- [17] Hansson K, Tang JE, Halvarsson M, Pompe R, Sundberg M, Svensson JE. J Am Cera Soc 2005;25:1–11.
- [18] Ramberg CE, Beatrice P, Kurokawa K, Worell WL. Mat Res Soc Proc 1994;322: 243–50.
- [19] Deer WA, Howie RA, Zussman J. An introduction to the rock-forming minerals. Longman; 1966. pp. 340–349.
- [20] Kofstad P. High temperature corrosion. Elsevier Applied Science; 1988.
- [21] Cabureau G, thesis, University of Bourgogne, France.
- [22] Westbrook JH, Wood DL. J Nucl Mater; 1964:208–15.
- [23] Yoon JK, Lee JK, Lee KH, Byun JY, Kim GH, Hong KT. Intermetallics 2003;11: 687–96.