



HAL
open science

Influence des métaux précieux sur les phénomènes d'oxydation/corrosion haute température: i) résistance à la corrosion par le verre fondu de MoSi₂ dopé par Pt et Ru et ii) comportement à l'oxydation cyclique de revêtements d'aluminures de nickel modifié par Pt

Arnaud Littner

► **To cite this version:**

Arnaud Littner. Influence des métaux précieux sur les phénomènes d'oxydation/corrosion haute température: i) résistance à la corrosion par le verre fondu de MoSi₂ dopé par Pt et Ru et ii) comportement à l'oxydation cyclique de revêtements d'aluminures de nickel modifié par Pt. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2003. Français. NNT: 2003NAN10230 . tel-01754261

HAL Id: tel-01754261

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754261>

Submitted on 30 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



FACULTE DES SCIENCES

U.F.R. Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés

E.D. : E.M.M.A.

D.F.D. : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par Arnaud LITTNER

**INFLUENCE DES METAUX PRECIEUX SUR LES PHENOMENES
D'OXYDATION/CORROSION HAUTE TEMPERATURE :
i) RESISTANCE A LA CORROSION PAR LE VERRE FONDU DE
MoSi₂ DOPE PAR Pt et Ru ET ii) COMPORTEMENT A
L'OXYDATION CYCLIQUE DE REVETEMENTS D'ALUMINURES
DE NICKEL MODIFIES PAR Pt.**

Soutenance effectuée à huis clos le 06 novembre 2003 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Rapporteurs :	M. M. SCHÜTZE	Professeur Dr.-Ing., Université de Aachen
	M. F.J. PEREZ TRUJILLO	Maître de conférences, Université de Madrid
Examineurs :	M. D. MONCEAU	Chargé de Recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse
	M. M. FRANCOIS	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1
	M. M. VILASI	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1
Invités :	M. P. MORETTO	Dr.-Ing., Joint Research Centre, Petten
	M. B. GAILLARD-ALLEMAND	Ingénieur de Recherche, Cristalleries de Baccarat
	M. J. DI MARTINO	Ingénieur de Recherche, SGR, Aubervilliers

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR CNRS 7555

Faculté des Sciences, Nancy 1 – 54506 Vandœuvre-lès-Nancy

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés d'une part, au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de l'Université Henri Poincaré de Nancy et d'autre part, à l'Institut de Recherche Karl Winnacker de Francfort sur le Main. Je remercie ces laboratoires ainsi la Communauté Européenne (Projet ORDICO N° GARD-CT-2000-00319) et le Ministère de la Recherche et de la Technologie pour leurs soutiens financiers sans lesquels ma thèse n'aurait pu avoir lieu.

J'exprime toute ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur Michel Vilasi pour son précieux soutien. Sa grande disponibilité ainsi que ses judicieux conseils m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens également à vivement remercier Monsieur le Professeur Michael Schütze pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et surtout pour m'avoir accordé une grande confiance. Je lui adresse également, ainsi qu'à Monsieur Francisco Javier Pérez Trujillo, responsable du groupe de Recherche "Surface Engineering" à l'Université Complutense de Madrid, toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Je voudrais aussi, bien entendu, témoigner toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Michel François, membre du groupe de Recherche « Thermodynamique et Corrosion » au LCSM, ainsi qu'à Messieurs Daniel Monceau, Responsable de l'équipe Transformations de Phase du CIRIMAT, Pietro Moretto, Responsable de l'équipe d'Analyses Microstructurales à l'Institut Européen de Recherche pour l'Énergie de Petten, Bruno Gaillard-Allemand, Chef Développement Process aux Cristalleries de Baccarat et Jean Di Martino, Ingénieur de Recherche à SGR, pour avoir accepté de constituer mon jury de thèse.

Toute ma gratitude va également à Monsieur Michel François pour son aide en diffraction des rayons X qui a été plus que précieuse et qui nous a permis de déterminer

plusieurs structures. Je n'oublierai pas non plus Monsieur Elkaim pour les essais qu'il a effectués au LURE.

Je voudrais encore remercier l'ensemble de mes collègues associés au projet ORDICO pour leur collaboration et leurs discussions très enrichissantes.

Enfin, que tous mes amis de Nancy et de Francfort, techniciens et chercheurs, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les moments de bonne humeur passés en leur compagnie.

TABLE DES MATIERES

I. Présentation de la problématique	1
I.A. Applications, demande et coûts des métaux précieux	2
I.B. Matériaux actuels à base de métaux précieux	4
I.B.1. Matériaux pour l'industrie verrière	4
I.B.2. Matériaux pour l'industrie aéronautique	6
I.C. Objectifs de l'étude et améliorations attendues	7
Références bibliographiques	9
II. Effet des ajouts de platine et de ruthénium sur la résistance à la corrosion par le verre fondu de MoSi₂	10
II.A. Etude bibliographique	11
II.A.1. Bilan bibliographique des bordures binaires intervenant dans les systèmes ternaires Mo – X – Si (X=Pt, Ru)	11
II.A.2. Etude bibliographique du comportement de MoSi ₂ à haute température	16
II.A.2.a. Oxydation sèche de MoSi ₂	16
II.A.2.b. MoSi ₂ et la corrosion en milieu verre fondu	23
II.A.2.b.i. Le milieu verre fondu	23
II.A.2.b.ii. Modèles des mécanismes de corrosion par le verre fondu de MoSi ₂	28
II.B. Méthodes expérimentales	32
II.B.1. Techniques de synthèses	32
II.B.1.a. Synthèses sur poudres	32
II.B.1.b. Echantillons massifs	32
II.B.1.b.i. Fusion inductive à haute fréquence	32
II.B.1.b.ii. Pressage unidirectionnel à chaud	33
II.B.1.c. Couples de diffusion	34
II.B.1.c.i. Elaboration par pressage unidirectionnel	34
II.B.1.c.ii. Elaboration au four à induction	34
II.B.2. Essais d'immersion	35
II.B.2.a. Composition des verres	35
II.B.2.b. Choix des creusets	35
II.B.3. Méthodes électrochimiques	36
II.B.3.a. Montage électrochimique	37
II.B.3.a.i. Four haute température	37
II.B.3.a.ii. Montage des électrodes	37

II.B.3.b. Techniques analytiques	41
II.B.3.b.i. Suivis de potentiel	41
II.B.3.b.ii. Mesures de résistances de polarisation	42
II.B.3.b.iii. Couplages galvaniques – Diagrammes d’Evans	42
II.B.4. Techniques d’analyse des échantillons	45
II.B.4.a. Métallographie	45
II.B.4.b. Microscopie électronique à balayage et microsonde de Castaing	45
II.B.4.c. Diffractométrie	46
II.C. Résultats	47
II.C.1. Etude diagrammatique	47
II.C.1.a. Le système Mo - Pt – Si	47
II.C.1.a.i. Ebauche de la section isotherme à 1150°C	51
II.C.1.a.ii. Etude cristallographique des phases X et X’	53
II.C.1.b. Les système Mo - Ru – Si	53
II.C.1.b.i. Ebauche de la section isotherme à 1400°C	53
II.C.1.b.ii. Etude cristallographique des nouveaux composés	63
II.C.2. Essais d’immersion en milieu verre fondu	67
II.C.2.a. Les siliciures de molybdène MoSi ₂ , Mo ₅ Si ₃ et Mo ₃ Si	67
II.C.2.a.i. MoSi ₂	68
II.C.2.a.ii. Mo ₅ Si ₃ et Mo ₃ Si	70
II.C.2.b. Les siliciures de molybdène et de platine	72
II.C.2.b.i. Electrode MoPt ₂ Si ₃ - MoPt ₃ Si ₄ testée à 1150°C	72
II.C.2.b.ii. Electrode PtSi testée à 1150°C	74
II.C.2.b.iii. MoSi ₂ dopé par 2 % massique de platine à 1150 et 1350°C	75
II.C.2.b.iv. Couplages galvaniques à 1150°C	78
II.C.2.c. Les siliciures de molybdène et de ruthénium	81
II.D. Discussion	88
II.D.1. Détermination des sections isothermes Mo-Pt-Si et Mo-Ru-Si	88
II.D.1.a. Système Mo-Pt-Si	88
II.D.1.b. Système Mo-Ru-Si	89
II.D.2. Mécanismes de corrosion des siliciures de molybdène	95
II.D.2.a. Oxydation sélective du silicium	95
II.D.2.b. Influence du mode d’élaboration des électrodes	99
II.D.3. Influence de l’ajout de Pt et de Ru	100
II.D.3.a. Effet du platine	100
II.D.3.b. Effet du rhténium	100
II.E. Conclusion	104

Références bibliographiques	106
III. Etude de l'influence du platine sur le comportement à l'oxydation cyclique à 1150°C de revêtements d'aluminiures de nickel	112
III.A. Etude bibliographique	113
III.A.1. Généralités sur l'oxydation haute température	113
III.A.1.a. Propriétés chimiques des oxydes dits « protecteurs »	113
III.A.1.b. Propriétés mécaniques des oxydes dits « protecteurs »	116
III.A.1.c. Relations propriétés chimiques/propriétés mécaniques	118
III.A.2. Cas de l'oxydation de β -NiAl	119
III.A.2.a. Nature des couches d'oxyde formées	119
III.A.2.b. Influence de l'ajout de platine	121
III.A.2.c. Mécanismes de formation de pores	122
III.A.3. Mécanismes de relaxation des contraintes dans les couches d'alumine	124
III.A.3.a. Structure « ridules » (« ridged » structure)	124
III.A.3.b. Phénomène de plissage (« rumpling »)	126
III.A.3.c. Ecaillage et fissuration de la couche d'oxyde	127
III.B. Méthodes expérimentales	129
III.B.1. Les échantillons	129
III.B.2. Les tests d'oxydation cyclique	130
III.B.2.a. Le four d'oxydation cyclique	130
III.B.2.b. Les paramètres de test	131
III.B.2.c. Les courbes thermogravimétriques	132
III.B.3. Techniques d'analyse des échantillons	132
III.B.3.a. Les échantillons massifs	132
III.B.3.b. Les échantillons pulvérulents	133
III.C. Résultats	134
III.C.1. Caractérisation des revêtements après synthèse	134
III.C.1.a. Revêtements d'aluminiures de nickel	134
III.C.1.b. Revêtements d'aluminiures de platine	136
III.C.2. Tests d'oxydation cyclique à 1150°C	140
III.C.2.a. Revêtements d'aluminiures de nickel	140
III.C.2.a.i. Courbes thermogravimétriques	140
III.C.2.a.ii. Nature des couches d'oxydes formées	141
III.C.2.a.iii. Observations microscopiques	146
III.C.2.b. Revêtements d'aluminiures de platine	149

III.C.2.b.i. Courbes thermogravimétriques	149
III.C.2.b.ii. Nature des couches d'oxydes formées	151
III.C.2.b.iii. Observations microscopiques	153
III.D. Discussion	162
III.D.1. Nature des oxydes formés	162
III.D.2. Mécanisme de déformation des surfaces	167
III.D.3. Formation de cavités	169
III.E. Conclusion	171
Références bibliographiques	172
IV. Conclusion générale	177

I. PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE

I.A. Applications, demande et coûts des métaux précieux

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

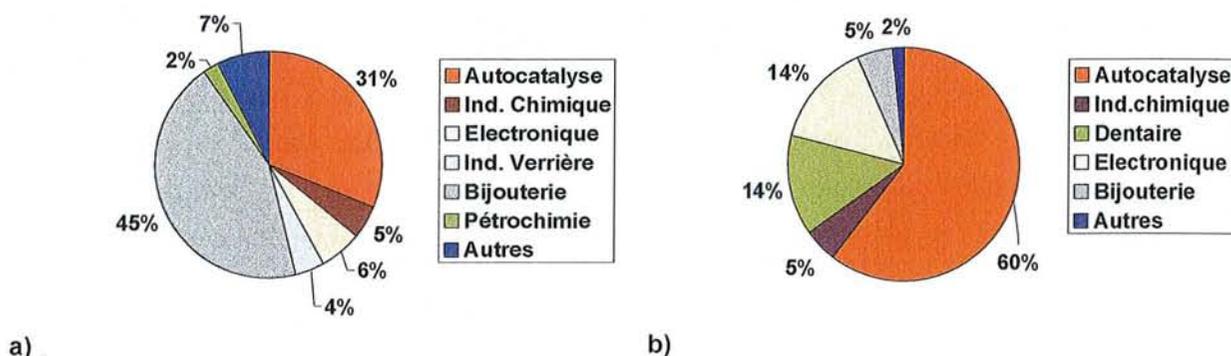


Fig. I - 1: Demande en 2002 a) en platine et b) en palladium par secteur industriel ^[1].

La demande en platinoïdes par les industries verrières et aéronautiques ne représente qu'un faible pourcentage de la demande mondiale totale (respectivement 4% et moins d'1% d'après la figure I - 1). Ces deux secteurs sont cependant fortement attentifs à la fluctuation du cours des métaux précieux dépendant lui-même de la demande et de la production mondiale. Celle-ci reste une préoccupation constante pour les pays européens car les réserves mondiales se concentrent exclusivement en Russie, en Afrique du Sud et en moindre proportion aux Etats-Unis (voir Fig. I - 2) et de plus, les mines exploitées actuellement s'épuisent très rapidement.

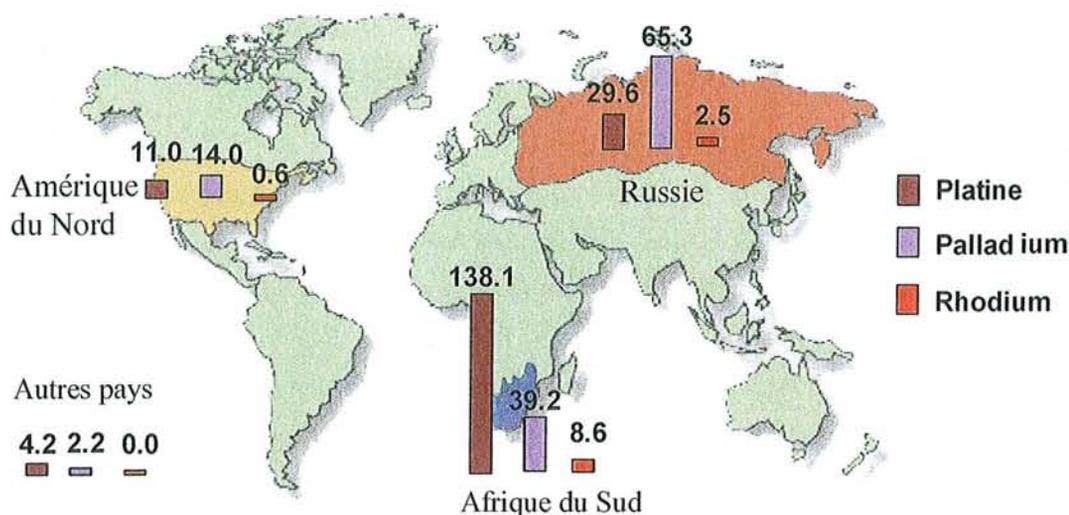


Fig. I - 2: Répartition mondiale de la production (en tonnes) de platine, palladium et rhodium en 2002 ^[1].

La figure I - 3 indique la variation de la demande mondiale en platine depuis 1975. Elle montre que les besoins en Europe ont été multipliés par cinq depuis 25 ans tandis que pendant la même période, la demande du Japon est restée constante et que celle de l'Amérique du Nord n'a été multipliée que par 1,5. Ceci traduit sans doute le retard pris par les nations européennes à limiter la consommation de métaux précieux. La volonté de réduire leur utilisation a conduit d'une part, à la généralisation du recyclage des matériaux à base de métaux précieux (en pétrochimie, le recyclage est devenu partie intégrante des procédés chimiques) et d'autre part, à la recherche de nouveaux matériaux exempts de platinoïde ou dérivant de matériaux existants dans lesquels la concentration en platinoïde serait optimisée.

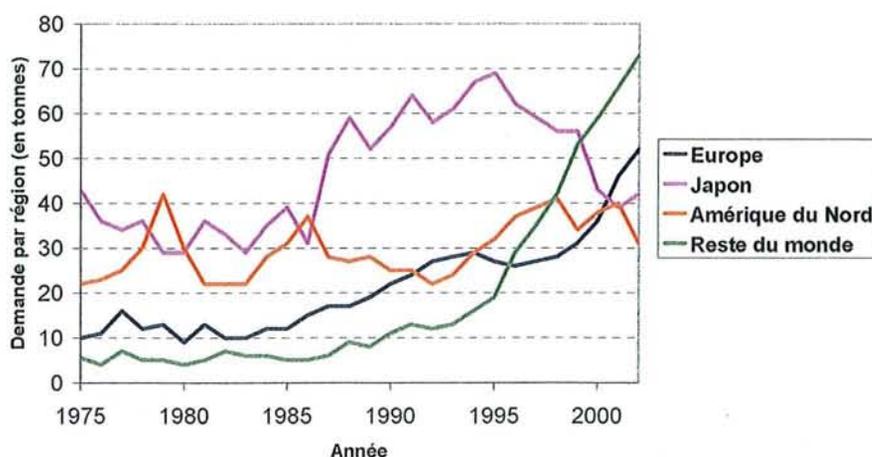


Fig. I - 3: Demande en platine (en tonnes) par région depuis 1975 ^[1].

L'industrie verrière ainsi que le secteur de l'aéronautique sont particulièrement demandeurs de tels matériaux. Comme il sera expliqué dans la partie suivante, le platine ou certains alliages de métaux précieux à base de platine sont encore très largement utilisés dans l'industrie du verre. En effet, les céramiques à base d'alumine, de silice ou encore de zircone ne montrent que des performances très moyennes au contact du verre fondu et ne peuvent être utilisés que dans certaines applications bien particulières.

L'industrie aéronautique, quant à elle, utilise des revêtements d'aluminiures de platine afin de protéger à haute température certains éléments tels que les aubes de turbine. Bien que les quantités de platine mises en jeu ne soient pas très importantes, l'optimisation des concentrations en platine nécessaires à obtenir les propriétés chimiques adéquates est essentielle à la mise au point de ces revêtements.

Dans ces deux secteurs industriels, le développement de nouveaux matériaux s'appuie sur les trois critères déterminants suivants :

- Augmentation des performances des systèmes existants,
- Optimisation des coûts,
- Respect des normes environnementales.

I.B. Matériaux actuels à base de métaux précieux

I.B.1. Matériaux pour l'industrie verrière

De nombreux éléments tels que les gaines, les bulleurs, les thermocouples, les creusets de fusion ou encore les assiettes de fibrage du verre sont couramment constitués de platine ou d'alliages de métaux précieux à base de platine. Ces derniers présentent des propriétés chimiques et mécaniques essentielles à l'utilisation de matériaux en milieu verre fondu :

- Des températures de fusion élevées ;
- Une forte stabilité chimique au contact de verres fondus. Ceci permet non seulement d'augmenter les durées de service des éléments mais également de limiter de façon significative la pollution du verre par les matériaux. Cette dernière caractéristique est particulièrement importante puisque la présence dans le verre d'ions métalliques provenant de la dissolution des matériaux peut provoquer la modification de la couleur du verre. La formation d'inhomogénéités ou de défauts tels que des bulles peuvent également être dus à la pollution du verre par les matériaux mis à son contact ;

- Des propriétés mécaniques satisfaisantes alliant résistance mécanique et ductilité ;
- Le platine ainsi que les alliages à base de platine sont recyclables à 100%. Les inclusions ainsi que les dépôts de verre peuvent être éliminés par immersion dans des bains d'acide fluorhydrique permettant ainsi une baisse significative des coûts occasionnés par l'utilisation de tels matériaux.

L'utilisation du platine pur pour la réalisation d'éléments destinés au contact avec le verre fondu a été limitée par sa résistance mécanique ainsi que par sa résistance au fluage à haute température. Ainsi, l'utilisation de tels matériaux à des températures supérieures à 1000°C et pour des durées excédant un an n'est pas possible. Leur défaut majeur est une recristallisation extrêmement rapide à des températures supérieures à 1200°C conduisant à leur rupture prématurée. Le platine a alors été allié à d'autres éléments nobles tels que le rhodium (jusqu'à 40% massique) ou l'iridium en solution solide avec le platine. Malgré une résistance mécanique accrue, la croissance élevée des grains conduit également à une détérioration rapide des propriétés mécaniques des matériaux. De plus, sous atmosphère réductrice, les alliages à base de platine peuvent être endommagés par la contamination d'éléments métalliques ou semi-métalliques. Ceux-ci, initialement présents sous forme d'oxydes dans le verre, se réduisent puis s'allient au platine pour former dans certains cas des composés à bas point de fusion.

Afin d'augmenter la résistance mécanique et de retarder de façon significative la croissance de grains des alliages à base de platine, des alliages ODS ^[2] (Oxide Dispersion Strengthened) ont été développés. L'amélioration des propriétés mécaniques de ces matériaux est liée à l'insertion de particules dures et non-métalliques dans une matrice de platine (ou Pt/Rh) thermodynamiquement stable. Ces matériaux sont généralement issus du pressage à chaud de poudres métalliques contenant une concentration définie de particules d'oxydes métalliques tels que ZrO_2 ou Y_2O_3 . Cette gamme de matériaux présente une structure de grains extrêmement stable, une résistance mécanique fortement accrue due au blocage des dislocations par les particules d'oxydes ainsi qu'une résistance élevée contre la contamination par des éléments issus du verre. Malheureusement, ces matériaux se sont révélés également difficilement soudables et très fragiles lors de chocs thermiques.

Le platine a également été utilisé en tant que revêtement pour la protection contre la corrosion par le verre fondu de thermocouples et d'éléments en alumine. Une fois de plus, les coûts considérables engendrés par le dépôt de tels revêtements a restreint le développement de ces

matériaux qui en définitive ne montraient que des performances moyennes. L'industrie du verre est donc toujours à la recherche de matériaux pouvant remplacer les alliages à base de platinoïdes. Dans cette optique, MoSi_2 est un composé possédant un fort potentiel : il est connu pour sa haute température de fusion (2030°C), sa faible densité (6.24 g.cm^{-3}) ainsi que pour ses conductivités électriques et thermiques élevées. Les premiers travaux ont confirmé le potentiel de MoSi_2 pour des applications verrières ^[3]: les cinétiques de corrosion sont comparables à celles de certains matériaux couramment utilisés dans ce milieu. A condition d'améliorer encore sa résistance à la corrosion par le verre fondu, MoSi_2 pourrait être un substitut intéressant de certains alliages à base de platine, et ceci jusque 1350°C .

I.B.2. Matériaux pour l'industrie aéronautique

Dans le but d'augmenter les températures de fonctionnement des turbines afin d'améliorer leur rendement et par conséquent de diminuer la consommation de combustible, l'industrie aéronautique développe aujourd'hui encore des matériaux spécifiques.

Au-dessus de 1150°C , les métaux précieux sont fréquemment utilisés dans la composition de matériaux massifs, spécialement dédiés aux lanceurs de satellite. Ces alliages à base de matériaux précieux sont les mêmes que ceux utilisés dans l'industrie verrière : Pt/10Rh, Pt/20Rh, Pt/30Ir alloys, ODS (Pt DPH) ^[3]. Ils montrent jusqu'à 1700°C une bonne stabilité chimique, une résistance à l'oxydation et des performances mécaniques satisfaisantes. Malheureusement, ces matériaux présentent également les inconvénients de posséder des densités élevées et d'être chers.

Une étude récente ^[4] a été réalisée dans le but de trouver de nouveaux matériaux de structure à base de métaux précieux pouvant trouver des applications au-dessus de 1150°C . La structure de ces derniers devrait être calquée sur celles des systèmes-types suivants:

- γ/γ' , composés d'un important volume de fins précipités en cohérence avec une matrice ductile (ex: superalliages base nickel),
- β/β' , composés de précipités de structure cubique à face centrée contenue dans une matrice ductile possédant la même structure (ex: alliages ferritiques basés sur le système Fe-Cr-Al),
- Matériaux composites permettant le durcissement de matrices ductiles.

Les résultats obtenus sont prometteurs, mais comme le souligne Wolff, ces matériaux ne sont qu'aux prémices de leur développement. Toutefois, Fleischer estime que leur prix

extrêmement élevé devrait limiter leur utilisation à des températures inhabituellement élevées et pour lesquelles la résistance à la corrosion est vitale ^[5].

A des températures inférieures à 1150°C, les alliages base nickel représentent les matériaux de référence pour les applications haute température de l'industrie aéronautique : ils montrent de très bonnes propriétés mécaniques et sont protégés contre les attaques chimiques par des revêtements d'aluminiures. Ces derniers offrent une protection satisfaisante en formant une couche d'alumine qui constitue une barrière contre les espèces agressives de l'atmosphère. Toutefois, la durée de vie des composants est sévèrement limitée par l'attaque chimique simultanée à l'écaillage de la couche d'alumine qui se produit lors des cyclages thermiques subis en conditions réelles de fonctionnement. L'ajout de platine aux revêtements d'aluminiures apporte des solutions satisfaisantes à cette problématique. En effet, le platine est connu pour favoriser la formation sélective de l'alumine et pour améliorer de façon efficace son adhérence à la surface des revêtements. Les revêtements d'aluminiures de platine sont usuellement synthétisés par un procédé faisant intervenir deux étapes : le dépôt électrochimique d'une couche de platine puis une aluminisation standard par cémentation (« pack » ou « out of pack ») ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

Les enjeux pour l'industrie aéronautique sont d'ordres économiques, énergétiques mais également environnementaux. L'augmentation de 10°C de la température de service des turbines d'avions devrait pouvoir réduire de 1% la consommation en carburant, équivalant à :

- une économie de 15 M€ par an pour une compagnie aérienne de trois cents avions,
- mais aussi à une réduction de 150 000 tonnes de rejets en CO₂ par an, allant ainsi dans le sens des normes mises en place par la communauté européenne.

L'amélioration de la résistance à l'oxydation des revêtements d'aluminiures de platine actuels passe par la compréhension des mécanismes thermomécaniques (associant propriétés chimiques et mécaniques) conduisant à la dégradation des revêtements.

I.C. Objectifs de l'étude et améliorations attendues

Le but de la présente étude est d'évaluer l'influence des métaux nobles sur les phénomènes d'oxydation et de corrosion affectant les matériaux utilisés à haute température. Plus précisément, nous nous proposons d'étudier d'une part, l'effet des additions de platine et de

ruthénium sur la résistance de MoSi_2 à la corrosion par le verre fondu à 1350°C et d'autre part, l'influence du platine sur la résistance à l'oxydation cyclique à 1150°C de revêtements d'aluminiures.

La façon d'aborder les deux études sera cependant très différente. En effet, seuls quelques travaux ont été jusqu'à maintenant réalisés sur le comportement de MoSi_2 en milieu verre fondu et aucune donnée concernant les systèmes Mo-Si-X (où X = Pt, Ru) n'est disponible dans la littérature. Au contraire, les études concernant les revêtements d'aluminiures pour alliages base nickel sont nombreuses. Les deux parties de ce travail seront donc abordées comme suit :

➤ MoSi₂ modifiés par Pt et Ru

Les objectifs sont:

- d'établir par le biais de synthèses sur poudres et de couples de diffusion les équilibres de phases dans les systèmes Mo-Si-Pt and Mo-Si-Ru à 1150°C et 1400°C , respectivement ;
- de déterminer les structures cristallographiques des nouvelles phases mises en évidence par l'exploration des diagrammes de phases ;
- de tester la résistance à la corrosion en milieu verre fondu de MoSi_2 pur ainsi que celles des nouveaux composés issus des systèmes Mo-Pt-Si et Mo-Ru-Si. Des tests d'immersion en verre fondu associés à des mesures électrochimiques (voltamétrie, mesures de résistances de polarisation, diagrammes d'Evans) permettront la caractérisation de leurs performances vis à vis de la corrosion par le verre fondu ;
- d'identifier les mécanismes de corrosion.

➤ Revêtements d'aluminiures de platine

Les objectifs sont:

- de réaliser une comparaison entre le comportement à l'oxydation cyclique à 1150°C de différents types d'aluminiures de nickel substitués ou non par le platine et déposés sur des substrats en PWA 1484 et CMSX-4 ;
- de préciser l'influence du platine sur la résistance à l'oxydation cyclique des revêtements d'aluminiure.

Références bibliographiques du chapitre I:

^[1] Johnson Matthey

Données disponibles sur le site internet *JM Platinum Today* www.platinum.matthey.com

^[2] B. Fischer

New platinum materials for high temperature applications, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 3, No. 10, 2001, 811-820

^[3] Y.S. Park, D.P Butt, R. Castro, J. Petrovic, W. Johnson

Durability of molybdenum disilicide in molten alkali borosilicate glass, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 261, 1999, 278-283

^[4] I.M. Wolff, P.J. Hill

Platinum metals-based intermetallics for high temperature service, *Platinum Metals Rev.*, Vol. 44, 2000, 158-166

^[5] R.L. Fleischer

Intermetallic compounds for high-temperature structural use, *Platinum Metals Rev.*, Vol. 36, 1992, 138-144

**II. Effet des ajouts de platine et de
ruthénium sur la résistance à
la corrosion par le verre fondu
de MoSi_2**

II.A. Etude bibliographique

II.A.1. Bilan bibliographique des bordures binaires intervenant dans les systèmes ternaires Mo – X – Si (X = Pt, Ru)

➤ Mo – Si :

Le diagramme de phases du système Mo-Si (Fig. II – 1) présente les trois composés intermétalliques MoSi_2 , Mo_5Si_3 et Mo_3Si dont les températures de fusion sont toutes supérieures à 2000°C . La phase cubique Mo_3Si se décompose péritectiquement à 2025°C tandis que Mo_5Si_3 , qui est tétragonale, présente une fusion congruente à 2180°C . MoSi_2 , quant à lui, révèle une transformation polymorphique aux environs de 1900°C [1] avant de fondre de façon congruente à 2020°C . Les structures « basse température » et « haute température » de MoSi_2 sont respectivement quadratique (I4/mmm) et hexagonale (P6₂22). Boettinger et al. [2] n'observèrent cependant aucune transformation polymorphique dans un composé MoSi_2 de haute pureté. Ils attribuèrent le passage de la forme quadratique de MoSi_2 à sa forme hexagonale à la présence d'impuretés.

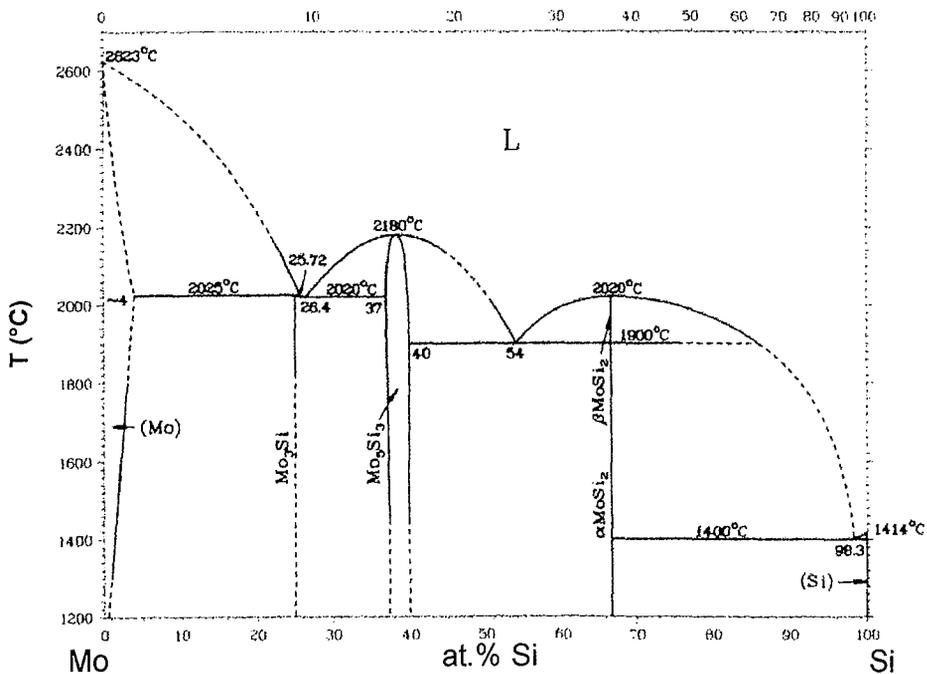


Fig. II - 1: Diagramme d'équilibre de phases du système Mo – Si [2].

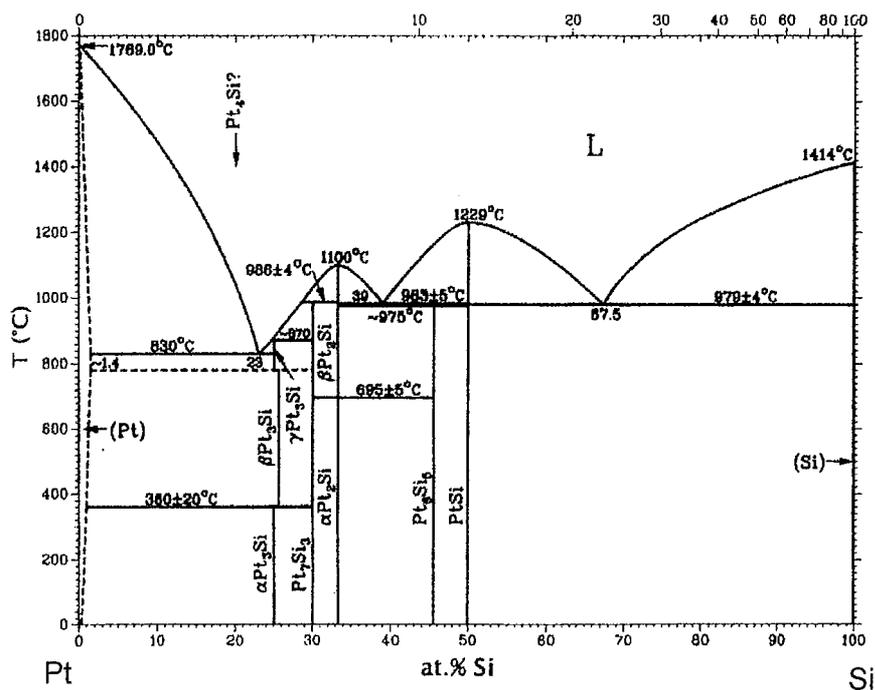


Fig. II - 2: Diagramme d'équilibre de phases du système Pt – Si [3].

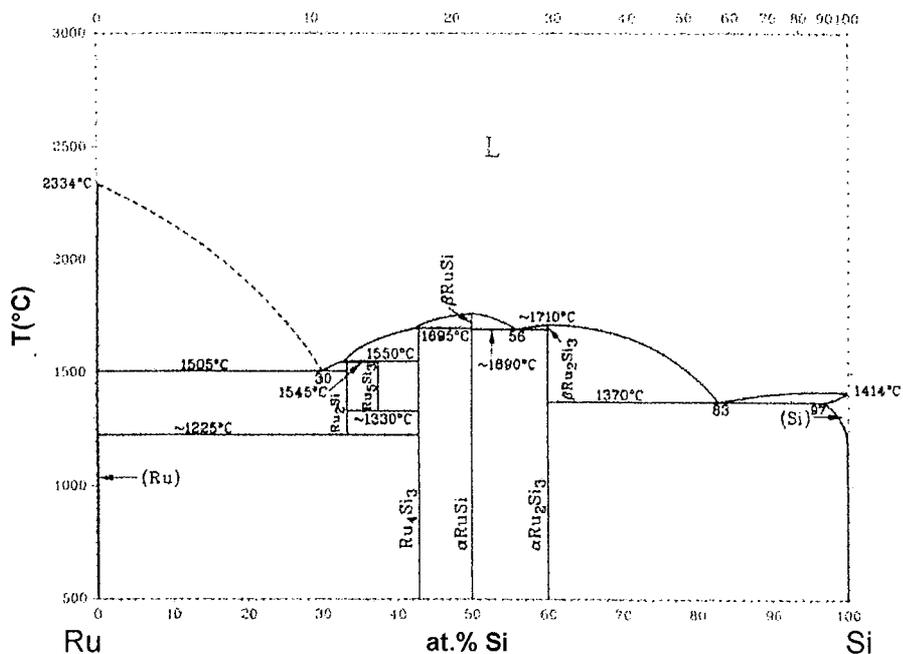


Fig. II – 3: Diagramme d'équilibre de phases du système Ru – Si [6].

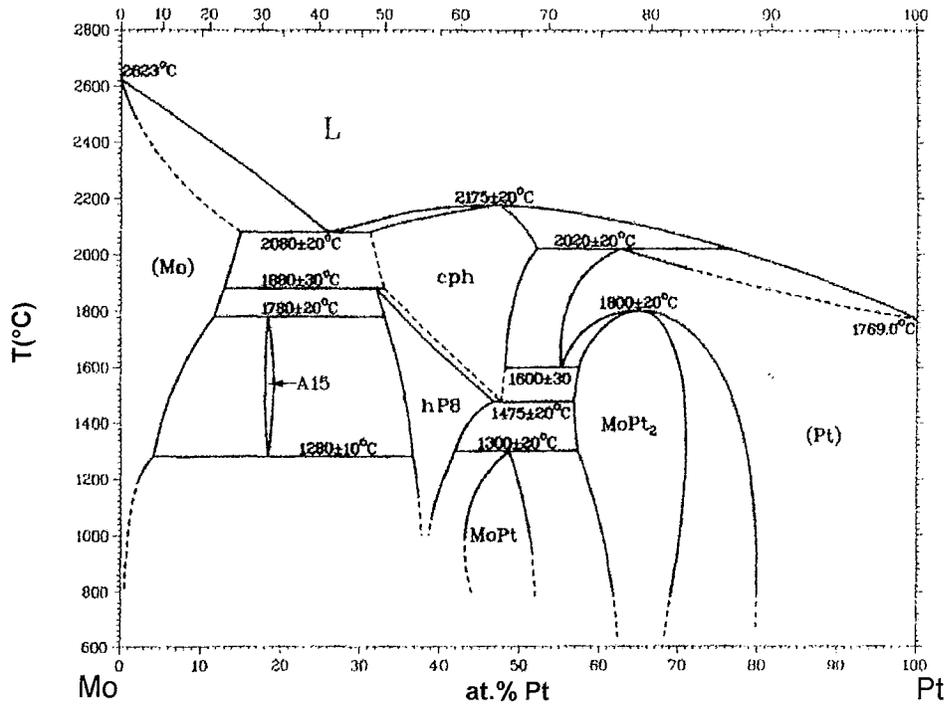


Fig. II - 4: Diagramme d'équilibre de phases du système Mo - Pt [3].

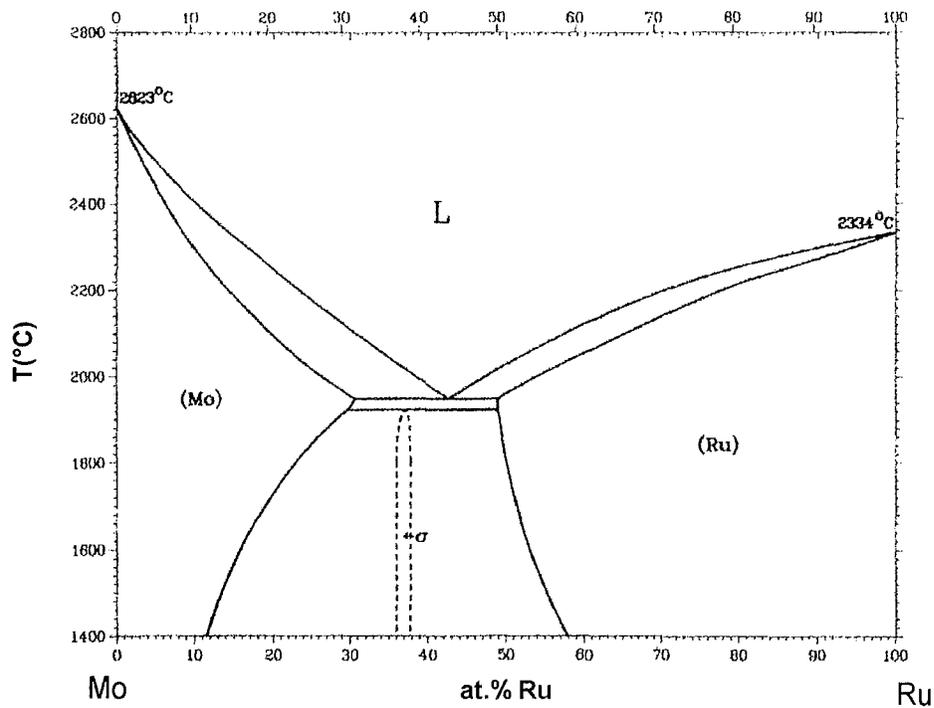


Fig. II - 5: Diagramme d'équilibre de phases du système Mo - Ru [3].

➤ Pt – Si :

Le diagramme de phases du système Pt-Si (Fig. II – 2) indique l'existence de nombreux composés intermétalliques dont les températures de fusion sont relativement basses. Ainsi, seul le composé PtSi fond à une température supérieure à 1000°C. Il cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pnma (structure type MnP).

➤ Ru – Si :

Le système Ru-Si (Fig. II – 3) présente cinq composés intermétalliques dans la gamme de températures nous intéressant. Le composé stœchiométrique RuSi cristallise sous deux formes ^[15] : CsCl à haute température et FeSi à basse température. La température de transition est de l'ordre de 1300°C pour le composé équiatomique mais possède une forte dépendance avec la composition de RuSi ^[4]. Engström ^[19] et Weitzer ^[18] ont mis en évidence les composés Ru₄Si₃ et Ru₅Si₃ respectivement. L'existence de cette dernière phase a été récemment remise en cause par Perring ^[6].

Le composé Ru₂Si₃ possède la structure orthorhombique Pbcn ^[6,20] avant de changer de structure à haute température ($\approx 1370^\circ\text{C}$). Aucune donnée concernant la structure haute température n'a pu être trouvées dans la littérature.

➤ Mo – Pt :

Le diagramme de phases proposé par Flükiger ^[7] (Fig. II – 4) rapporte l'existence de quatre composés intermétalliques entre 1000 et 1400°C. Notons simplement les domaines de stabilité particulièrement étendus pour les phases Mo₃Pt₂, MoPt et MoPt₂.

➤ Mo – Ru :

Gürler ^[8] a récemment étudié les équilibres de phases dans le système Mo-Ru dans la gamme de températures 700-1200°C. L'analyse d'alliages solidifiés ultra rapidement lui a permis de confirmer à 1200°C l'existence de la phase σ (Fig. II – 5). En accord avec le diagramme de phases donné par Brewer et Lamoreaux ^[3], aucun autre intermétallique n'a été mis en évidence dans ce système. Le domaine d'existence de la phase σ ne peut dépasser les limites 36,7-39,4 at.% de ruthénium. Il est également intéressant de noter que les solubilités de Ru et de Mo dans les solutions solides de molybdène et de ruthénium respectivement sont particulièrement étendues. On peut observer à la température du palier eutectique des solubilités atteignant jusqu'à environ 32 at.% de Ru et 51 at.% de Mo.

Le tableau II – 1 regroupe les caractéristiques cristallographiques ainsi que les températures de fusion de l'ensemble des phases pouvant potentiellement intervenir dans l'étude des systèmes ternaires Mo – X – Si (X = Ru, Pt) entre 1000 et 1400°C.

	Phase	Température de fusion (°C)	Groupe spatial	Paramètres de maille (Å)	Ref .
Elements métalliques	Mo	2623	Im3m (W)	a = 3,147	[9]
	Ru	2334	P6 ₃ /mmc (Mg)	a = 2,705 c = 4,281	[10]
	Pt	1769	Fm3m (Cu)	a = 3,923	[11]
	Si	1414	Fd3m (C _{diamant})	a = 5,430	[12]
Mo - Si	Mo ₃ Si	2025	Pm3n (Cr ₃ Si)	a = 4,897	[13]
	Mo ₅ Si ₃	2180	I4/mcm (W ₅ Si ₃)	a = 9,650 c = 4,911	[5]
	α - MoSi ₂	2020	I4/mmm (MoSi ₂)	a = 3,211 b = 7,824	[14]
	β - MoSi ₂	2020	P6 ₂ 22 ---	a = 4,622 c = 6,646	[15]
Pt - Si	PtSi	1229	Pnma (MnP)	a = 5,567 b = 3,587 c = 5,927	[16]
Ru - Si	Ru ₂ Si	≈ 1550	Pnma (Co ₂ Si)	a = 5,279 b = 4,005 c = 7,418	[17]
	Ru ₅ Si ₃	---	Rh ₅ Ge ₃ (Pbam)	a = 5,246 b = 9,815 c = 4,023	[18]
	Ru ₄ Si ₃	≈ 1695	Pnma (Rh ₄ Si ₃)	a = 5,193 b = 4,021 c = 17,13	[19]

	RuSi	1870	Pm3m (CsCl)	a = 4,700	[9]
	RuSi	---	P2 ₁ 3 (FeSi)	a = 2,912	[9]
	α - Ru ₂ Si ₃		Pbcn (Ru ₂ Si ₃)	a = 11,05 b = 8,934 c = 5,533	[20]
	β - Ru ₂ Si ₃	1710	---	---	[5]
Mo - Pt	Mo ₆ Pt	1780 ± 20	Pm3n (W ₃ O)	---	[3]
	β - Mo ₃ Pt ₂	1880 ± 30	P6 ₃ /mmc (Ni ₃ Sn)	a = 5,572 b = 4,480	[20]
	MoPt	1300 ± 20	Pmma (β' AuCd)	a = 4,475 b = 2,729 c = 4,914	[22]
	MoPt ₂	1800 ± 20	Pmnn (FeS ₂)	a = 2,732 b = 4,900 c = 4,476	[23]
Mo - Ru	σ	---	P4 ₂ /mnm (FeCr)	a = 9,565 c = 4,936	[24]

Tab. II – 1: Propriétés des phases unaires et binaires rencontrées dans les systèmes Mo-Si, Pt-Si, Ru-Si, Mo-Pt et Mo-Ru dans la gamme de températures 1000-1400°C.

II.A.2. Etude bibliographique du comportement de MoSi₂ à haute température

II.A.2.a. Oxydation sèche de MoSi₂

Le comportement à l'oxydation de MoSi₂ a fait l'objet d'un grand nombre de travaux depuis les années 1960. Il a été établi que l'excellente résistance à l'oxydation à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) est due à la formation d'une couche dense et protectrice de silice. En revanche, les études ont également montré que le disiliciure de molybdène subit entre 400 et 600°C une corrosion pouvant conduire en seulement quelques minutes à la transformation intégrale du matériau en poudre. Ce phénomène, observé pour la première fois en 1955 par Fitzer^[25], est désigné sous le nom de « peste de MoSi₂ » par analogie avec la peste de l'étain^[26].

Néanmoins, contrairement à l'étain pour lequel cette dégradation est liée à une transformation cristallographique, la peste de MoSi_2 est attribuée à un mécanisme d'oxydation puisque le phénomène n'est pas observé sous atmosphère inerte [26].

La littérature permet de distinguer trois types de comportement à l'oxydation du disiliciure de molybdène. Ils sont relatifs aux trois gammes de température suivantes [27] :

- $300^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$, températures auxquelles MoSi_2 souffre du phénomène de peste
- $600^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$, gamme de températures intermédiaire dans laquelle le disiliciure de molybdène ne subit pas le phénomène de peste mais ne révèle pas non plus la formation d'une couche continue et « protectrice » de silice. Les oxydes formés sont mixtes $\text{SiO}_2/\text{MoO}_3$.
- $T > 1000^\circ\text{C}$, domaine de température dans lequel MoSi_2 est protégé de façon efficace par une couche dense de SiO_2 .

$300^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$

D'un point de vue thermodynamique, deux réactions d'oxydation du disiliciure de molybdène sont envisageables [28]:

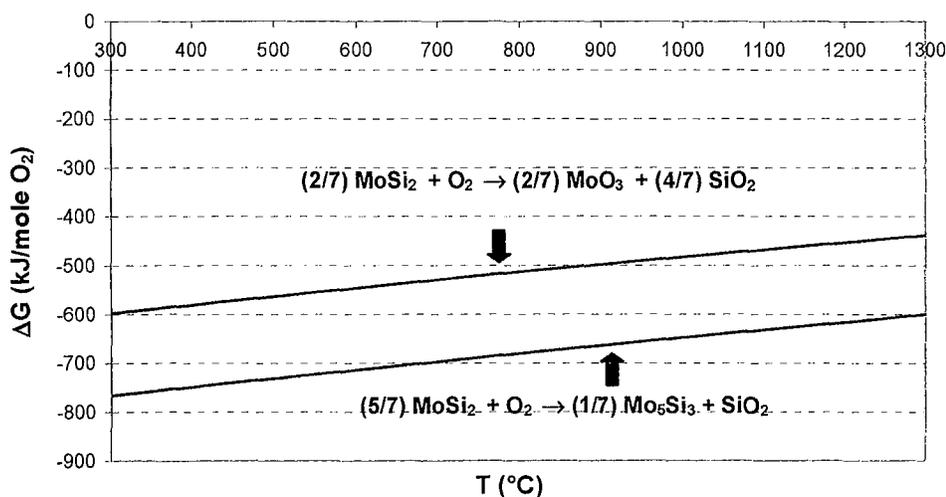
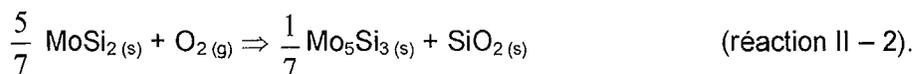
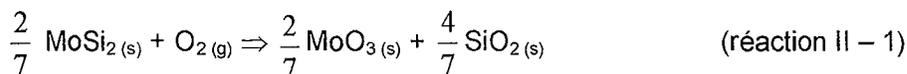


Fig. II - 6: Energie libre des réactions d'oxydation de MoSi_2 [28].

Le calcul par Liu ^[28] de l'énergie libre des deux réactions précédentes a montré qu'elles sont toutes deux possibles à haute température (Fig. II – 6) avec une légère préférence pour la réaction menant à la formation de Mo_5Si_3 et de silice. Ceci est de plus en accord avec la coupe isotherme du diagramme d'équilibre ternaire du système Mo – Si – O (voir Fig. II – 7) à 773 K selon lequel MoSi_2 est en équilibre avec SiO_2 et Mo_5Si_3 , mais pas avec MoO_3 . Or, les analyses des produits de corrosion issus d'échantillons de MoSi_2 oxydés entre 400 et 600°C montrent ^[30] la formation d'aiguilles de MoO_3 , de « clusters » de SiO_2 et de grains de MoSi_2 résiduels.

Puisque la formation simultanée des oxydes MoO_3 et SiO_2 lors du phénomène de peste ne peut être thermodynamiquement expliquée, le mécanisme doit trouver son origine dans des considérations d'ordre cinétique. Chou ^[31] a étudié la cinétique de peste à des températures comprises entre 375 et 500°C. Il a montré que si l'on trace la variation de volume des échantillons de MoSi_2 en fonction de la durée d'oxydation, on peut mettre en évidence lors du phénomène de peste l'existence d'une phase de nucléation suivie d'une phase de croissance (voir Fig. II – 8). Ceci est en accord avec les conclusions de nombreux auteurs ^[33,37] qui ont également observé l'existence d'une phase « d'incubation » précédant la dégradation catastrophique de MoSi_2 .

Durant la phase dite de croissance, MoSi_2 subit une très nette expansion en volume. La formation de MoO_3 serait à l'origine de cette variation de volume induisant des contraintes résiduelles dans le matériau et conduisant à sa rupture. D'après Chou et Yanagihara ^[32], la variation du volume molaire de MoSi_2 doit pouvoir atteindre une augmentation de l'ordre de 250% si l'on admet que l'oxydation de MoSi_2 conduit à la formation simultanée de MoO_3 et de SiO_2 . Chou a encore montré que la variation de volume suit une loi linéaire proportionnelle à la durée d'oxydation. Celle-ci permet de calculer une énergie d'activation pour la phase de croissance de l'ordre de 27,6 kcal/mole. Cette dernière est en très bon accord avec celle mesurée par Meschter ^[33] (27,2 kcal/mole) en considérant la variation de masse de MoSi_2 lors de son oxydation entre 400 et 600°C.

L'ordre de grandeur de ces valeurs est nettement inférieur à celui déterminé pour des températures supérieures à 1000°C (80 kcal/mole ^[34,35]). Selon Chou, la faible valeur calculée pour les températures de peste s'explique par la diffusion « relativement » facile d'oxygène aux joints de grains tandis qu'à plus haute température, la diffusion plus difficile du silicium en phase solide au travers de la couche de silice devient l'étape limitante du mécanisme d'oxydation.

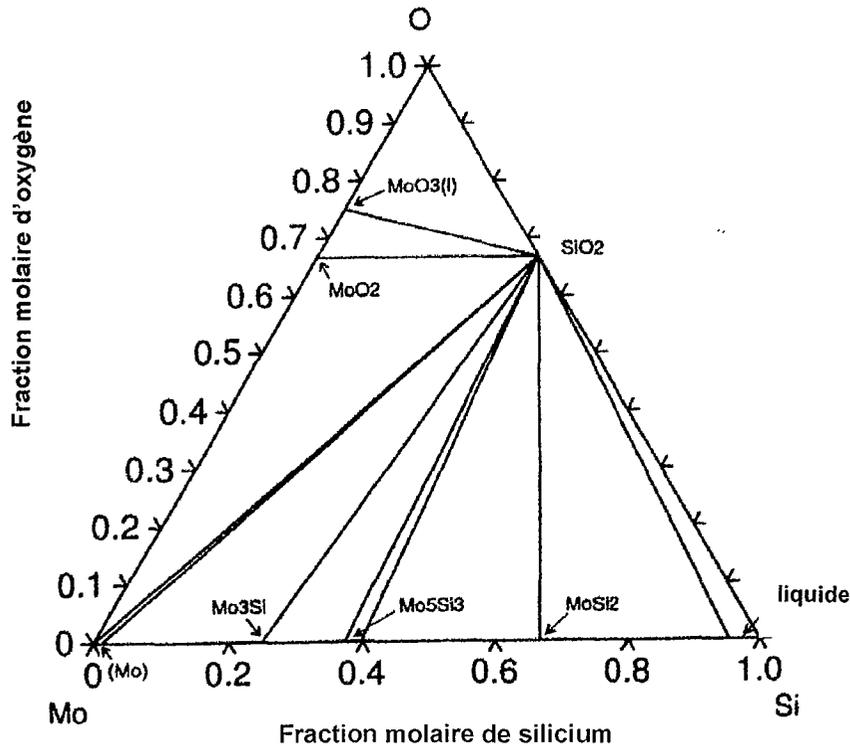


Fig. II – 7 : Coupe isotherme à 773 K du diagramme d'équilibre ternaire Mo – Si – O [27].

Cette interprétation est en accord avec certains travaux [36] soulignant une oxydation particulièrement marquée au niveaux des hétérogénéités du matériau tels que pores, fissures et joints de grains. De nombreux auteurs [33,36-43] en ont conclu que le phénomène de peste n'est pas intrinsèque à MoSi₂ mais découle de la microstructure du matériau et notamment de ses hétérogénéités.

Chou et al. [30] ont également proposé qu'en plus de contraintes internes dues à la formation au cœur du matériau de mélanges d'oxydes solides MoO₃/SiO₂, la forte pression partielle de vapeur de MoO₃ (9.10⁻³ Pa à 550°C [44]) doit également être responsable des contraintes internes menant au phénomène de peste.

Notons encore que des travaux [41] ont montré que les échantillons de MoSi₂ possédant un excédent de molybdène sont plus rapidement touchés par le phénomène de peste. A contrario, le dopage en silicium de MoSi₂ permet de prolonger la phase d'incubation mais pas

d'éliminer la phase de dégradation. Ces résultats sont en bon accord avec le principe selon lequel la phase de croissance débute lorsque l'approvisionnement en silicium n'est plus suffisant à assurer l'oxydation sélective du silicium.

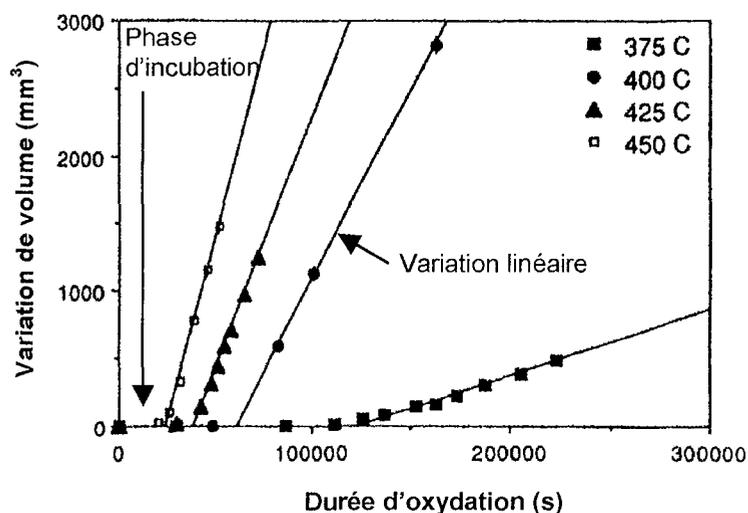


Fig. II – 8 : Variation en volume de MoSi₂ synthétisé par pressage à chaud (HP) en fonction de la durée d'oxydation ^[31]. Mise en évidence de la phase dite d'incubation ainsi que de la variation linéaire de volume en fonction de la durée d'oxydation.

600 < T < 1000°C

Le comportement à l'oxydation de MoSi₂ n'a été que peu étudié dans cette gamme de température. Bertziss ^[41] indique que MoSi₂ ne souffre plus du phénomène de peste à partir de 600°C. Bien que la couche d'oxyde formée ne puisse être qualifiée de protectrice, la volatilisation de MoO₃ qui débute à partir de 500°C diminue les contraintes internes et supprime le phénomène de peste. A 770°C, les vitesses de formation et de vaporisation de MoO₃ sont égales ^[47] si bien que MoO₃ disparaît progressivement des produits de corrosion pour finalement permettre la formation d'une couche de silice pure. Glushko et al. ^[48] montrèrent que la couche d'oxyde formée entre 600 et 700°C est riche en inclusions et en pores : elle présente une couleur brune foncée. L'auteur attribue la présence de pores à la vaporisation de MoO₃ qui diffuse à travers la couche d'oxyde et lui donne une couleur brune. Bartlett et al. ^[49,50] ont observé entre 800 et 1000°C la formation d'une couche de silice saturée en « clusters » d'oxydes de molybdène. Ces résultats sont cependant en désaccord avec ceux de Meschter ^[33] indiquant que la température de transition entre l'oxydation non-sélective et

sélective du silicium se trouve entre 500 et 550°C. D'après cet auteur une couche d'oxyde biphasée de couleur grise se formerait à 550°C tandis qu'à 600°C, l'oxydation de MoSi₂ conduirait à la formation d'une couche de silice pendant au moins les 200 premières heures d'exposition.

T > 1000°C

Selon Fitzer ^[51], même à haute température, l'oxydation de MoSi₂ débute par une phase de courte durée pendant laquelle silicium et molybdène sont tous deux oxydés. Ce n'est qu'après la formation d'une couche de SiO₂ suffisamment épaisse que la pression partielle d'oxygène à l'interface MoSi₂ – SiO₂ ne permet plus l'oxydation du molybdène. L'oxydation sélective du silicium est alors assurée : on parle d'oxydation « passive » à l'inverse de l'oxydation dite « active » au cours de laquelle Mo et Si sont tous deux oxydés.

Le domaine d'oxydation dite « passive » possède cependant des limites, même au-dessus de 1000°C. Matthias ^[52] a dressé sur la base de calculs thermodynamiques les limites des différents régimes d'oxydation en fonction de la température et la pression partielle d'oxygène (Fig. II – 9). Ce diagramme permet de déterminer les conditions de température et de pression nécessaires au phénomène de peste (région I). La zone II correspond à la gamme de température 600 < T < 1000°C étudiée précédemment pour PO₂ = 0,2 atm. Les domaines III et IV délimitent les domaines d'oxydation sélective du silicium. Néanmoins, lorsque la température augmente et que la pression partielle d'oxygène diminue (zone IV), la formation puis la volatilisation de SiO se produit et conduit à une accélération de la consommation du silicium à l'interface MoSi₂ – SiO₂.

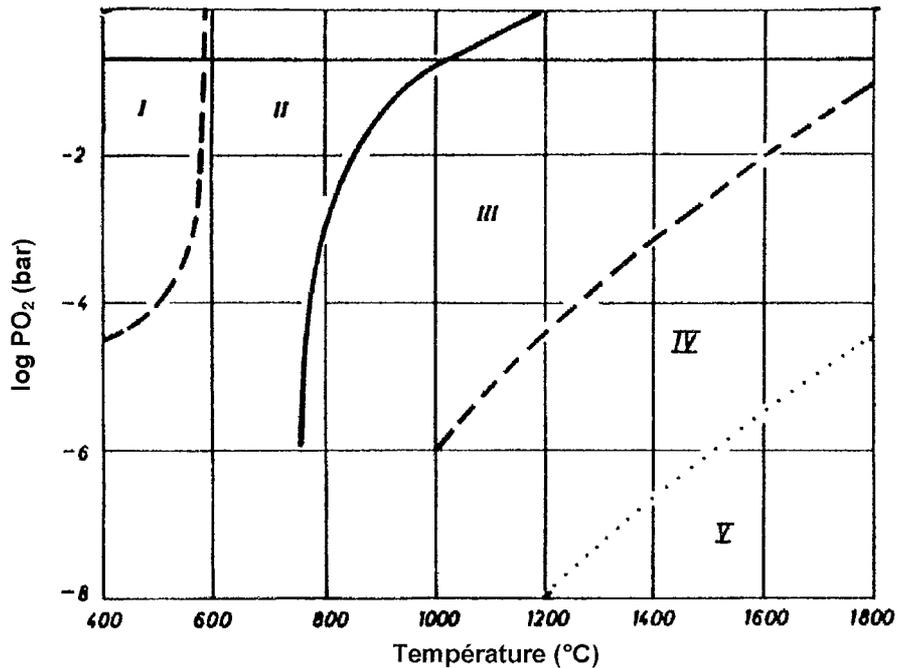


Fig. II – 9 : Domaines d'oxydation de MoSi₂ en fonction de la température et la pression partielle d'oxygène ^[62]. I et II représentent les domaines d'oxydation active, III et IV d'oxydation passive et V d'évaporation « totale ». La région I correspond au domaine de peste.

De nombreux travaux ^[25,34,39,49,51] ont montré que la vitesse d'oxydation de MoSi₂ suit une loi parabolique. La couche de silice formée est amorphe et forme un réseau de tétraèdres de SiO₄⁴⁻ contenant des lacunes interstitielles permettant la diffusion de l'oxygène vers l'interface MoSi₂ – SiO₂ ^[61]. La diffusion de l'oxygène au travers de la couche de silice a été proposée comme étant le mécanisme contrôlant la croissance de la couche d'oxyde ^[34,49,53,85,86]. Comme l'indique Becker ^[43], la majorité des auteurs admet que celle-ci se fait par voie gazeuse. Néanmoins, Zheng ^[54] remarqua à 1300°C une brusque variation des énergies d'activation : il en conclut que pour des températures inférieures à 1300°C, l'oxygène diffuserait préférentiellement par voie gazeuse tandis qu'au-dessus de 1300°C, la diffusion se ferait par le transport de l'ion O²⁻ via le réseau lacunaire de l'oxygène dans SiO₂ solide.

Glushko ^[48] a montré par microscopie électronique à transmission que les couches d'oxyde formées à 1000 et 1100°C sont constituées d'une matrice de silice amorphe contenant des îlots de cristobalite. D'après de nombreux auteurs ^[41,50,55,56], la cristobalite serait la forme la plus fréquente de la silice entre 1200 et 1600°C. Ces résultats sont en désaccord avec l'observation de Fitzer ^[25] qui ne put mettre en évidence à 1300°C la formation de silice cristallisée. L'auteur attribua néanmoins ce résultat à la présence d'éléments étrangers, tels que des oxydes de molybdène, empêchant la cristallisation de la silice. Wirkus ^[34] proposa

également la formation d'une couche de silice mi-cristallisée, mi-amorphe à 1500°C. D'autres études ^[43,57,58] ont encore mis en évidence la formation de tridymite entre 1000 et 1200°C se transformant après quelques heures d'oxydation à 1300°C en cristobalite. La transition tridymite → cristobalite se déroulerait aux environs de 1300°C; à 1400°C, les mesures de diffraction des rayons X ont montré que la cristobalite se forme immédiatement. Enfin, Bertziss ^[41] rapporta encore la possibilité de formation d'une couche de silice cristallisée jusque 1700°C. Jusqu'à cette température, SiO₂ est cristallisée puis adopte une structure amorphe pour des températures supérieures.

Lorsque la couche de SiO₂ est suffisamment dense et que la pression partielle d'oxygène est trop faible pour permettre la formation d'oxydes de molybdène, la consommation de silicium à l'interface MoSi₂ – SiO₂ devrait conduire à la formation de Mo₅Si₃. Certains auteurs ont confirmé la présence de couches ^[55] ou de particules ^[39,56] de Mo₅Si₃ sous la couche de silice. Melsheimer ^[57] explique cependant que Mo₅Si₃ se forme préférentiellement entre 1000 et 1200°C, températures auxquelles la silice adopterait la structure tridymite. Au delà, la disparition progressive de Mo₅Si₃ coïnciderait avec la transformation de la structure de la silice en cristobalite. La diffusion plus aisée au travers de la cristobalite de MoO₃ associée à l'augmentation significative de sa vaporisation à partir de 1200°C permettrait, selon Melsheimer ^[57], de réduire l'excès de molybdène à l'interface MoSi₂ – SiO₂ et de faire disparaître le composé Mo₅Si₃.

La vaporisation de MoO₃ serait également à l'origine de la formation de bulles pouvant atteindre des dimensions relativement importantes dans la couche de silice. Fitzer ^[59] observa pour la première fois ce phénomène pour des échantillons de MoSi₂ possédant un léger excès en silicium. Après refroidissement, les bulles présentaient une couleur brune. Lohfeld ^[60] attribue également leur formation à 1700°C à la vaporisation d'importantes quantités de MoO₃ et en particulier lorsque la diffusion de cet oxyde, dont la formation est favorisée par la présence de grains de Mo₅Si₃ à proximité de l'interface MoSi₂ – SiO₂, devient supérieure à celle de l'oxygène dans la couche de silice.

II.A.2.b. MoSi₂ et la corrosion en milieu verre fondu

II.A.2.b.i. Le milieu verre fondu

Comme en milieu aqueux, on peut distinguer en milieu verre fondu la corrosion dite « endomorphique », liée essentiellement aux propriétés structurale et texturale du métal, de la

corrosion dite « exomorphique », dépendant des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices du verre ^[61]. Dans cette partie, les mécanismes de corrosion dits exomorphiques seront essentiellement présentés. Les principes réactionnels de la chimie en milieu verre fondu seront brièvement décrits.

➤ Formation, structure et compositions des verres

La cristallisation de certaines substances peut être évitée lorsqu'elles passent suffisamment rapidement de l'état liquide à l'état solide. Lors de la phase de solidification, on observe à une température notée T_g une soudaine variation des propriétés physiques du liquide, avec notamment une augmentation de sa viscosité. Cette dernière est à l'origine du ralentissement des mouvements moléculaires et atomiques et permet de figer la structure dans un état amorphe. On parle alors de vitrification ou de transition vitreuse. Cette dernière ne peut cependant pas être définie comme étant une transformation thermodynamique car elle correspond plutôt à un effet cinétique dû au ralentissement de la diffusion au sein du liquide. Le verre est donc un solide non cristallin ne présentant pas d'ordre à longue distance et possédant un état particulier de la matière : l'état vitreux.

Ce dernier n'est pas caractéristique des verres d'oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , ...) couramment observés dans la vie courante mais peut également être observé pour de nombreux composés tels que les polymères (polyéthylène, polystyrène, ...), les sels fondus (carbonates, ...), les composés organiques (méthanol, éthanol, ...), les alliages métalliques (CuZn , PdSi , ...) et même certaines solutions aqueuses (KOH , LiCl , ...).

Dans le cas des verres d'oxydes, Zachariasen ^[62] proposa dès 1932 les conditions nécessaires à la formation d'un verre :

- Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes,
- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant un atome A doit être limité (4 au maximum),
- Les polyèdres de l'oxygène formés autour d'un atome A peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arrêtes ni de faces communes,
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Ces règles se révélèrent en très bon accord avec la réalité puisque les oxydes de formule A_2O et AO ne vérifiant pas ces critères ne vitrifient pas. Au contraire, les oxydes de formule type A_2O_3 , AO_2 , A_2O_5 , AO_3 et A_2O_7 présentent une transition vitreuse à condition que les polyèdres de coordination formés par l'oxygène soient :

- Des plans triangulaires dans le cas de A_2O_3 ,
- Des tétraèdres dans le cas de AO_2 et A_2O_5 ,
- Des octaèdres dans le cas de AO_3 et A_2O_7 .

Cette classification possède cependant ses limites lorsqu'il s'agit d'expliquer la formation de certains verres d'oxydes. Le développement de modèles plus complexes faisant intervenir la nature des liaisons chimiques n'a pas suffi à comprendre dans les moindres détails les critères de leur formation. Ils permirent cependant de séparer trois familles d'oxydes couramment rencontrés dans la composition de verres (voir tab II - 2):

- Les composés « formateurs de réseau », qui forment le réseau vitreux,
- Les composés « modificateurs de réseau », qui perturbent le développement du réseau vitreux à longue distance,
- Les composés « intermédiaires », qui sont soit formateurs, soit modificateurs selon la composition du verre.

Type d'oxydes	Oxydes
Formateur	$SiO_2, B_2O_3, GeO_2, P_2O_5, Sb_2O_5, As_2O_5, V_2O_5$
Modificateur	$Li_2O, Na_2O, K_2O, CaO, BaO, Sc_2O_3, La_2O_3, Y_2O_3, SnO_2, Ga_2O_3, In_2O_3, MgO, Li_2O, Cs_2O, HgO$
Intermédiaire	$Al_2O_3, PbO, ZnO, CdO, TiO_2, ThO_2, BeO, CdO, ZrO_2$

Tab. II - 2: Familles d'oxydes participant à la composition des verres.

Enfin, d'une manière générale, on peut considérer que le verre est constitué d'anions provenant de l'oxyde formateur (silicates, borate, phosphates,...) ainsi que de cations provenant de l'oxyde modificateur. Dans le cas des silicates fondus, constitués de tétraèdres d'oxygène au centre desquels se trouve l'ion Si^{+IV} , ces cations s'insèrent dans la structure du verre en détruisant des liaisons Si - O. Ceci a pour effet de faire apparaître (voir Fig. II - 10) :

- Un atome d'oxygène pontant (lié à deux cations Si^{+IV}) et un ion oxyde libre issu de deux atomes d'oxygène non pontants,
- Ou une scission par capture d'un ion oxyde libre.

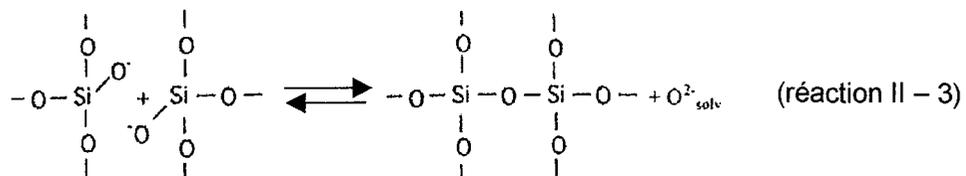
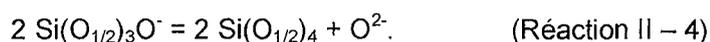


Fig. II - 10: Réaction d'autosolvolyse des silicates.

Cette transformation peut être perçue comme une autosolvolyse des silicates obéissant au principe d'oxoacidité selon lequel l'autoionisation du solvant peut se produire par le biais du transfert d'une particule autre que le proton. Dans les phases liquides ionisées à haute température, l'ion O^{2-} joue fréquemment ce rôle. D'une manière générale, ce dernier, donneur de doublet électronique, peut se combiner aux accepteurs, appelés oxoacides. Les produits de ces associations sont appelés oxobases et peuvent agir comme donneurs de O^{2-} . Enfin, selon le principe d'oxoacidité, cet ion est la base la plus forte pouvant exister en milieu verre fondu. Notons encore, qu'un formalisme spécifique aux silicates fondus a été introduit par Paul ^[63]. Les tétraèdres d'oxygène centrés sur un atome de silicium sont notés $Si(O_{1/2})_4$, soulignant le partage de chaque oxygène pontant entre deux tétraèdres. De même, les tétraèdres contenant un oxygène non pontant sont notés $Si(O_{1/2})_3O^-$. La réaction d'autosolvolyse devient alors :



➤ Chimie des milieux verres fondus

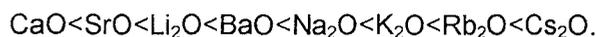
- Principe d'oxoacido-basicité :

Ce principe a été énoncé par Lux et Flood ^[64,65], et définit la réaction acide-base en milieu verre fondu comme étant l'échange de l'ion oxyde O^{2-} entre particules acceptrices, appelées oxoacides, et particules donneuses, appelés oxobases. Gutman ^[66] généralisa plus tard ce concept par le principe d'ionotropie selon lequel un acide est donneur de particules positives ou accepteur de particules négatives; inversement, une base peut donner des particules négatives ou accepter des particules positives.

En milieu verre fondu, on peut donc définir une échelle d'acido-basicité caractérisée par la grandeur $pO^{2-} = -\log(aO^{2-})$, où (aO^{2-}) est l'activité en ions oxyde dans le milieu. Les constantes d'équilibre des réactions d'autodissociation des différents milieux permettent de plus, en théorie et par analogie au milieu aqueux, de définir l'étendue du domaine d'acidobasicité. L'expérience a cependant montré que la concentration en ions oxydes dans les milieux verre fondu est très faible et qu'elle est tamponnée par les différents équilibres entre espèces silicatées. Ceci serait dû à la vitesse particulièrement rapide des transformations - oxygène pontant/oxygène non pontant - dans le réseau silicaté si bien que seule une très faible concentration en ions oxydes peut être considérée comme réellement libre.

L'oxobasicité des verres fondus est plus une grandeur relative fixée par rapport à la facilité qu'ont les éléments alcalins ou alcalino-terreux présents dans le réseau silicaté à céder ou à

accepter des ions oxydes. On admet généralement que l'oxobasicité augmente dans l'ordre suivant :



- Principe d'oxydoréduction en milieu verre fondu :

En milieu verre fondu, la relation entre une espèce oxydante et une espèce réductrice est généralement formalisée par l'équation suivante :



Les mécanismes d'oxydoréduction en milieu verre fondu subissent donc l'influence de l'ion oxyde agissant comme stabilisateur des états d'oxydation les plus élevés en abaissant les potentiels normaux des systèmes leur correspondant ^[67]. Les variations d'enthalpie libre des réactions types II - 5 permettent d'accéder par le biais de la relation $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ aux potentiels standard des différents couples redox du milieu. Ces derniers sont généralement judicieusement classés en milieu verre fondu par rapport au couple redox de l'oxygène choisi comme référence : $E^\circ_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}} = 0\text{V}$. Cette échelle de potentiels permet alors de quantifier la tendance des réactions redox à se déplacer dans le sens correspondant à la réduction de l'oxydant le plus fort par le réducteur le plus fort.

Les milieux verre fondus, dans lesquels coexistent plusieurs couples redox, atteignent leur équilibre lorsque l'ensemble des couples participant aux réactions mises en jeu prennent une valeur identique de potentiel. Lorsqu'une échelle de potentiels a été établie pour le milieu particulier, il devient alors possible de déterminer la composition du système à l'équilibre. Ces prévisions sont souvent mises à défaut en solutions aqueuses suite à la lenteur de certaines réactions. Par contre, à haute température, les cinétiques de réactions sont accélérées, si bien que les prévisions thermodynamiques sont particulièrement bien vérifiées.

De plus, comme le souligne P. Claes ^[68], lorsqu'un liquide se trouve exposé à l'air et dans l'hypothèse où aucune contrainte diffusionnelle n'existe dans le système, la pression partielle de l'oxygène gazeux dans le liquide devrait être égale à celle dans l'atmosphère, c'est à dire à 0,21 atm dans le cas de l'air. Les activités de l'oxygène dans le verre et dans l'atmosphère ne peuvent cependant pas être égales car un gaz soluble ne se conforme pas à la loi de Raoult. Norton ^[69] a déterminé que le rapport entre la concentration de l'oxygène moléculaire dans le verre et celle dans l'atmosphère est égale à 0,01 à 978°C. Le même auteur a de plus montré

que ce coefficient ne varie que très peu avec la température. L'activité de l'oxygène moléculaire en milieu verre fondu peut donc être considérée comme constante et égale à 2.10^{-3} . La valeur du potentiel de réduction du couple de l'oxygène reste par conséquent également constante et fixe le potentiel sur lequel les autres couples redox du milieu s'alignent lorsque le milieu est à l'équilibre. Il est donc possible de déterminer l'état d'oxydation des différents éléments présents dans le milieu et ainsi de caractériser les propriétés oxydoréductrices du milieu.

➤ Mécanismes de corrosion

Comme l'indique Toussaint ^[71], les mécanismes de corrosion d'alliages métalliques en milieu verre fondu sont majoritairement dus à l'oxydation d'un élément de l'alliage associés à la réduction d'un composant du verre. Le mécanisme de réduction peut simultanément concerner :

- des ions métalliques de métaux plus nobles que ceux de l'alliage ^[72] (oxydation du fer en présence d'oxyde de cobalt CoO),
- des ions métalliques de métaux moins nobles que ceux de l'alliage ^[33,73] (oxydation de fer due à la réduction d'ions Na^+),
- des oxoanions et des composés gazeux dissous dans le milieu (SO_3^{2-} , CO_2 , SO_2 , O_2, \dots) ^[74-76].

Il en résulte que le potentiel de corrosion d'un métal est généralement un potentiel mixte et non pas un potentiel d'équilibre thermodynamique à proprement parler.

La stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte des produits de corrosion formés en surface des alliages métalliques constitue également un facteur prépondérant régissant la résistance à la corrosion par le verre fondu. Ainsi les produits formant des solutions liquides avec la silice se dissolvent dans le milieu verre fondu et ne peuvent apporter une protection efficace au matériau. En revanche, les produits en équilibre thermodynamique avec la silice sont potentiellement protecteurs.

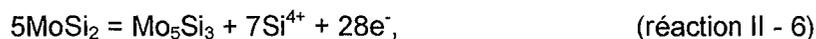
Enfin, la corrosion en milieu verre fondu peut être accentuée par des phénomènes d'érosion dus à l'importante viscosité des verres. Les assiettes de fibrage utilisées pour la fabrication de fibres de verre sont par exemple particulièrement soumises à ce type de corrosion.

II.A.2.b.ii. Modèles des mécanismes de corrosion par le verre fondu de MoSi₂

En s'appuyant sur des calculs thermodynamiques dans les systèmes Mo – O, Mo – Si – O et Na₂O – CaO – SiO₂, Muan ^[77] a pour la première fois proposé d'utiliser MoSi₂ en milieu verrier. Les premiers tests réalisés sur des électrodes en Super Kanthal 33 dans des verres E et sodocalciques ^[78-81] ont montré une oxydation sélective du silicium par l'oxygène moléculaire dissous dans le verre suivant la réaction II - 2. La consommation du silicium conduit à la formation d'une couche de Mo₅Si₃ en surface du matériau, la silice formée se dissolvant progressivement dans le verre.

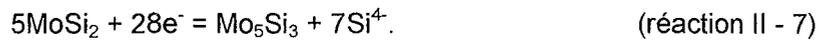
Comme l'indique la figure II - 11, l'oxydation sélective du silicium à la surface des électrodes peut également en théorie conduire à la formation de Mo₃Si puis de molybdène métallique. Néanmoins, ceci nécessite, selon Sundaram et al. ^[78-80], que le disiliciure de molybdène, dont l'affinité pour l'oxygène moléculaire est supérieure à celles de Mo₅Si₃ et Mo₃Si, ne soit pas directement en contact avec le verre. Dans le cas contraire, la réaction II - 2 est privilégiée. Ceci explique donc que seules de très faibles quantités de Mo₃Si ou de molybdène métallique aient pu être détectées à la surface d'électrodes dont la porosité est importante ou dont les joints de grains sont colmatés par des phases silicatées ^[78]. Celles-ci permettent l'infiltration de verre fondu dans le matériau et par conséquent un contact quasi-permanent entre le verre et MoSi₂. Les changements volumiques induits par la consommation du silicium peuvent être à l'origine de contraintes entraînant le détachement de la surface des électrodes de particules de MoSi₂ ou de Mo₅Si₃. Dans ce cas, la transformation progressive de MoSi₂ en Mo₃Si puis en molybdène métallique peut se produire.

Les premiers résultats fournis par Sundaram et al. n'ont donc pas montré la formation de couche protectrice de silice. Les mêmes auteurs ont alors étudié la possibilité de protections anodiques ou cathodiques du disiliciure de molybdène par polarisation. Dans les deux cas, un appauvrissement en silicium est à l'origine de la formation à la surface de l'échantillon d'une couche de Mo₅Si₃. Sous polarisation anodique, la réaction d'oxydation du silicium en ions Si⁴⁺ suivant la réaction suivante a été proposée :



les ions Si⁴⁺ réagissant avec les ions oxydes dissous dans le verre pour former de la silice.

Puisque le molybdène ne possède que des degrés d'oxydation positifs et qu'il ne peut par conséquent pas participer à une réaction de réduction, les auteurs proposent que des ions Si^{4+} se forment sous polarisation cathodique :



Les ions Si^{4+} réagissent ensuite avec le dioxygène dissous dans le verre selon :



Dans le seul cas de la polarisation anodique, une amélioration de la tenue à la corrosion au niveau de l'interface verre/atmosphère a été observée et expliquée par la formation forcée et massive de silice visqueuse empêchant le renouvellement de l'environnement corrosif.

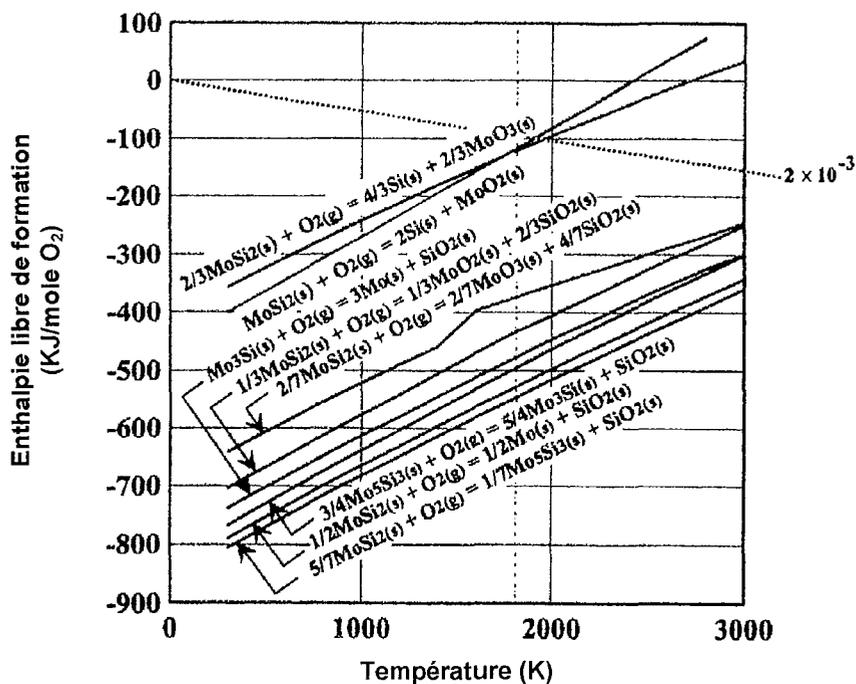


Fig. II - 11 : Diagramme d'Ellingham faisant intervenir les différentes réactions entre MoSi₂ et O₂.

Park et al. se sont également intéressés au comportement d'électrodes en MoSi₂ partiellement immergées dans un verre borosilicaté [62]. L'analyse de ces dernières révèle que la partie émergée est recouverte d'une couche de silice d'épaisseur supérieure à celle attendue sur un échantillon de MoSi₂ oxydé à l'air; ceci serait dû à la présence dans la couche de silice d'impuretés issues du verre et favorisant la diffusion de l'oxygène dans SiO₂. La partie

immergée présente un appauvrissement en silicium conduisant à la formation de couches successives de composition Mo_5Si_3 , Mo_3Si puis Mo pur. Les couches de molybdène métallique et de Mo_3Si présentent une importante porosité et ne sont pas protectrices.

Les parties des électrodes situées à l'interface verre – atmosphère présentent une corrosion particulièrement marquée (Fig. II - 12). En effet, dans cette zone, la dissolution de la silice dans le verre accompagnée de la vaporisation du molybdène sous forme d'oxydes résultent d'une part des mouvements de convection importants à la surface du verre et d'autre part, de la forte pression d'oxygène présent dans l'atmosphère.

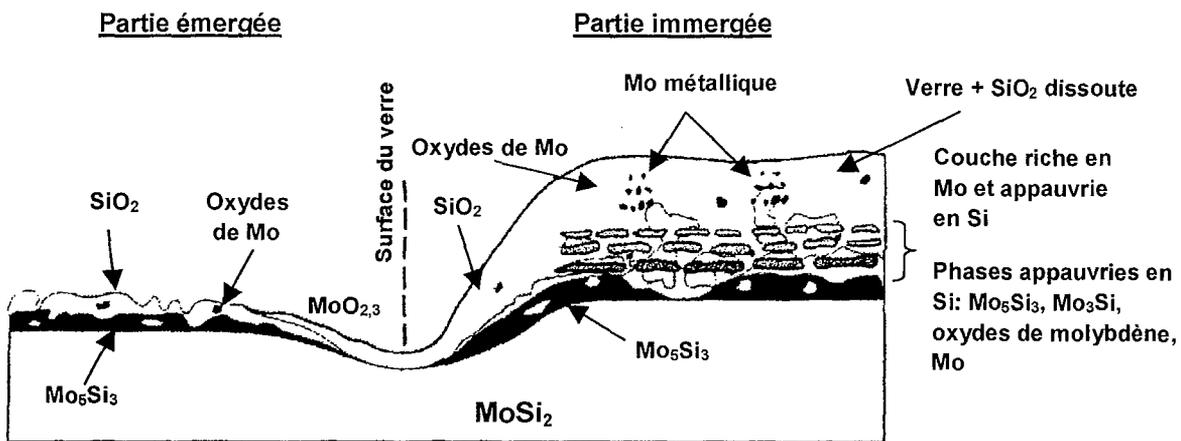


Fig. II - 12 : Schéma du mécanisme de corrosion proposé par Park et al. ^[82] pour MoSi_2 , parties immergées, émergées et à la surface du verre.

Les auteurs estiment que la tenue à la corrosion de MoSi_2 est comparable à celle de l'AZCS (réfractaire composé typiquement des oxydes Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 et SiO_2), matériau bon marché couramment utilisé dans l'industrie verrière. MoSi_2 se corrode plus rapidement au niveau de la surface du verre mais serait, pour les parties totalement immergées, partiellement protégé par la formation de phases « protectrices » et relativement stables comme Mo_5Si_3 , Mo_3Si et Mo .

II.B. Méthodes expérimentales

II.B.1. Techniques de synthèses

Les différentes techniques utilisées pour la synthèse des matériaux testés vont être brièvement explicitées dans ce paragraphe. La synthèse d'alliages pulvérulents a été largement mise à profit dans l'étude des diagrammes de phases. Les techniques de frittage à chaud en four à presse ainsi que de fusion en four à induction ont été également employées. Le choix de l'un ou de l'autre de ces deux derniers modes d'élaboration est principalement conditionné par la température de fusion du matériau étudié. Ainsi, le pressage unidirectionnel à chaud a été préférentiellement utilisé pour les échantillons de MoSi_2 pur ou faiblement dopés en métaux précieux (0,2% massique) car leur température de fusion est particulièrement élevée et inaccessible en four à induction. En revanche, la fusion HF a été utilisée pour la synthèse des composés intermétalliques ternaires dont les températures de fusion sont plus basses.

II.B.1.a. Synthèses sur poudres

L'exploration des nouveaux diagrammes de phases ternaires a été effectuée par synthèses de poudres de différentes compositions d'alliages.

Les poudres sont mélangées et finement broyées dans un mortier en agate avant d'être mises sous vide en ampoule de silice. Elles sont alors recuites à la température d'étude du diagramme de phases, la durée de recuit dépendant de la réactivité des poudres et de leur vitesse de mise à l'équilibre. Après recuit les ampoules sont retirées du four et trempées afin d'éviter toute transformation structurale lors du refroidissement. Les différentes poudres sont alors soit grossièrement broyées afin d'être observées par microscopie électronique à balayage ou analysées à la microsonde de Castaing, soit finement broyées afin d'être étudiées par diffraction X.

II.B.1.b. Echantillons massifs

II.B.1.b.i. Fusion inductive à haute fréquence

Les poudres élémentaires sont mélangées dans les proportions adéquates et finement broyées dans un mortier en agate avant d'être mises sous vide en ampoule de silice. Ces dernières sont alors placées dans un four tubulaire horizontal à 1200°C . Une réaction autopropagée, permettant la formation du composé souhaité ou celle d'intermédiaires réactionnels, est observée au bout de quelques minutes; l'ampoule est alors retirée du four. Les poudres sont à nouveau finement broyées puis compactées sous forme de cylindres de diamètre de 5mm. Ces derniers sont alors placés dans le four à induction hautes fréquences comme indiqué à la figure II - 13 puis fondus. La surface des échantillons

est régularisée par un polissage au drap 1200 puis mesurée avec précision. Une des deux extrémités des échantillons est polie à la pâte diamantée de 1 μm , puis observée au microscope électronique à balayage et analysée à la microsonde électronique afin de déterminer la nature d'éventuelles phases étrangères.

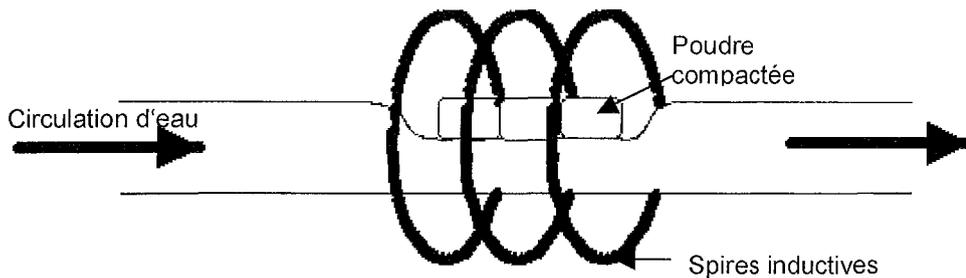


Fig. II - 13: Configuration utilisée pour la fusion en four à induction.

II.B.1.b.ii. Pressage unidirectionnel à chaud

Les électrodes de MoSi_2 pur, de MoSi_2 + 2% massique de platine et 2% massique de ruthénium ainsi que les électrodes de Mo_5Si_3 et Mo_3Si ont été réalisées au four de pressage unidirectionnel à partir de poudres non recuites au préalable. Les paramètres de frittage pour les deux types d'électrodes sont les suivants :

- mélange des poudres sans recuit d'homogénéisation,
- montée à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusque 800°C sous vide partiel et charge appliquée de 1,5MPa,
- mise sous argon de l'enceinte, application progressive de la charge à la poudre (15MPa), montée à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusque 1200°C pour les électrodes de MoSi_2 + 2% massique de platine et jusque 1400°C pour les électrodes de MoSi_2 pur,
- palier de 4h,
- descente en température.

La figure II – 14 indique l'épaisseur des échantillons en fonction du temps ainsi que de la température lors du frittage.

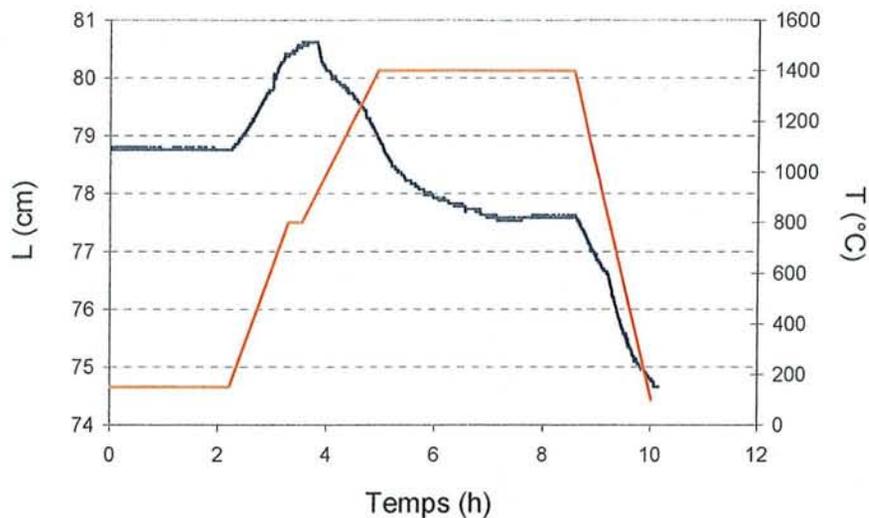


Figure II - 14: Courbe de frittage lors de la synthèse de l'intermétallique Mo_3Si .
Courbe rouge: $T(^{\circ}\text{C}) = f(\text{temps})$; courbe bleue: déformation de l'échantillon (%) = $f(\text{temps})$

II.B.1.c. Couples de diffusion

II.B.1.c.i. Elaboration par pressage unidirectionnel

Les échantillons destinés à réaliser les couples de diffusion ont préalablement été synthétisés par pressage unidirectionnel à chaud. Les faces destinées à être jointes sont soigneusement polies à la pâte diamantée de $1 \mu\text{m}$. Les deux échantillons sont alors replacés dans le four de pressage pour être pressés l'un contre l'autre à la température souhaitée. Le cycle de température choisi est le suivant :

- montée à $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusque 800°C sous vide partiel et charge appliquée de $1,5\text{MPa}$,
- mise sous argon de l'enceinte,
- application progressive de la charge de 15MPa ,
- montée à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusque 1400°C ,
- palier de 24h,
- descente en température.

II.B.1.c.ii. Elaboration au four à induction

Le collage de certains échantillons s'est avéré difficile voire impossible durant le cycle de pressage unidirectionnel. Le collage par diffusion a été employé dans ces cas particuliers.

Les échantillons sont placés l'un sur l'autre dans le four HF après avoir été polis au diamant de granulométrie 1 µm. Le procédé consiste alors à chauffer les deux pastilles jusqu'à ce que les extrémités diffusent l'une dans l'autre et en prenant soin de ne pas atteindre la température de fusion la plus basse. Le couple est alors recuit 24h à la température voulue afin de s'assurer de la mise à l'équilibre des différentes phases présentes dans la zone d'interdiffusion.

En procédant de la sorte, les couples de diffusion obtenus présentent une zone d'interdiffusion plus ou moins parallèle à la surface initiale ainsi qu'une porosité relativement importante.

II.B.2. Essais d'immersion

II.B.2.a. Composition des verres

Le tableau II – 3 indique la composition des verres utilisés pour les tests de corrosion en milieu verre fondu. Le premier est une verre de type « float » dans lequel ont été testés les trois siliciures de molybdène MoSi_2 , Mo_5Si_3 et Mo_3Si . Le second se différencie du premier par la présence de B_2O_3 ainsi que par une plus forte concentration en fer. Cette dernière caractéristique est particulièrement importante car le fer joue souvent le rôle d'agent oxydant dans les réactions de corrosion. Ce verre a été utilisé pour tester les siliciures de molybdène et de ruthénium.

Composant	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Fe_2O_3	SiO_2
% massique verre 1	/	0,5	9,5	4,0	13,5	1,5	71,0
% massique verre 2	17,1	0,43	8,77	3,4	11,5	3,0	55,8

Tab. II - 3 : Composition des verres utilisés lors des tests.

II.B.2.b. Choix des creusets

Des essais d'immersion en milieu verre fondu ont été réalisés afin de mesurer les pertes d'épaisseur de certains échantillons et d'observer les produits de corrosion formés. La principale difficulté a été de se procurer des creusets résistants suffisamment longtemps à la corrosion par le verre fondu et ne polluant pas le verre lors des tests. Différents types de creusets ont donc été testés avant même de débiter les véritables tests d'immersion: l'alumine « AL23 » ainsi que trois variétés différentes de silimantins. Après avoir été remplis de verre, les différents creusets sont placés dans un four à moufle à 1350°C pendant 6 heures. Les figures II – 15 et II - 16 montrent les coupes transversales des creusets après test.

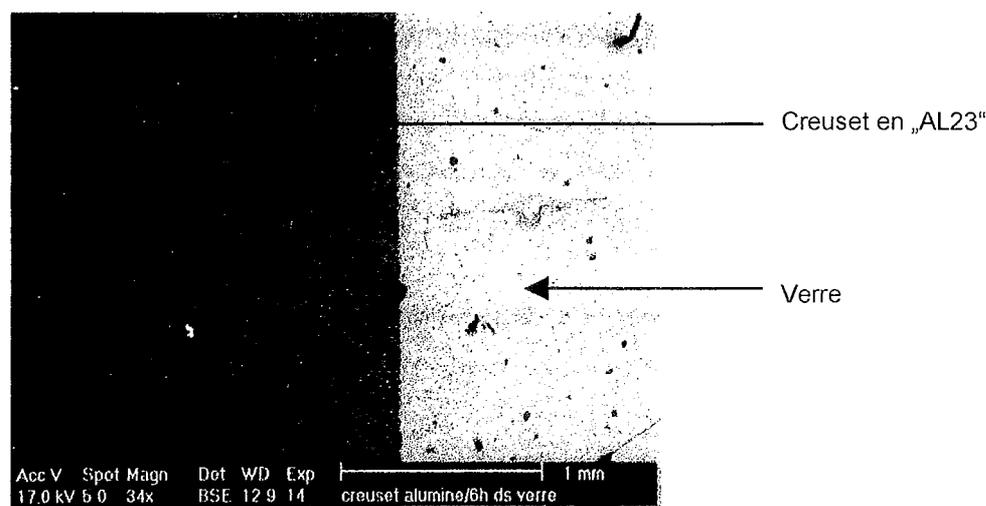


Fig. II - 15: Interface creuset en « AL23 »/verre après 6 heures de test.

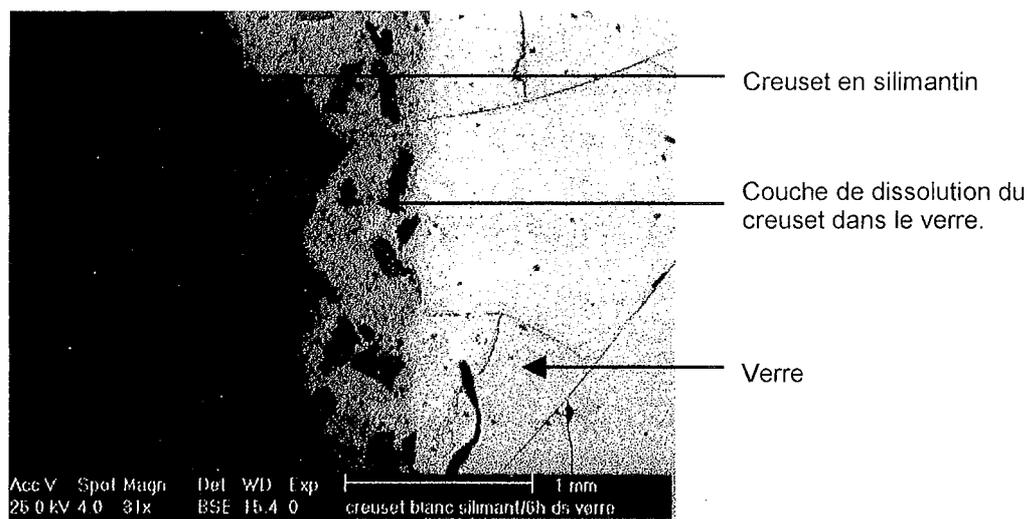


Fig. II - 16: Interface creuset en silimantite/verre après 6 heures de test.

Les analyses réalisées au microscope électronique à balayage ont révélé que seule l'alumine « AL23 » présente une bonne tenue à la corrosion par le verre après 6 heures de test. Les différents types de creusets en silimantite, par contre, ont présenté une vitesse de corrosion très rapide. Ils montrent tous une importante couche de dissolution à l'interface creuset - verre. Ceci est dû à la dissolution rapide de la silice qui joue le rôle de liant dans les creusets en silimantite.

II.B.3. Méthodes électrochimiques

Les différents essais électrochimiques ont consisté en des suivis de potentiel et des mesures de résistances de polarisation. Le montage électrochimique utilisé est un montage classique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode de zirconite dite de

« comparaison ». La contre électrode est constituée d'une plaque en platine dont la surface a été choisie de manière à ce que le rapport $S_{\text{Contre-électrode}}/S_{\text{Travail}}$ soit d'environ 10. Compte tenu de la particularité et de la difficulté de mise en œuvre des montages électrochimiques nécessaires à la réalisation des mesures à hautes températures, nous en proposons une description détaillée dans les paragraphes suivants.

II.B.3.a. Montage électrochimique

II.B.3.a.i. Four haute température

Le four utilisé est un four à moufle permettant le passage des électrodes par la face supérieure (Fig. II – 17). Une bride est fixée sur le haut du four afin d'assurer le maintien des électrodes. Le creuset d'alumine contenant le verre fondu repose sur un support en briques réfractaires.

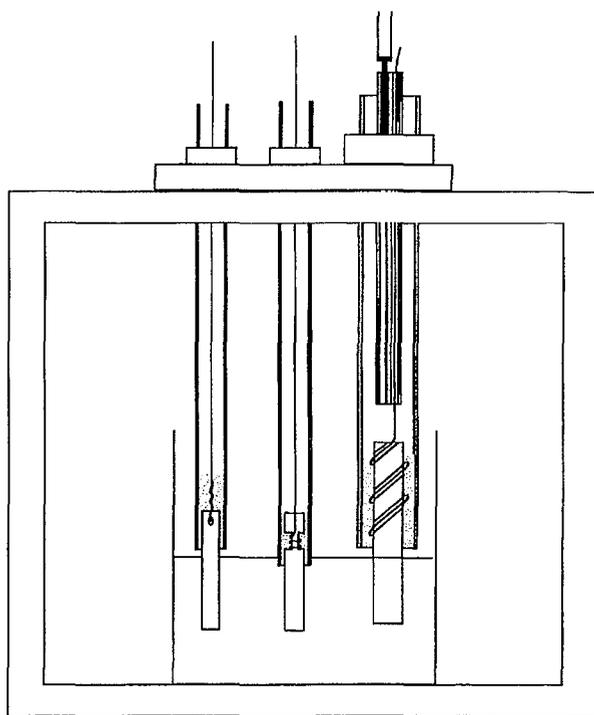


Fig. II - 17: Schéma du montage électrochimique utilisé pour les mesures à hautes températures

II.B.3.a.ii. Montage des électrodes

➤ Electrode de référence ^[85]

Le choix de l'électrode de référence s'est porté sur une électrode de mesure à zircon stabilisée, fréquemment utilisée en milieu verre fondu. Outre la stabilisation de sa structure cristalline dans la gamme de températures étudiée, le dopage de la zircon par

l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 accroît ses aptitudes de conducteur ionique. En effet, la présence d'yttrine induit la création de lacunes anioniques autorisant le transport des ions O^{2-} dans la zirconne.

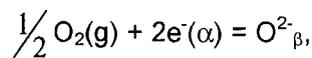
L'électrode est constituée d'un tube en mullite à l'extrémité duquel un bâtonnet de zirconne yttrée est introduit (Fig. II - 19). Ce dernier est connecté à un fil de platine lui-même introduit dans un bifilaire en alumine, le tout étant fixé dans le tube extérieur en mullite à l'aide d'un ciment de zirconne. Une aiguille de seringue reliée à une pompe à aquarium est introduite dans le second passage du bifilaire en alumine, permettant ainsi l'approvisionnement en air de la connexion zirconne-platine.

Ce dispositif joue le rôle d'électrode de référence interne. Le potentiel mesuré est déterminé par le couple $O_2(g)/O^{2-}_{\beta}$ où O^{2-}_{β} sont les ions oxydes présents dans le bâtonnet de zirconne et $O_2(g)$ le dioxygène au voisinage de l'interface zirconne-atmosphère. Le potentiel est donc donné par la relation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{P_{O_2}^{1/2}}{a_{O^{2-}_{\beta}}} \text{ relative à la réaction } \frac{1}{2} O_2(g) + 2e^{-} = O^{2-}_{\beta}.$$

La migration des ions O^{2-} au travers de la membrane induit un potentiel de membrane. Cette tension peut être considérée comme la somme de deux tensions distinctes. Pour cela il faut considérer les interfaces $Pt(\alpha)/ZrO_2(\beta)$ et $ZrO_2(\beta)/\text{verre fondu}(\gamma)$.

- A l'interface $Pt(\alpha)/ZrO_2(\beta)$, la tension E^R est due à la réaction électrochimique :



$$\text{le potentiel s'écrit donc } E^R = \varphi_{\alpha} - \varphi_{\beta} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{O_2(g)} - \frac{1}{2} \mu_{O^{2-}(\beta)} \right)$$

- A l'interface $ZrO_2(\beta)/\text{verre fondu}(\gamma)$, la tension induite E^I est due à l'échange des ions oxydes $O^{2-}_{(\beta)} = O^{2-}_{(\gamma)}$ et s'écrit sous la forme :

$$E^I = \varphi_{\beta} - \varphi_{\gamma} = \frac{1}{F} \sum_{i=1}^{i=n} \int_{\beta}^{\gamma} \frac{t_i}{z_i} d\mu_i$$

Où t_i est le nombre de transport de l'espèce i ,

z_i la charge

et n le nombre d'espèces qui diffusent.

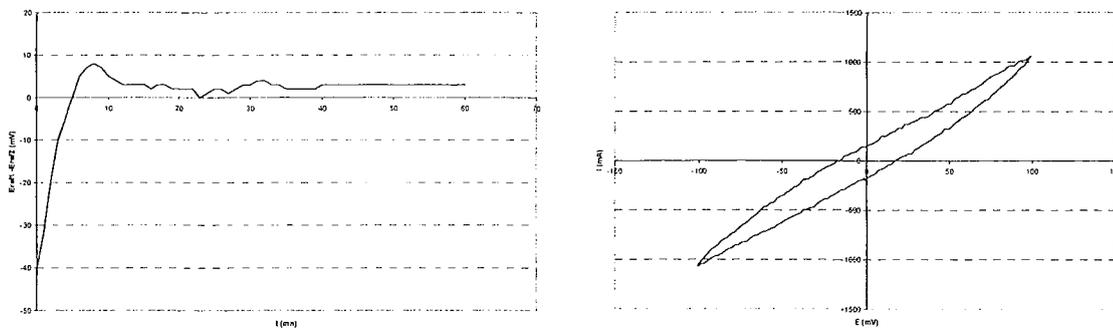
Ici $n = 1$ et $t_{O_2} = 1$, par conséquent :

$$E^j = \frac{1}{F} \int_{\beta}^{\gamma} -\frac{1}{2} d\mu_{O_2} = \frac{1}{2F} (\mu_{O_2-(\beta)} - \mu_{O_2-(\gamma)})$$

La tension totale s'écrit finalement : $E = E^R + E^j = cte + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} - \frac{RT}{2F} \ln a_{O_2} = \Delta E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} p_{O_2}$.

Avant chaque expérience, la différence de potentiel entre deux électrodes de référence est mesurée afin de s'assurer de leur bon fonctionnement ainsi que de leur stabilité. La réponse des électrodes est jugée correcte quand les valeurs de différences de potentiel sont comprises entre -10 et +10 mV (Fig. II – 18 a).

La réversibilité de ces électrodes est également vérifiée. Pour cela, un voltampérogramme est réalisé de -20 à +20 mV par rapport à l'origine des potentiels à une vitesse de balayage de 50mV/s (Fig. II – 18 b).



a) Mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes de référence et b) polarisation de l'électrode de référence autour de son potentiel d'abandon entre -20 à +20 mV à une vitesse de balayage de 50mV.s⁻¹.

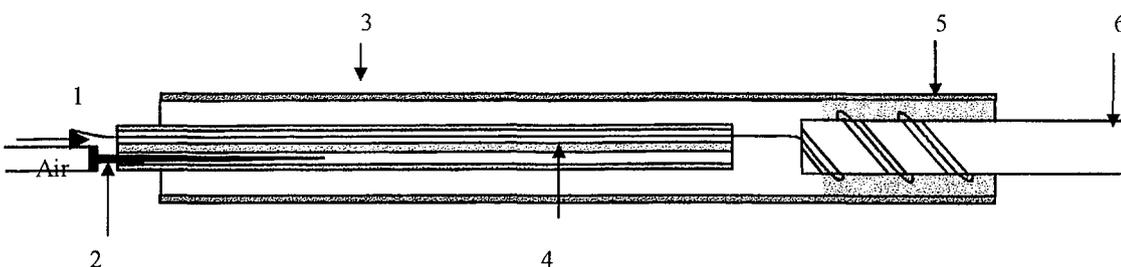


Fig. II - 19: Electrode de référence. 1 : Fil de platine, 2 : Aiguille de seringue alimentée en air, 3 : Tube en mullite, 4 : Bifilaire en alumine, 5 : Ciment de zircon, 6 : Bâtonnet de zircon yttrée.

➤ Electrodes de travail et contre électrode

Les électrodes de travail sont constituées de tubes en mullite dans lesquels sont insérés les échantillons de composés métalliques ou intermétalliques connectés à un fil de tungstène (Fig. II – 20). Comme nous le verrons au cours de l'étude, l'utilisation d'un fil de tungstène est indispensable car les fils de platine, communément utilisés pour ce genre de manipulations, peuvent entraîner la diffusion de platine dans les électrodes. Une encoche est taillée dans les composés à tester à l'aide d'une fraiseuse de dentiste. Ceci permet d'insérer mécaniquement le fil de tungstène et d'assurer ainsi une connexion électrique. L'extrémité du tube est alors scellée à l'aide d'un ciment silico-alumineux. Après solidification du ciment et avant d'insérer l'électrode dans le four, une nouvelle mesure électrique est réalisée afin de s'assurer du bon fonctionnement de la connexion électrique entre l'électrode et le fil de tungstène.

La contre électrode est constituée d'une plaque de platine de surface égale à environ 5cm^2 . Une extrémité est insérée dans un tube en mullite et percée afin de permettre le passage d'un fil de connexion en platine (Fig. II - 21). Cette électrode est elle aussi scellée à l'aide d'un ciment silico-alumineux.

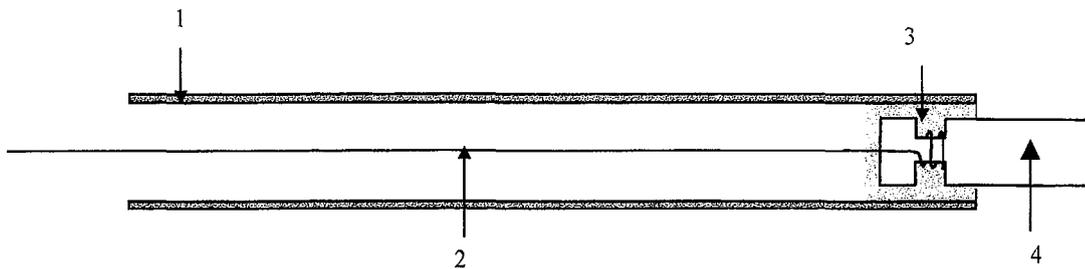


Fig. II - 20: Electrode de travail. 1 : Tube de mullite, 2 : Fil de connexion en tungstène, 3 : Ciment silico-alumineux, 4 : Echantillon

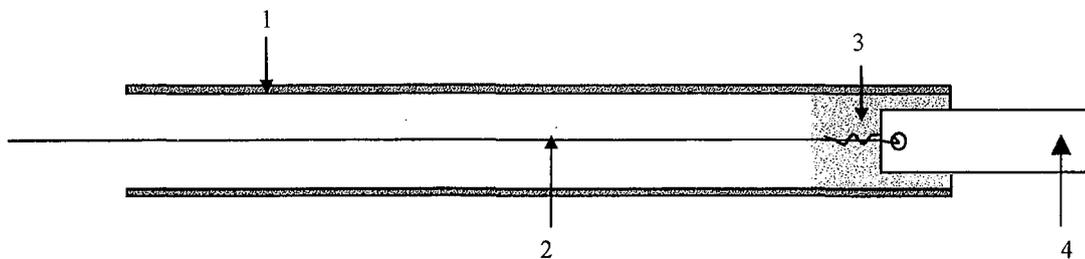


Fig. II - 21: Contre électrode. 1 : Tube de mullite, 2 : Fil de connexion en platine, 3 : Ciment silico-alumineux, 4 : Plaque de platine

II.B.3.b. Techniques analytiques

II.B.3.b.i. Suivis de potentiel

Les électrodes de référence ainsi que la contre électrode sont introduites dans le four à température ambiante et portées progressivement à la température d'essai ; l'échauffement et la fusion du groisil se produisent simultanément. Ceci a pour but d'éviter tout choc thermique pouvant être à l'origine de la rupture des tubes en mullite ou de la fissuration du ciment de zircon. De plus, afin de recuire ce dernier, les électrodes sont laissées à température d'essai une douzaine d'heures avant d'être introduites dans le verre.

Les électrodes de travail sont ensuite introduites dans le four à température d'essai à raison de 5cm/mn.

Les suivis de potentiel sont immédiatement effectués après immersion de l'électrode de travail dans le verre. Ils sont régulièrement interrompus par des mesures de résistance de polarisation. Les suivis de potentiel sont généralement réalisés jusqu'à rupture de l'électrode ou infiltration du verre au travers du ciment jusqu'au fil de tungstène.

Le potentiel à l'abandon d'un matériau est un potentiel mixte imposé par une réaction anodique et une réaction cathodique (Fig. II - 22). Dans notre cas, ces deux réactions font intervenir deux couples redox différents : on parlera encore de potentiel mixte ou de potentiel de corrosion. Cette grandeur permet d'obtenir des informations concernant la nature des réactions qui se produisent à la surface du matériau testé. Elle permet de plus de déterminer le caractère plus ou moins oxydoréducteur du matériau d'électrode.

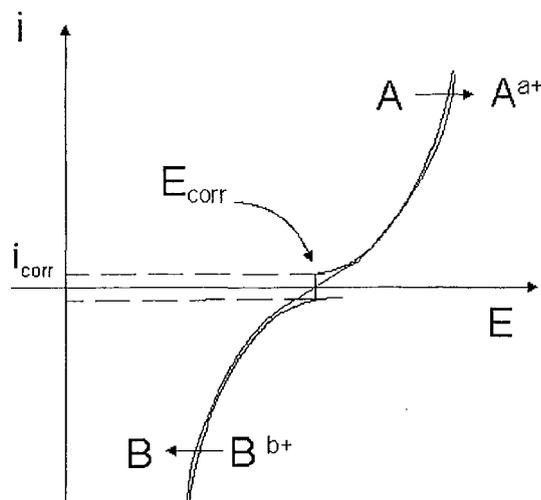


Fig. II - 22: Courbe voltampérométrique illustrant les notions de potentiel et de courant de corrosion.

II.B.3.b.ii. Mesures de résistances de polarisation

Les mesures de résistance de polarisation ont pour but de déterminer la valeur de la vitesse de corrosion du matériau testé. La mesure est réalisée suivant la méthode de Stern-Geary. Une polarisation dynamique de l'électrode de travail est réalisée autour de son potentiel à l'abandon (-20 à +20mV à la vitesse de balayage de 0,1mV/s). La valeur de la résistance de polarisation est donnée par la valeur de la pente de la courbe à l'origine :

$$R_p = \left(\frac{\delta E}{\delta i} \right)_{\Delta E=0, i=0} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

Cette valeur permet alors le calcul de la densité de courant de corrosion i_{corr} :

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,3R_p} \left(\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) (\text{mA/cm}^2),$$

où $\beta_a = \frac{RT}{\alpha n_a F}$

et $\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)n_c F}$ sont les coefficient de Tafel. n_a et n_c sont les nombres d'électrons

respectivement échangés lors des réactions anodique et cathodique responsables du potentiel de corrosion. α est appelé coefficient de transfert de charges. Sa valeur, comprise entre 0 et 1, est souvent considérée comme étant égale à 0,5.

II.B.3.b.iii. Couplages galvaniques – Diagrammes d'Evans

Dans le cas d'une électrode immergée et laissée à l'abandon dans un milieu corrosif, les électrons libérés à la surface du matériau par la réaction anodique doivent être utilisés en totalité par la réaction cathodique associée. La figure II - 23, représentant l'évolution du potentiel des deux réactions en fonction du logarithme du courant associé, indique que l'équilibre entre le transfert d'électrons provenant des réactions anodique et cathodique ne peut être satisfait que lorsque les courbes relatives aux deux réactions se coupent. Ce point particulier détermine le potentiel ainsi que le courant de corrosion de l'électrode. A chaque combinaison alliage/milieu corrosif correspond un potentiel de corrosion unique. Ainsi pour un milieu donné, il est possible de classer des matériaux en fonction de leur potentiel de corrosion. Ce type de classement permet de prédire ce qui peut se passer lorsque deux matériaux sont mis en contact électrique dans le milieu corrosif considéré : le matériau possédant le potentiel de corrosion le plus négatif joue le rôle d'anode tandis que le second joue celui de cathode. Dans les cas où le matériau ne possède pas de domaine de passivation, aucune « cicatrisation » ne devient possible. Dans tous les cas, le couplage

entraîne une accélération de la vitesse de corrosion du matériau dont le potentiel est le plus négatif. Ce type de corrosion est appelé corrosion par couplage galvanique.

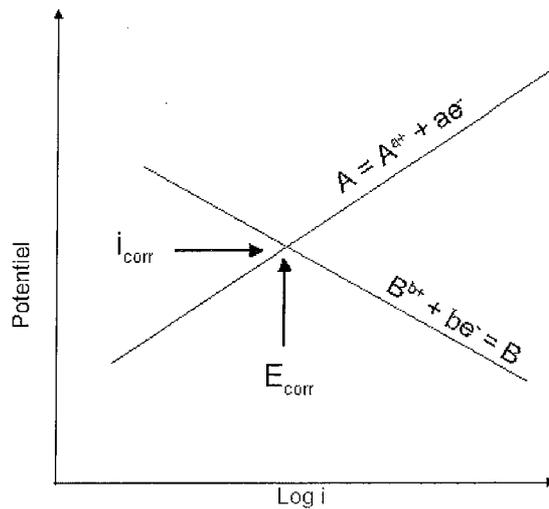


Fig. II - 23: Diagramme d'Evans théorique pour une électrode laissée à l'abandon dans un milieu corrosif.

Pour évaluer la vitesse de corrosion d'un tel couplage, il faut d'abord déterminer les diagrammes d'Evans relatifs à deux électrodes de MoSi_2 associée respectivement à PtSi et Pt. Lorsque les deux matériaux sont laissés à l'abandon sans qu'ils soient en contact électrique, le matériau le plus noble se corrode au potentiel E'_{corr} associé au courant i'_{corr} , tandis que le matériau le plus réducteur se corrode au potentiel E''_{corr} associé au courant i''_{corr} . Lorsqu'ils sont mis en contact électrique, les électrons libérés à l'électrode la plus réductrice vont pouvoir se déplacer vers l'électrode la plus noble où ils vont devoir être utilisés en totalité. Le schéma représenté à la figure II - 24 permet de visualiser le couple $E_{\text{corr galvanique}}$ et $i_{\text{corr galvanique}}$ qui rend compte des effets du couplage galvanique.

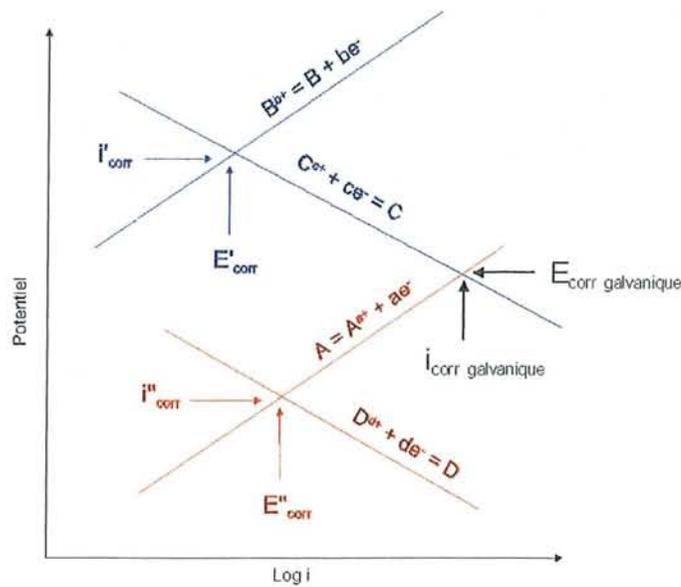


Fig. II - 24: Diagramme d'Evans théorique pour un couplage galvanique entre deux électrodes électriquement connectées dans un milieu corrosif.

Expérimentalement (voir Fig. II – 25), ce couple de valeurs est déterminé par imposition d'un courant entre les deux électrodes testées à l'aide d'un potentiostat galvanostat. La valeur du courant est incrémenté jusqu'à ce que les potentiels des deux électrodes, mesurés par un multimètre par rapport à une électrode de zircon, soient égaux. Ce point particulier correspond aux courant et potentiel de corrosion, notés E_{corr} et I_{corr} . On peut alors déterminer la valeur de la vitesse de corrosion, donnée par la formule suivante (loi de Faraday) :

$$e_{corr} = \frac{I_{corr} t M}{96500 n S \rho A}$$

- où I est le courant de corrosion,
- t le temps,
- M la masse molaire de l'élément oxydé,
- n le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation,
- S la surface de l'électrode,
- ρ la masse volumique de l'alliage corrodé,
- A fraction massique de l'élément oxydé dans l'alliage étudié.

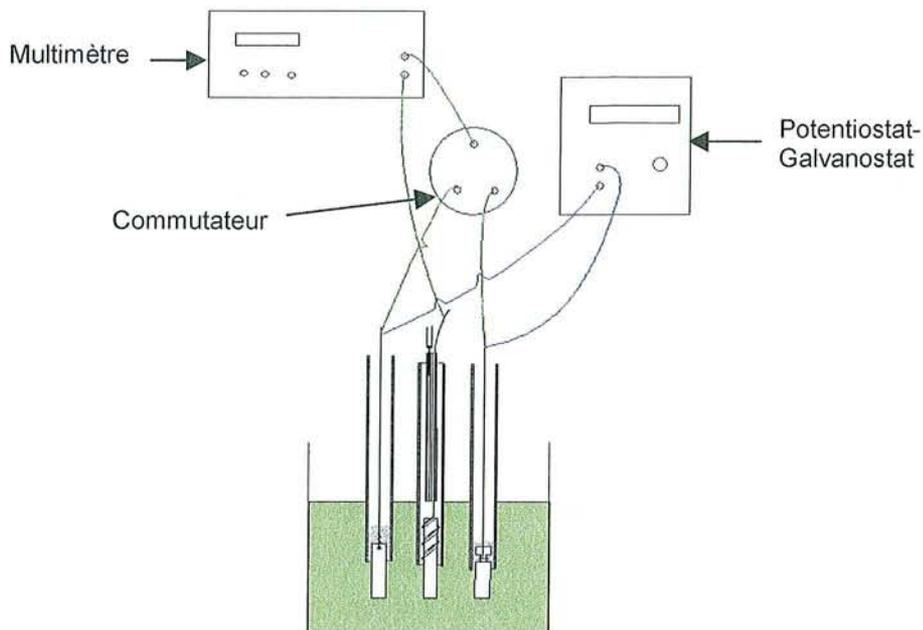


Fig. II - 25: Montage expérimental permettant la réalisation des diagrammes d'Evans.

II.B.4. Techniques d'analyse des échantillons

II.B.4.a. Métallographie

Lorsque les électrodes testées en milieu verre fondu sont refroidies, une gangue de verre les entoure et permet de conserver intacte l'interface matériau/verre. Après examen optique, les échantillons sont directement enrobés puis polis au papier SiC jusqu'à la granulométrie 2400 puis à la pâte diamantée $3\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$.

Les sections polies sont ensuite observées au microscope optique Olympus (de type Vanox).

II.B.4.b. Microscopie électronique à balayage et microsonde de Castaing

L'imagerie ainsi que les analyses EDS ont été effectuées au microscope électronique à balayage, Philips XL30, équipé d'un détecteur EDS Kevex.

Les analyses quantitatives ont été réalisées à l'aide d'une microsonde CAMECA SX50 équipée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde. Les analyses ont été effectuées sous une tension de 15 kV, un courant de 10 nA et une taille de spot de $1\mu\text{m}$. Les temps de comptage étaient de 100 s. Les mesures ont été corrigées après analyse par le programme P.A.P. ^[86].

II.B.4.b.i. Diffraction

➤ Etude sur poudre

L'étude cristallographique des différentes phases a été réalisée en utilisant :

- Les techniques standard de diffraction des rayons X sur chambre de Guinier (Nonius Guinier Camera - raie $\text{Co}(K\alpha)$) et sur diffractomètre Philips X'Pert Pro (raie $\text{Cu}(K\alpha)$). Les balayages angulaires ont été effectués avec un pas de $0,01^\circ$, un temps d'acquisition de 2,5 s sur chaque position, dans le domaine angulaire $5 - 100^\circ$.
- Le rayonnement synchrotron du LURE. Le diffractomètre sur poudre WDIF4C implanté sur la ligne de rayonnement DW22 a été utilisée ^[87].
- La diffraction des neutrons. Ces mesures ont été effectuées à 320 K sur un diffractomètre de type D1B ($\lambda=2.525 \text{ \AA}$) à l'ILL de Grenoble ^[88].

Les logiciels d'indexation des structures utilisés ont été Dicvol91 ^[90] et U-fit ^[91] afin de dépouiller grossièrement les clichés de diffraction et de déterminer les paramètres de maille ainsi que la structure des différents composés. Le logiciel FULLPROF ^[89], utilisant la technique d'analyse de Rietveld, a permis de déterminer les coordonnées des sites cristallographiques.

➤ Etude sur monocristal

La détermination de la structure de la phase de composition MoPt_2Si_3 a été déterminée par l'étude d'un monocristal extrait d'un lingot fondu au four à induction.

La détermination du groupe spatial a été réalisée à l'aide d'une chambre Weissenberg en utilisant les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg (raie $\text{Cu}(K\alpha)$).

II.C. Résultats

La littérature ne faisant référence à aucun composé intermétallique ternaire Mo-X-Si (où X = Pt, Ru), il s'est avéré indispensable d'entreprendre l'étude des diagrammes de phases relatifs à ces systèmes.

Dans un premier temps, nous donnerons les résultats de l'étude diagrammatique et cristallographique des systèmes Mo-Pt-Si et Mo-Ru-Si. Puis dans un deuxième temps, nous présenterons ceux de l'étude du comportement en milieu verre fondu (à 1150°C et 1350°C) de certains siliciures issus de ces systèmes.

II.C.1. Etude diagrammatique des systèmes ternaires Mo – Si – X (X = Pd, Ru)

II.C.1.a. Le système Mo - Pt – Si

II.C.1.a.i. Ebauche de la section isotherme à 1150°C

L'exploration de la section isotherme à 1150°C du système Mo-Pt-Si a permis de révéler l'existence de deux nouveaux intermétalliques ternaires, notés X et X', ainsi que de trois domaines d'équilibre triphasés.

Les tableaux II – 5 et II – 6 indiquent la composition des différents alliages pulvérulents étudiés ainsi que les équilibres déduits des analyses microsonde. Des micrographies réalisées au microscope électronique à balayage (voir Fig. II – 26) révèlent pour l'alliage de composition $\text{Mo}_{40}\text{Pt}_{10}\text{Si}_{50}$ la précipitation de grains de MoSi_2 et Mo_5Si_3 dans une matrice monophasée constituée de la phase X. L'alliage $\text{Mo}_{13}\text{Pt}_{30}\text{Si}_{52}$ a, quant à lui, révélé l'existence d'une matrice biphasée composée de deux différentes nappes correspondant aux phases X et X' dans laquelle baignent des grains de MoSi_2 indiquant l'existence d'un équilibre triphasé entre ces trois composés.

Notons que l'alliage de composition $\text{Mo}_{10}\text{Pt}_{10}\text{Si}_{80}$ a mis en évidence un domaine triphasé MoSi_2 – PtSi – Si. Ceci est surprenant car, comme l'indique le diagramme binaire Pt-Si (Fig. II – 2), un domaine liquide existe à 1150°C entre environ 18 et 43 at.% de silicium. Or, les analyses MEB de l'alliage pulvérulent n'ont pas permis de révéler l'existence de cette phase liquide. Il semblerait donc que l'addition de très faibles quantités de molybdène soit suffisante à stabiliser le domaine triphasé MoSi_2 – PtSi – Si.

Composition de l'alliage (at %)			Phase 1	Phase 2	Phase 3
Mo	Pt	Si			
40	10	50	Mo ₅ Si ₃ : Mo _{62,3±0,3} Pt _{1,0±0,3} Si _{36,7±0,5}	MoSi ₂ : Mo _{33,8±0,1} Pt _{0,3±0,0} Si _{66,2±0,4}	X : Mo _{17,6±1,0} Pt _{32,5±0,7} Si _{49,7±0,2}
18	30	52	MoSi ₂ : Mo _{33,6±0,3} Pt _{0,3±0,1} Si _{66,1±0,4}	X : Mo _{17,7±0,9} Pt _{32,4±0,6} Si _{49,7±0,4}	X' : Mo _{13,4±0,5} Pt _{37,2±0,5} Si _{49,3±0,4}
9	44	51	MoSi ₂ : Mo _{33,6±0,2} Pt _{0,3±0,1} Si _{66,2±0,3}	X' : Mo _{13,6±0,6} Pt _{36,9±0,5} Si _{49,5±0,4}	PtSi : Mo _{0,2±0,2} Pt _{49,3±0,3} Si _{50,6±0,2}
10	10	80	MoSi ₂ : Mo _{33,5±0,3} Pt _{0,2±0,1} Si _{66,4±0,2}	PtSi : Mo _{0,2±0,2} Pt _{49,4±0,3} Si _{50,5±0,2}	Si : Mo _{0,05} Pt _{0,05} Si _{99,99}

Tab. II - 5: Composition des alliages de poudres ayant permis la mise en évidence de domaines d'équilibres triphasés.

Composition de l'alliage (at %)			Phase 1	Phase 2
Mo	Pt	Si		
15	35	50	X : Mo _{17,9±0,1} Pt _{32,5,0±0,2} Si _{49,5±0,2}	X' : Mo _{13,8 ± 0,3} Pt _{36,4 ± 0,2} Si _{49,7 ± 0,2}
5	45	50	X' : Mo _{13,7 ± 0,7} Pt _{36,9 ± 0,3} Si _{49,7 ± 0,3}	PtSi : Mo _{0,2±0,1} Pt _{49,5±0,3} Si _{50,3±0,3}

Tab. II - 6: Composition des alliages de poudres ayant permis la mise en évidence de domaines d'équilibres biphasés.

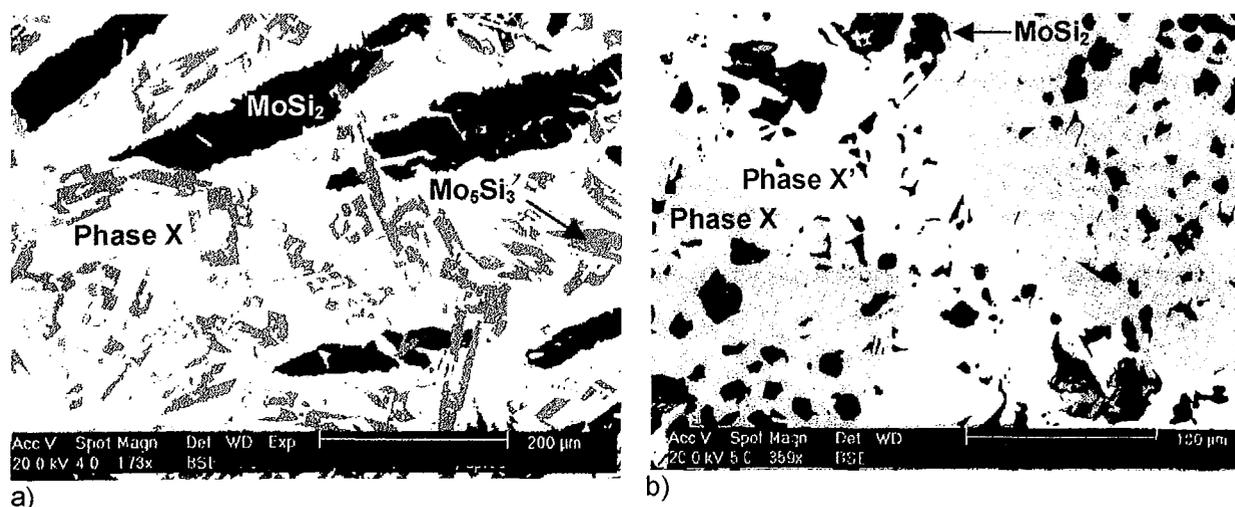


Fig. II – 26: Micrographie MEB des alliages de composition a) $\text{Mo}_{40}\text{Pt}_{10}\text{Si}_{50}$ et b) $\text{Mo}_{18}\text{Pt}_{30}\text{Si}_{52}$ mettant en évidence les domaines d'équilibre triphasés $\text{MoSi}_2 - \text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{X}$ et $\text{MoSi}_2 - \text{X} - \text{X}'$, respectivement.

Le tableau II – 7, regroupant l'ensemble des analyses microsonde réalisées, permet d'estimer l'étendue des domaines d'existence des différentes phases rencontrées. Il ressort que la concentration en silicium des deux nouveaux composés, X et X', varie entre 49 et 50 at.%. Leur domaine de stabilité respectif est de plus très restreint : la variation des concentrations en molybdène et en platine n'excède pas 2 at.%. Les compositions moyennes de deux composés permettent de proposer les formules MoPt_2Si_3 et MoPt_3Si_4 pour X et X' respectivement.

On peut également remarquer que les solubilités du molybdène et du platine dans les différents composés binaires MoSi_2 , Mo_5Si_3 et PtSi sont particulièrement faibles. Mo_5Si_3 dissout jusqu'à 3,9 at.% de platine tandis que MoSi_2 et PtSi n'acceptent pas plus de 0,7 at.% de platine et de molybdène, respectivement.

Phases	at.% Mo		at.% Pt		at.% Si	
	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.
X (15)	16,8	18,8	31,8	33,8	49,0	50,1
X' (20)	12,4	14,4	36,4	37,7	49,0	50,0
PtSi(10)	0	0,7	49,0	52,4	47,1	51,0
MoSi_2 (9)	32,9	34,8	0	0,7	65,1	67,1
Mo_5Si_3 (8)	57,1	58,4	0	3,9	34,2	38,9

Tab. II - 7: Limites des domaines d'existence déterminées à partir des analyses des alliages pulvérulents et du couple de diffusion $\text{Mo}_{40}\text{Pt}_{10}\text{Si}_{50} - \text{Pt}_{50}\text{Si}_{50}$. Ces résultats sont la moyenne de plusieurs points d'analyses dont le nombre figure entre parenthèses.

La réalisation d'un couple de diffusion entre deux pastilles de compositions respectives $\text{Mo}_{40}\text{Pt}_{10}\text{Si}_{50}$ (équilibre triphasé $\text{MoSi}_2 - \text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{X}$) et $\text{Pt}_{50}\text{Si}_{50}$ n'a pas été possible par pressage unidirectionnel à chaud. Nous avons en effet observé à chaque tentative le décolllement des deux pastilles lors du refroidissement du couple. Le couple de diffusion a par conséquent été réalisé par collage de deux pastilles au four à induction. Cette méthode s'est révélée particulièrement périlleuse car il a fallu permettre le collage des échantillons sans pour autant aller jusqu'à leur fusion. Après recuit de 24h à 1150°C , le couple de diffusion a révélé une zone de diffusion plus ou moins parallèle à la surface initiale de collage (Fig. II – 27). Son interprétation s'est avérée difficile probablement à cause de la technique de collage pratiquée qui a pu conduire localement à la fusion des composés et, par conséquent, la détermination claire du chemin de diffusion n'a pas été possible.

Cet essai a néanmoins permis de vérifier les différents équilibres révélés par les alliages pulvérulents et surtout de préciser les limites de solubilité des phases mises en jeu (voir Tab. II – 7).

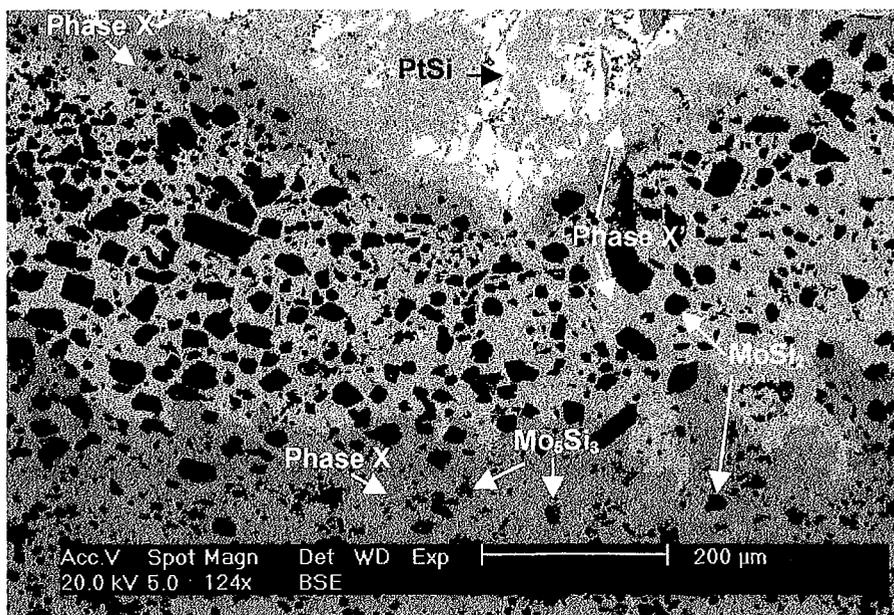


Fig. II – 27 : Couple de diffusion entre deux pastilles de compositions respectives $\text{Mo}_{40}\text{Pt}_{10}\text{Si}_{50}$ (équilibre triphasé $\text{MoSi}_2 - \text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{X}$) et $\text{Pt}_{50}\text{Si}_{50}$ après recuit de 24h à 1150°C .

Des analyses thermiques différentielles ont révélé que les températures de fusion des composés X et X' se situent toutes deux approximativement à 1230°C . Les analyses ont également montré que la phase X' est stable de la température ambiante jusqu'à température

de fusion tandis que le composé X subit une transformation allotropique à environ 1000°C. En-dessous de cette température, son cliché de diffraction X est identique à celui de X'.

La figure II – 28 représente les domaines d'équilibre mis en évidence dans la section isotherme à 1150°C du système Mo – Pt – Si. La zone de composition inférieure à ceux-ci (at.% Si < 40) comporte des phases à bas point de fusion dérivant des composés binaires et qui ont rendu son étude complète difficile. L'aboutissement de ce travail diagrammatique nécessiterait un complément d'étude qui, toutefois, sort du cadre de cette thèse visant à développer des matériaux haute température.

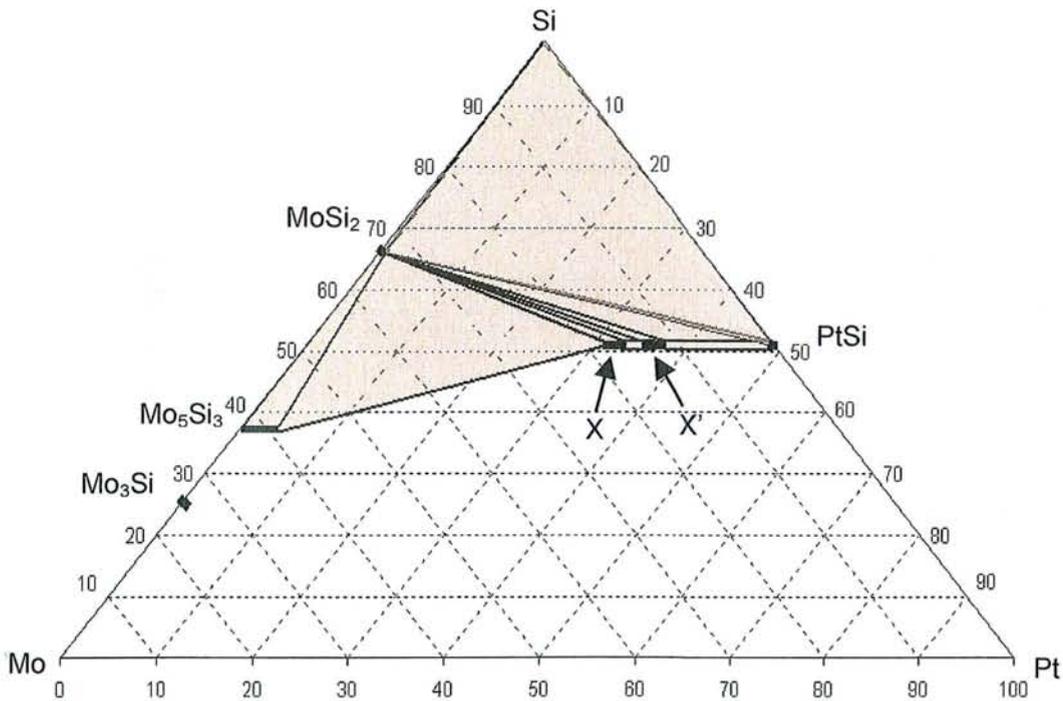


Fig. II – 28 : Ebauche de la section isotherme à 1150°C du diagramme d'équilibre de phases du système Mo-Pt-Si.

II.C.1.a.ii. Etude cristallographique des phases X et X'

La fusion au four à induction d'échantillons massifs de compositions égales à celles de X et X' ont permis de recueillir après refroidissement dans les poches de retassure des cristaux en

forme de plaquettes. Le cliché de diffraction de ces phases est identique à celui des alliages pulvérulents de la phase X' préparée à 1200°C.

Une étude sur monocristal (méthodes du cristal tournant et de Weissenberg) a été réalisée et a conduit au groupe spatial Pnma.

La résolution structurale complète a été entreprise après enregistrement des intensités diffractées sur un diffractomètre 4 cercles de type Nonius (CCD). Les paramètres cristallins ont été affinés à partir de 2256 réflexions par la méthode des moindres carrés. Les résultats obtenus sont : $a = 5,5096 (8) \text{ \AA}$, $b = 3,4936 (3) \text{ \AA}$, $c = 24,294 (3) \text{ \AA}$ et $D_x = 11,272 \text{ g/cm}^3$.

La structure contient 3 atomes de platine, un atome de molybdène et 4 de silicium, ce qui confirme la formule Pt_3MoSi_4 pour ce composé intermétallique, le nombre d'unités formulaires par maille étant de 4.

Les coordonnées atomiques des 8 atomes ainsi que les principales distances interatomiques sont regroupées dans les tableaux II - 8 et II - 9. Après affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes, le facteur de confiance est égal à 0,0747 pour 352 réflexions.

Atomes	x	y	z
Pt1	0	0,75	0,57475 (1)
Pt2	0	0,25	0,04801 (1)
Pt3	0	0,25	0,66933 (1)
Mo	0	0,25	0,78977 (1)
Si1	0,18106	0,75	0,51979 (6)
Si2	-0,34034	0,25	0,60864 (6)
Si3	0,32061	0,25	0,64649 (7)
Si4	0,17102	0,75	0,72463 (6)

Tab. II – 8 : Coordonnées atomiques des atomes de la phase MoPt_3Si_4 .

Atomes	Atomes proches voisins et distances		
Pt1	6Si	2,411 (11)	(x2)
		2,479 (17)	
		2,507 (16)	
		2,686 (13)	(x2)
Pt2	6Si	2,414 (17)	
		2,452 (10)	(x2)

		2,572 (14)	(x2)
		2,585 (16)	
Pt3	5Si	2,379 (15)	
		2,403 (11)	(x2)
		2,547 (13)	(x2)
Mo	7Si	2,534 (13)	(x2)
		2,538 (12)	(x2)
		2,538 (12)	(x2)
		2,624 (16)	
Si3	4Si	2,073 (23)	

Tab. II – 9 : Distances interatomiques entre atomes proches voisins dans la structure Pt_3MoSi_4 .

II.C.1.b. Le système Mo - Ru – Si

II.C.1.b.i. Ebauche de la section isotherme à 1400°C

La synthèse de 27 alliages pulvérulents a permis l'exploration de la section isotherme à 1400°C du système Mo – Ru – Si. La figure II – 29 représente l'ensemble des domaines d'équilibre ternaires et binaires clairement mis en évidence ainsi que la totalité des compositions monophasées déterminées par les analyses microsonde. En tout, ces dernières ont révélé onze équilibres ternaires et seize équilibres binaires.

Les analyses microsonde associées à celles de diffraction des rayons X des alliages pulvérulents ont montré l'existence de six nouveaux composés ternaires notés α , β , γ , δ , ϵ et κ . Les tableaux II – 10 et II – 11 présentent les compositions des principaux alliages pulvérulents synthétisés associés aux domaines d'équilibre ternaires et binaires respectivement mis en évidence. Des micrographies des alliages de compositions $Mo_{40}Ru_{30}Si_{30}$ et $Mo_{30}Ru_{45}Si_{25}$ sont représentés figures II – 30 et II - 31: elles révèlent respectivement un alliage triphasé $(Mo,Ru)_5Si_3$ - σ - β et une matrice de phase β dans laquelle baignent des grains de phase γ .

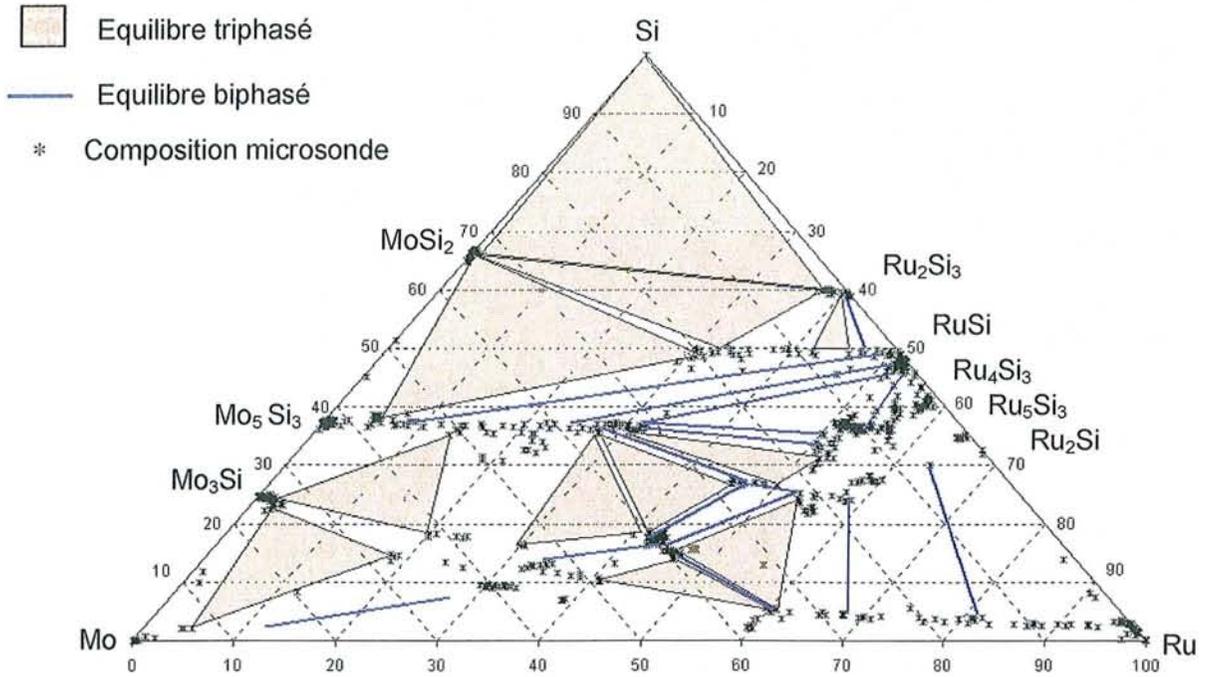


Fig. II – 29: Equilibres ternaires et binaires de la section isotherme à 1400°C du système Mo – Ru – Si mis en évidence par les synthèses d’alliages pulvérulents.

Composition de l’alliage (at %)			Phase 1	Phase 2	Phase 3
Mo	Ru	Si			
40	10	50	(Mo, Ru) ₅ Si ₃ : Mo _{56,9±0,4} Ru _{5,1±0,3} Si _{38,0±0,3}	MoSi ₂ : Mo _{33,3±0,2} Ru _{0,1±0,1} Si _{66,6±0,2}	α : Mo _{19,3±1} Ru _{31,4±0,9} Si _{49,3±0,3}
7	40	53	RuSi : Mo _{5,0±0,2} Ru _{45,7±0,2} Si _{49,3±0,2}	Ru ₂ Si ₃ : Mo _{0,2±0,1} Ru _{40,6±0,1} Si _{59,2±0,2}	α : Mo _{17,6±1,0} Ru _{32,5±0,7} Si _{49,9±1,0}
80	10	10	Solution solide de Mo : Mo _{94,0±0,2} Ru _{4,0±0,2} Si _{2,0±0,0}	Mo ₃ Si : Mo _{74,6±0,4} Ru _{2,5±0,1} Si _{22,9±0,4}	Mo ₅ Ru ₃ (σ) : Mo _{66,9±0,4} Ru _{18,5±0,5} Si _{14,6±0,2}
40	50	10	Solution solide de Ru : Mo _{34,7±0,1} Ru _{60,1±0,3} Si _{5,1±0,3}	Mo ₅ Ru ₃ (σ) : Mo _{48,9±0,2} Ru _{40,7±0,2} Si _{10,4±0,2}	γ : Mo _{38,8±0,3} Ru _{46,4±0,1} Si _{14,86±0,3}
20	20	60	Ru ₂ Si ₃ : Mo _{2,2±0,8} Ru _{38,2±0,9} Si _{59,6±0,3}	MoSi ₂ : Mo _{33,3±0,2} Ru _{0,1±0,1} Si _{66,6±0,2}	α : Mo _{18,5±1,8} Ru _{33,1±1,5} Si _{48,4±0,2}
40	30	30	(Mo, Ru) ₅ Si ₃ : Mo _{36,7±0,5} Ru _{27,4±0,5} Si _{36,3±0,2}	γ : Mo _{40,7±0,3} Ru _{40,6±0,3} Si _{18,7±0,2}	Mo ₅ Ru ₃ (σ) : Mo _{53,5±0,1} Ru _{30,0±0,1} Si _{16,5±0,1}

Partie II – C: Résultats – Etude des diagrammes de phases

10	10	80	Solution solide de Si: $Mo_{0,0\pm0,0}Ru_{0,0\pm0,0}Si_{100,0\pm0,0}$	Ru_2Si_3 : $Mo_{2,1\pm0,2}Ru_{37,9\pm0,2}Si_{59,9\pm0,1}$	$MoSi_2$: $Mo_{33,1\pm0,1}Ru_{0,7\pm0,2}Si_{66,1\pm0,2}$
33	52	15	Solution solide de Ru: $Mo_{35,2\pm0,2}Ru_{60,4,1\pm0,2}Si_{4,3\pm0,2}$	ϵ : $Mo_{23,0\pm0,2}Ru_{53,7\pm0,2}Si_{23,7\pm0,2}$	γ : $Mo_{38,4\pm0,5}Ru_{45,8\pm0,2}Si_{15,7\pm0,4}$
20	50	30	$(Mo, Ru)_5Si_3$: $Mo_{56,9\pm0,4}Ru_{5,1\pm0,3}Si_{38,0\pm0,3}$	δ : $Mo_{16,6\pm0,8}Ru_{52,0\pm0,8}Si_{31,4\pm1,2}$	β : $Mo_{23,25\pm0,4}Ru_{50,1\pm0,4}Si_{26,7\pm0,3}$
35	35	30	$(Mo, Ru)_5Si_3$: $Mo_{35,8\pm0,5}Ru_{27,7\pm0,4}Si_{36,5\pm0,3}$	γ : $Mo_{40,4\pm0,4}Ru_{41,0\pm0,5}Si_{18,6\pm0,3}$	β : $Mo_{27,1\pm0,3}Ru_{46,1\pm0,5}Si_{26,8\pm0,3}$
61	12	27	$(Mo, Ru)_5Si_3$: $Mo_{50,9}Ru_{13,5}Si_{35,5}$	Mo_3Si : $Mo_{73,6}Ru_{2,6}Si_{23,8}$	$Mo_5Ru_3 (\sigma)$: $Mo_{61,8}Ru_{20,0}Si_{18,2}$

Tab. II - 10: Compositions des alliages de poudres étudiées et domaines d'équilibres triphasés respectifs.

Composition de l'alliage (at %)			Phase 1	Phase 2
Mo	Ru	Si		
25	40	35	$(Mo, Ru)_5Si_3$: $Mo_{32,9\pm0,6}Ru_{30,9,0\pm0,6}Si_{36,4\pm0,5}$	δ : $Mo_{13,8\pm0,7}Ru_{52,0\pm0,3}Si_{34,0\pm0,2}$
10	70	20	Solution solide de Ru: $Mo_{15,3\pm1,2}Ru_{80,9\pm1,5}Si_{3,8\pm0,2}$	Ru_2Si : $Mo_{6,5\pm0,2}Ru_{63,4\pm0,3}Si_{30,1\pm0,3}$
35	55	10	Solution solide de Ru: $Mo_{34,0\pm0,1}Ru_{60,5\pm0,2}Si_{5,5\pm0,2}$	γ : $Mo_{37,1\pm0,2}Ru_{47,3\pm0,1}Si_{15,6\pm0,2}$
30	50	20	γ : $Mo_{39,4\pm0,2}Ru_{42,9\pm0,3}Si_{17,6\pm0,2}$	ϵ : $Mo_{22,5\pm0,2}Ru_{53,8\pm0,3}Si_{23,7\pm0,3}$
5	55	40	$RuSi$: $Mo_{1,3\pm0,2}Ru_{52,3\pm0,5}Si_{46,4\pm0,4}$	κ : $Mo_{10,3\pm0,2}Ru_{53,3\pm0,4}Si_{36,4\pm0,3}$
20	40	40	$RuSi$: $Mo_{1,5\pm0,3}Ru_{51,8\pm0,3}Si_{46,7\pm0,3}$	$(Mo, Ru)_5Si_3$: $Mo_{32,0\pm0,2}Ru_{31,6\pm0,3}Si_{36,4\pm0,3}$
20	45	35	$(Mo, Ru)_5Si_3$: $Mo_{31,5\pm0,7}Ru_{31,7\pm0,4}Si_{36,9\pm0,2}$	δ : $Mo_{14,4\pm0,2}Ru_{50,3\pm0,1}Si_{35,3\pm0,3}$
20	60	20	Solution solide de Ru: $Mo_{27,4\pm1,6}Ru_{68,4\pm1,8}Si_{4,1\pm0,4}$	ϵ : $Mo_{17,9\pm0,3}Ru_{58,3\pm0,2}Si_{23,8\pm0,3}$
3	42	55	$RuSi$: $Mo_{4,8\pm0,2}Ru_{46,1\pm0,2}Si_{49,1\pm0,1}$	Ru_2Si_3 : $Mo_{2,2\pm0,6}Ru_{38,4\pm0,5}Si_{59,4\pm0,3}$

70	20	10	Solution solide de Mo: $\text{Mo}_{87,6\pm 0,3}\text{Ru}_{11,6\pm 0,5}\text{Si}_{1,0\pm 0,9}$	Mo_5Ru_3 (σ): $\text{Mo}_{63,5\pm 0,6}\text{Ru}_{28,3\pm 0,5}\text{Si}_{8,1\pm 0,2}$
30	45	25	β : $\text{Mo}_{25,3\pm 0,5}\text{Ru}_{47,6\pm 0,4}\text{Si}_{27,0\pm 0,2}$	γ : $\text{Mo}_{39,6\pm 0,3}\text{Ru}_{42,5\pm 0,3}\text{Si}_{17,8\pm 0,1}$
40	40	20	γ : $\text{Mo}_{39,9\pm 0,2}\text{Ru}_{43,1\pm 0,3}\text{Si}_{17,1\pm 0,3}$	Mo_5Ru_3 (σ): $\text{Mo}_{49,7\pm 0,3}\text{Ru}_{34,0\pm 0,2}\text{Si}_{16,1\pm 0,2}$
30	40	30	$(\text{Mo, Ru})_5\text{Si}_3$: $\text{Mo}_{34,9\pm 0,4}\text{Ru}_{28,5\pm 0,4}\text{Si}_{36,5\pm 0,3}$	β : $\text{Mo}_{26,6\pm 0,2}\text{Ru}_{46,3\pm 0,5}\text{Si}_{26,9\pm 0,5}$
23	32	45	$(\text{Mo, Ru})_5\text{Si}_3$: $\text{Mo}_{54,1\pm 0,8}\text{Ru}_{8,7\pm 0,5}\text{Si}_{37,4\pm 0,1}$	RuSi : $\text{Mo}_{2,5\pm 1,0}\text{Ru}_{47,9\pm 0,3}\text{Si}_{49,6\pm 0,4}$
30	30	40	$(\text{Mo, Ru})_5\text{Si}_3$: $\text{Mo}_{38,1\pm 0,4}\text{Ru}_{25,8\pm 0,1}\text{Si}_{35,9\pm 0,3}$	RuSi : $\text{Mo}_{0,5\pm 0,1}\text{Ru}_{52,2\pm 0,3}\text{Si}_{47,3\pm 0,2}$
53	17	30	$(\text{Mo, Ru})_5\text{Si}_3$: $\text{Mo}_{48,2}\text{Ru}_{16,3}\text{Si}_{35,5}$	Mo_5Ru_3 (σ): $\text{Mo}_{59,4}\text{Ru}_{22,9}\text{Si}_{17,7}$

Tab. II - 11: Compositions des alliages de poudres étudiées et domaines d'équilibres binaires respectifs.

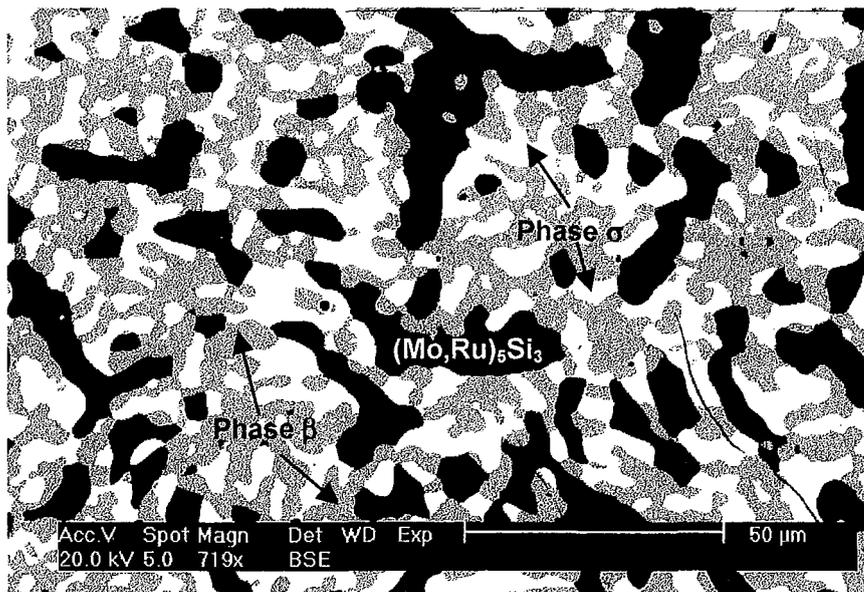


Fig. II – 30: Micrographie MEB de l'alliage de composition $\text{Mo}_{40}\text{Ru}_{30}\text{Si}_{30}$ (domaine d'équilibre triphasé $(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3$ - β - σ).

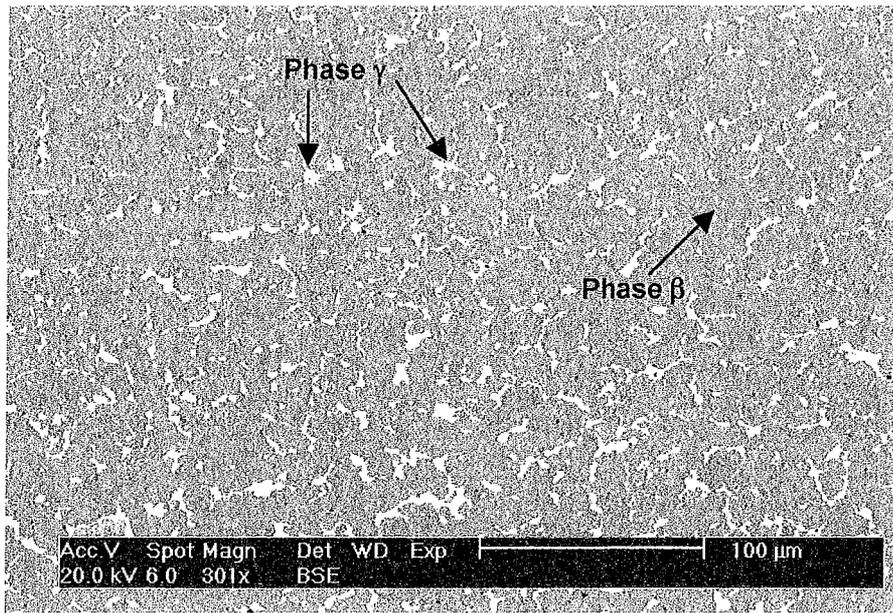
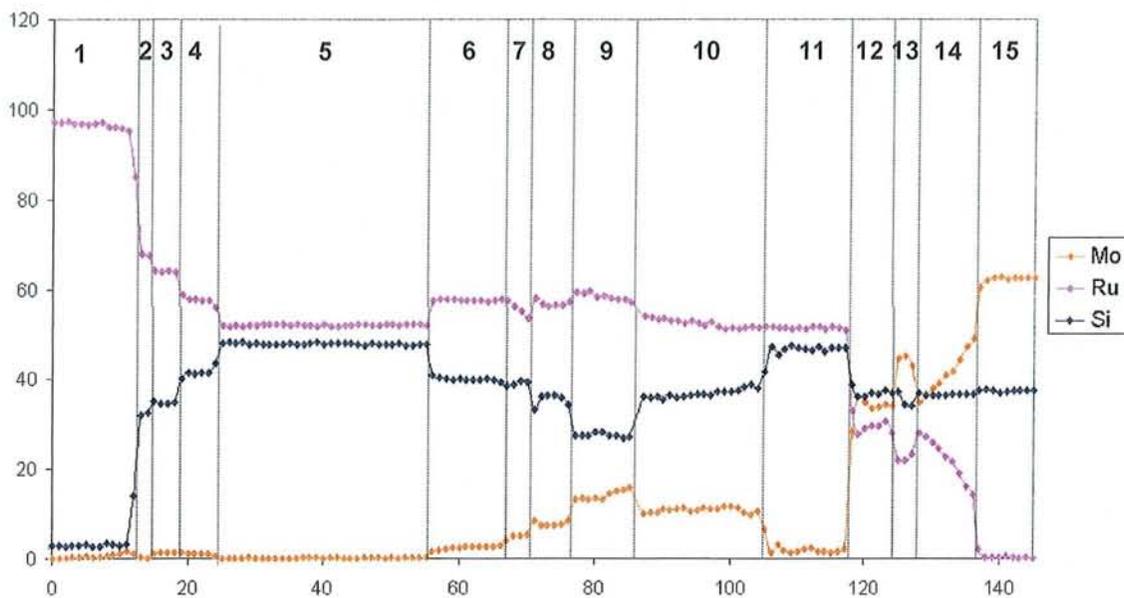


Fig. II – 31: Micrographie MEB de l'alliage de composition $\text{Mo}_{30}\text{Ru}_{45}\text{Si}_{25}$ (domaine d'équilibre biphasé $\beta - \gamma$).

On peut noter que la zone de la section isotherme délimitée par l'intervalle de concentration en ruthénium [45 – 60] at.% contient cinq des six nouveaux intermétalliques ternaires. Leur confinement dans cette zone de concentration a rendu particulièrement difficile la mise en évidence des limites de stabilité des composés et a conduit à la réalisation de deux couples de diffusion liant Ru et Mo_3Si d'une part, et Ru et MoSi_2 d'autre part. Les chemins de diffusion sont représentés figure II – 34.

Le recuit des couples de diffusion a été effectué à 1400°C pendant une durée de 24 heures. Les profils de concentration réalisés après traitement thermique ont permis de préciser les équilibres de la coupe isotherme du système Mo – Ru – Si.

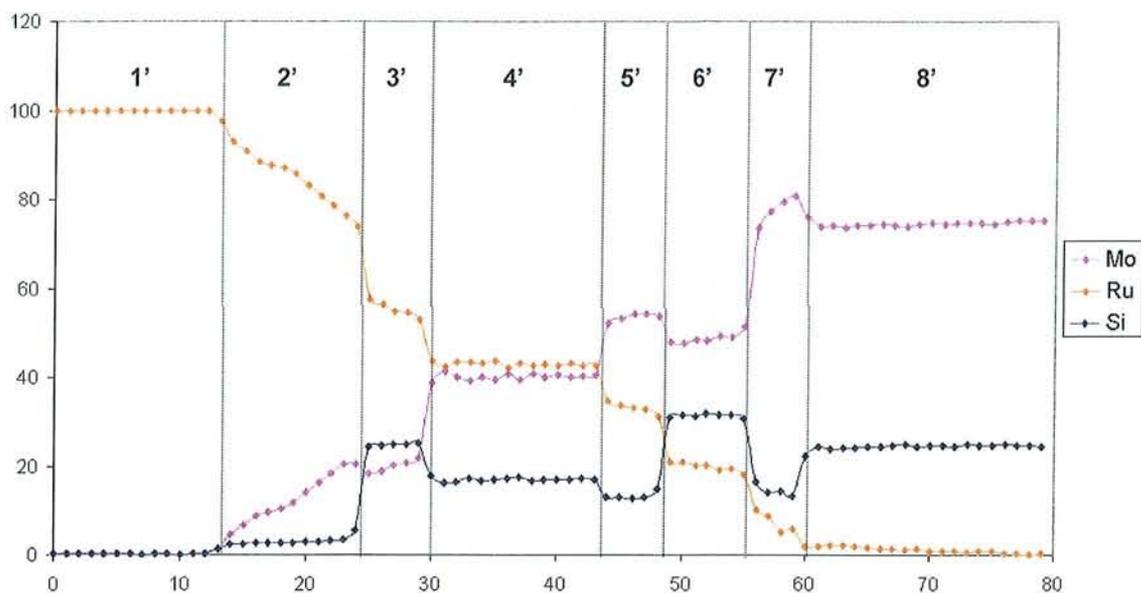
Le couple Ru – MoSi_2 a notamment permis de mettre en évidence la phase Ru_5Si_3 , dont l'existence avait été remise en cause par Perring ^[5]. Ceci est illustré par les figures II – 32, zone 3, et les micrographies MEB présentées figure II – 35 et II – 36. Conformément au diagramme binaire Ru – Si, Ru_5Si_3 est en équilibre avec des couches de composition Ru_2Si et Ru_4Si_3 (zones 2 et 4 de la figure II - 32, respectivement). De plus, il a montré l'existence des équilibres biphasés entre les phases κ et ε d'une part et Ru_4Si_3 et κ d'autre part.



Zone	Phase	Zone	Phase
1	Solution solide de ruthénium	9	ϵ
2	Ru_2Si	10	κ
3	Ru_5Si_3	11	RuSi
4	Ru_4Si_3	12	$(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3$
5	RuSi	13	Zone biphasée $(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3 - \sigma$
6	Ru_4Si_3	14	$(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3$
7	Zone biphasée $\text{RuSi} - \kappa$	15	Mo_5Si_3
8	κ		

Fig. II – 32 : Profil de concentration mesuré sur le couple de diffusion Ru – MoSi_2 . La nature des différentes phases observées dans la zone de diffusion a été reportée dans le tableau ci-dessus. (La zone correspondant à MoSi_2 n'a volontairement pas été représentée sur le profil de diffusion par souci de simplicité).

Les profils de concentration mesurés sur le couple de diffusion réalisés entre Ru et Mo_3Si (Fig. II – 33) ont apporté les données supplémentaires relatives d'une part, aux limites de solubilité du molybdène et du silicium dans la solution solide de ruthénium (zone 2') et d'autre part, à l'existence des équilibres entre la phase β et les phases ϵ et γ . Les micrographies MEB du couple de diffusion (figure II – 38) ont montré la présence d'une couche discontinue dont la composition correspond à la phase β et qui n'est pas indiquée sur le profil de concentration, figure II – 33 (la couche de composition β se trouvait en dehors de la zone analysée). En accord avec les analyses microsonde, cette zone est en équilibre avec les couches 3' (ϵ) et 4' (γ).



Zone	Phase
1'	Ruthénium
2'	Solution solide de ruthénium
3'	ϵ
4'	γ
5'	σ
6'	Zone biphasée $(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3 - \sigma$
7'	Zone polyphasée $\text{Mo}_3\text{Si} - (\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3 - \sigma$
8'	Mo_3Si

Fig. II – 33 : Profil de concentration mesuré pour le couple de diffusion Ru – Mo_3Si . La nature des différentes phases observées dans la zone de diffusion a été reportée dans le tableau ci-dessus.

Les données apportées par les analyses des alliages pulvérulents ainsi que par les profils de concentration des couples de diffusion sont reportées dans le tableau II – 12 : ce dernier présente les limites de solubilité du molybdène, du ruthénium et du silicium dans les phases rencontrées dans la section isotherme à 1400°C du système Mo – Ru – Si.

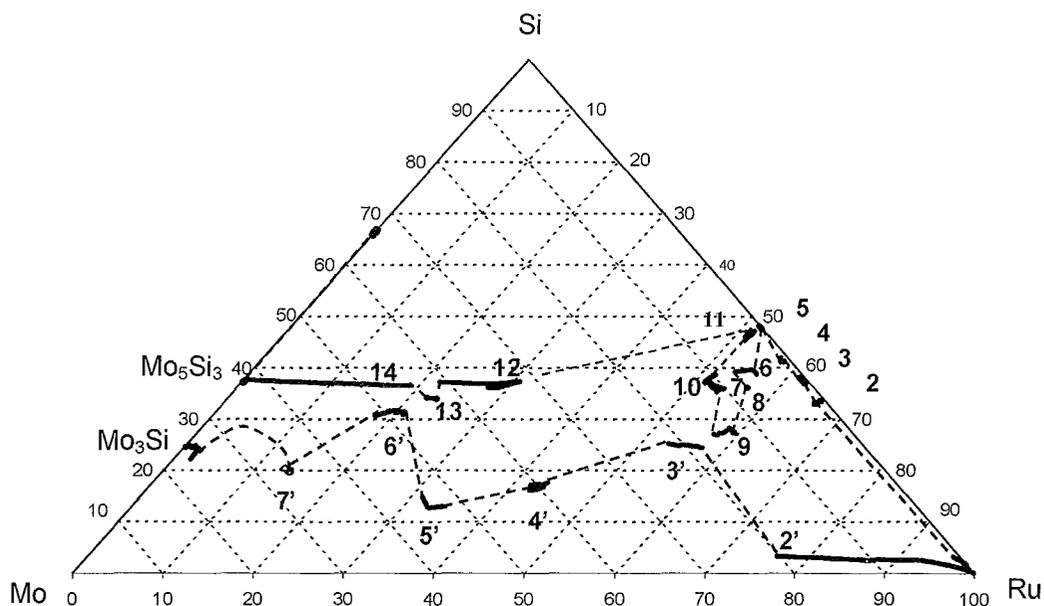


Fig. II – 34 : Chemins de diffusion suivis dans les couples Ru – Mo₅Si₃ et Ru – Mo₃Si après recuit de 24h à 1400°C.

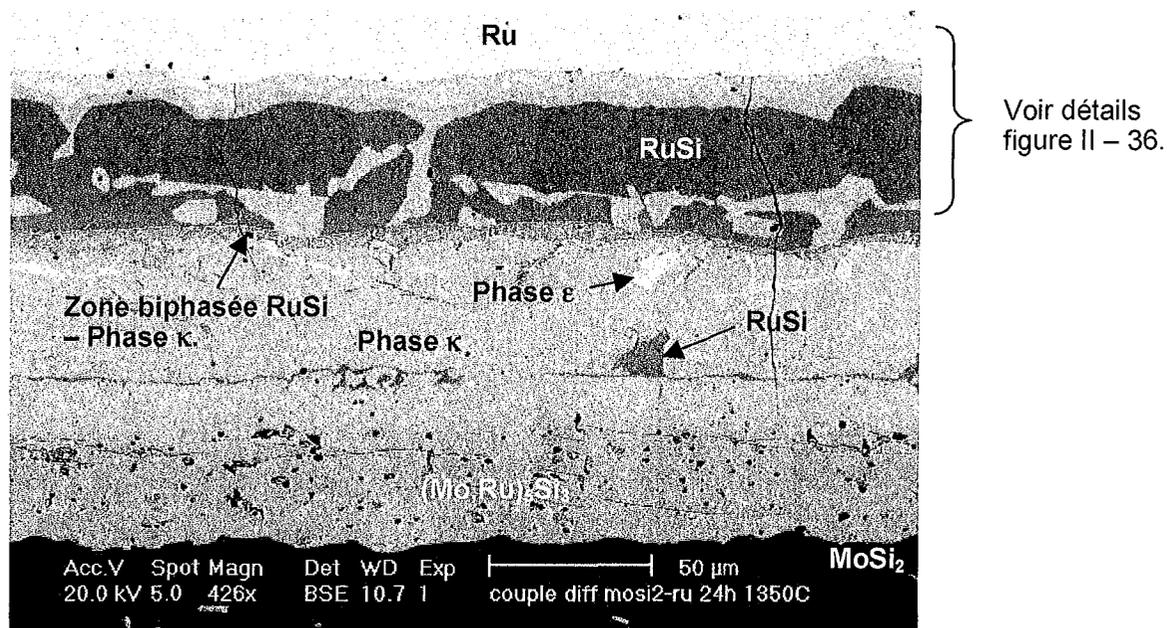


Fig. II – 35 : Zone de diffusion du couple Ru – MoSi₂ après recuit de 24h à 1400°C.

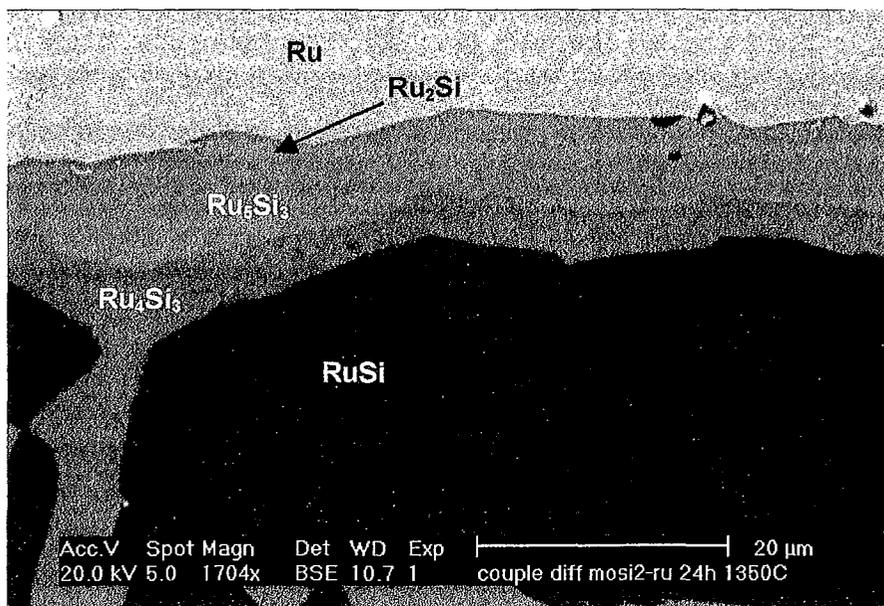


Fig. II – 36 : Détail de la zone de diffusion supérieure du couple Ru – MoSi₂ après recuit de 24h à 1400°C.

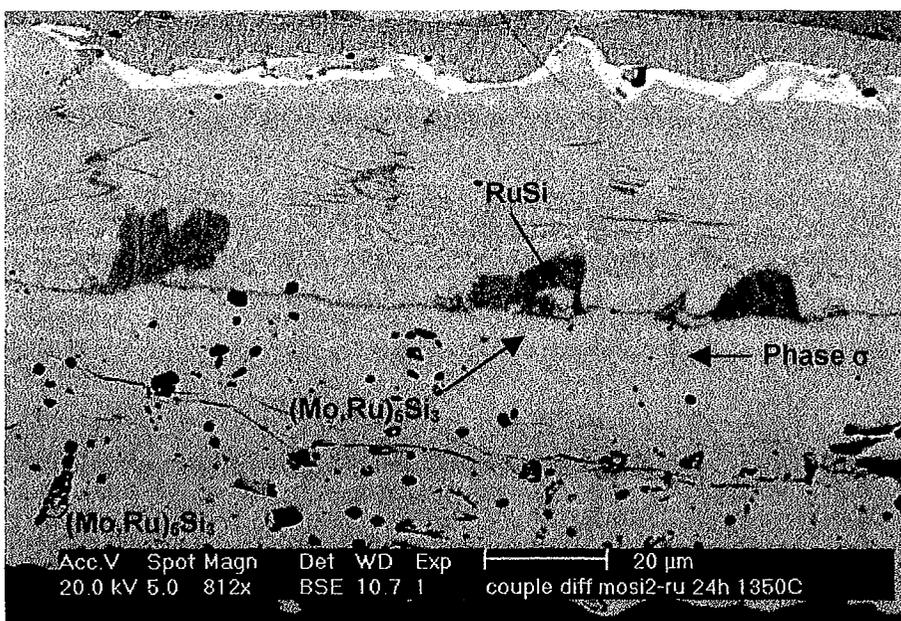


Fig. II – 37 : Détail de la zone de diffusion inférieure du couple Ru – MoSi₂ après recuit de 24h à 1400°C.

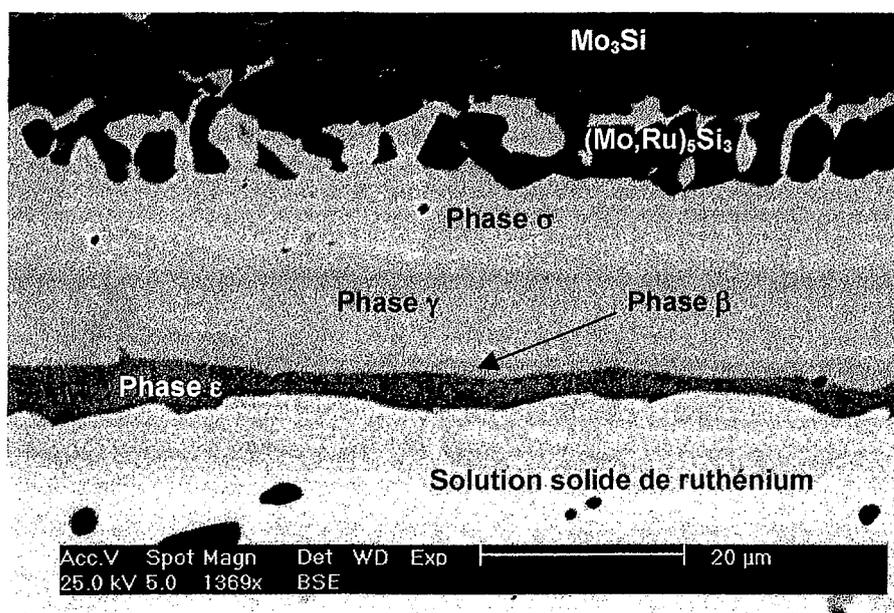


Fig. II – 38 : Zone de diffusion du couple Ru – Mo₃Si après recuit de 24h à 1400°C.

Phases	at.% Mo		at.% Ru		at.% Si	
	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.
Solution solide de Mo (10)	93,0	100	0,0	4,8	0,0	2,2
Solution solide de Ru (130)	0,0	38,3	59,3	100	0,0	5,5
Solution solide de Si (1)	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100
MoSi ₂ (48)	32,9	34,8	0,0	0,7	64,9	66,9
Mo ₅ Si ₃ (161)	28,2	63,6	0,0	33,9	35,5	38,9
Mo ₃ Si (40)	73,6	75,9	0,0	3,2	22,2	24,9
Ru ₂ Si ₃ (16)	0,0	3,0	37,3	59,7	58,8	60,3
RuSi (133)	0,0	5,0	45,7	53,0	45,4	50,8
Ru ₄ Si ₃ (63)	0,0	10,6	53,0	58,8	32,7	45,9
Ru ₅ Si ₃ (12)	0,0	1,6	63,8	64,8	34,4	35,3
Ru ₂ Si (3)	0,0	6,5	63,4	67,8	30,1	32,6
σ (51)	48,8	67,8	18,0	40,9	0,0	18,3
α (27)	8,5	21,4	29,6	42,6	48,3	50,8
β (12)	23,2	27,7	45,3	50,1	26,5	27,5
γ (56)	36,8	41,7	40,3	47,6	13,9	18,9
δ (48)	10,9	18,6	50,2	52,7	29,2	37,4

ε (33)	13,5	22,7	53,1	60,0	21,9	28,2
κ (23)	8,0	15,4	52,4	58,1	31,3	36,8

Tab. II – 12 : Limites des domaines d'existence des différentes phases déterminées à partir des analyses microsonde des alliages pulvérulents. Ces résultats sont la moyenne de plusieurs points d'analyses dont le nombre figure entre parenthèses.

II.C.1.b.ii. Etude cristallographique des nouveaux composés

Les principaux résultats de cette étude sont reportés dans le tableau II – 13. Les structures des phases α , β et σ ont été déterminées complètement. Pour ce qui est des phases δ et γ , seuls les systèmes de cristallisation ainsi que les paramètres de maille ont pu être déterminés^[*]. Le manque d'information concernant ces phases est dû aux difficultés à obtenir des clichés synchrotron. En effet, ceux-ci sont nécessaires à l'étude structurale complète de ces systèmes multiphasés complexes.

Phase	α ($\text{Mo}_{15}\text{Ru}_{35}\text{Si}_{50}$)	β ($\text{Mo}_{26}\text{Ru}_{47}\text{Si}_{27}$)	σ ($\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{30}\text{Si}_{10}$)	γ ($\text{Mo}_{41}\text{Ru}_{41}\text{Si}_{18}$)	δ ($\text{Mo}_{15}\text{Ru}_{50}\text{Si}_{35}$)
Conditions expérimentales	DRX classique, D.S. ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	Synchrotron ($\lambda = 0,6923 \text{ \AA}$) + neutron ($\lambda = 2,525 \text{ \AA}$)	Synchrotron ($\lambda = 0,9993 \text{ \AA}$) + neutron ($\lambda = 2,525 \text{ \AA}$)	DRX classique, D.S. ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	DRX classique, D.S. ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Système ou groupe d'espace	P2 ₁ 3	P4/mmm	P4 ₂ mm	Cubique	Orthorhombique
Paramètres de réseau (Å)	$a = 4,7535$ (5)	$a = 9,2191$ (2) $c = 2,8871$ (1)	$a = 9,45940$ (8) $c = 4,94273$ (5)	$a = 6,647$ (1)	$a = 9,760$ (2) $b = 6,303$ (2) $c = 3,174$ (2)
Isotype	FeSi	Nouvelle structure	FeCr	Nouvelle structure	Nouvelle structure

D.S. = Debye-Scherrer ; DRX = Diffraction des rayons X.

Tab. II – 13 : Résultats expérimentaux des études structurales concernant les composés intermétalliques identifiés dans le système Mo-Ru-Si à 1400°C.

[*] Leur étude structurale sera complétée ultérieurement.

- Etude de la phase σ

Les clichés réalisés par rayonnement synchrotron ainsi que par diffraction neutronique ont pu être complètement indexés pour la composition $\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{30}\text{Si}_{10}$ avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$ et les paramètres donnés dans le tableau II – 13. Le logiciel Extra ^[92] a permis la détermination de la structure par les méthodes directes. 1547 réflexions dont 646 indépendantes ont été mises en évidence avec un facteur d'affinement de 5,75%. Les résultats des calculs sont donnés dans les tableaux 14 et 15.

	Site	x	y	z	Taux d'occupation
M1	2a	0	0	0	Ru = 70% Si = 30%
M2	4f	0,39970 (11)	0,39970 (11)	0	Mo = 100%
M3	8i	0,46490 (11)	0,13081 (11)	0	Ru = 46% Mo = 54%
M4	8i	0,74210 (13)	0,06441 (15)	0	Ru = 68% Si = 32%
M5	8i	0,18368 (7)	0,18368 (7)	0,25085 (34)	Mo = 100%

Tab. II – 14: Coordonnées atomiques et taux d'occupation des sites dans la phase σ .

M1	4 M4	2,515 (1)	M4	M1	2,515 (1)
	4 M5	2,752 (1)		M4	2,588 (2)
	4 M2	2,812 (1)		2 M3	2,696 (2)
				2 M3	2,701 (1)
	2 M3	2,617 (1)		2 M5	2,739 (2)
	M2	2,684 (1)		2 M5	2,745 (2)
	2 M1	2,812 (1)		2 M2	2,906 (2)
	4 M4	2,906 (1)			
	4 M5	3,059 (1)		M5	2,463 (2)
	2 M5	3,145 (1)		M5	2,480 (2)
				2 M4	2,739 (1)
	M3	2,562 (1)		2 M4	2,745 (1)

M2	2,617 (1)	M1	2,752 (2)
2 M4	2,696 (2)	2 M3	2,977 (1)
2 M4	2,701 (1)	2 M3	2,980 (1)
2 M5	2,977 (1)	2 M2	3,059 (1)
2 M5	2,980 (1)	M2	3,145 (1)
4 M3	3,064 (1)		

Tab. II – 15: Distances interatomiques (Å) dans la phase α .

- Etude de la phase α

L'indexation des clichés de diffraction des rayons X ont montré que la phase α est isotype du composé FeSi ($P2_13$). Les coordonnées des sites atomiques ont été affinées par le logiciel Fullprof^[89] sur la base de la méthode de Rietveld. Les résultats des calculs (Facteur de Bragg $R = 7,13$) ainsi que les distances interatomiques sont données dans les tableaux 16 et 17 respectivement.

	Site	x	Taux d'occupation
M1	4a	0,131 (1)	Ru = 70% Mo = 30%
M2	4a	0,837 (2)	Si = 100%

Tab. II – 16 : Coordonnés atomiques et taux d'occupation des sites dans la phase α ($P2_13$).

M1	M 2	2,419 (10)	M2	M1	2,419 (10)
	3 M2	2,439 (10)		3 M1	2,439 (10)
	3 M2	2,713 (10)		3 M1	2,713 (10)
	6 M1	2,912 (7)		6 M2	2,954 (12)

Tab. II – 17 : Distances interatomiques (Å) dans la phase α ($P2_13$)

- Etude de la phase β

La phase β , dont la structure ne possède aucun isotype connu, cristallise dans le groupe d'espace P4/mmm. L'intermétallique présente 3 sites associés au ruthénium, 1 au molybdène et 2 au silicium. Comme l'indique le tableau II – 18, la structure est totalement ordonnée puisque les taux d'occupation pour l'ensemble des sites atomiques sont de 100%.

	Site	x	y	z	Taux d'occupation
Ru1	4n	0,5	0,21312	0	Ru = 100%
Ru2	4j	0,15741 (18)	0,15741 (18)	0	Ru = 100%
Ru3	1d	0,5	0,5	0,5	Ru = 100%
Mo1	4m	0,36313 (24)	0	0,5	Mo = 100%
Si1	1b	0	0	0,5	Si = 100%
Si2	4k	0,30371 (77)	0,30371 (77)	0,5	Si = 100%

Tab. II – 18 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation des sites dans la phase β (P4/mmm).

Ru1	4 Si2	2,460 (6)	Mo	1 Mo	2,523 (3)
	4 Mo	2,745 (2)		4 Ru1	2,745 (2)
	2 Ru1	2,887 (0)		4 Ru2	2,790 (2)
	2 Ru3	3,012 (2)		2 Si2	2,852 (7)
	2 Ru2	3,199 (2)		2 Mo	2,887 (0)
Ru2				1 Si1	3,347 (2)
	2 Si2	2,392 (6)	Si1	8 Ru2	2,509 (1)
	2 Si1	2,509 (1)		2 Si1	2,887 (0)
	4 Mo	2,790 (2)		4 Mo	3,347 (2)
	2 Ru2	2,887 (0)			
1 Ru1	3,199 (3)	Si2	2 Ru2	2,392 (6)	
Ru3	4 Si2		2,558 (7)	4 Ru1	2,460 (6)
	2 Ru3	2,887 (0)	1 Ru3	2,558 (7)	
	8 Ru1	3,012 (2)	2 Mo	2,852 (7)	
			2 Si2	2,887 (0)	

Tab. II – 19 : Distances interatomiques (Å) dans la phase β (P4/mmm).

II.C.2. Essais d'immersion en milieu verre fondu

La littérature ne fournit que très peu de données électrochimiques relatives au comportement des matériaux en milieu verre fondu. Les travaux récents font généralement appel aux techniques de caractérisation habituelles consistant en des observations au microscope électronique. Celles-ci permettent de déterminer la nature des produits de corrosion ainsi que les vitesses de perte d'épaisseur. Nous proposons dans cette étude d'apporter un complément d'information grâce à des mesures électrochimiques permettant de déterminer le potentiel à l'abandon et la résistance de polarisation des matériaux étudiés. Ces deux grandeurs doivent respectivement permettre de préciser la nature ainsi que les cinétiques des réactions électrochimiques responsables des processus de corrosion.

Dans un premier temps, le comportement des siliciures binaires de molybdène immergés dans le verre « float » a été caractérisé à 1150°C ainsi qu'à 1350°C, températures d'utilisation respectivement envisagées pour les alliages des systèmes Mo – Pt – Si et Mo – Ru – Si. Puis, avant de vérifier l'éventuel effet bénéfique du platine sur la résistance à la corrosion par le verre fondu de MoSi₂, nous avons caractérisé le comportement électrochimique de certains siliciures de platine identifiés dans la section isotherme Mo – Pt – Si à 1150°C qui présentent des relations d'équilibre avec MoSi₂. Plus précisément, nous avons testé les composés PtSi, MoPt₂Si₃ et MoPt₃Si₄ qui sont susceptibles de se former lors de l'élaboration des nouveaux matériaux par ajout de platine dans MoSi₂ ou lors de leur évolution durant les essais d'immersion dans le verre fondu.

Enfin, nous avons substitué le platine par le ruthénium et employé la même procédure pour évaluer le comportement dans le verre fondu des matériaux issus du système Mo – Ru – Si, plus réfractaires que leurs homologues contenant du platine.

II.C.2.a. Les siliciures de molybdène MoSi₂, Mo₅Si₃ et Mo₃Si

Les caractéristiques des électrodes avant traitement sont reportées dans le tableau II – 20 :

Echantillon	Mode de synthèse	Remarques
MoSi ₂	Pressage à chaud de poudres de MoSi ₂	Echantillon très poreux (Fig. II - 39 a).
MoSi ₂	Pressage à chaud de poudres élémentaires de composition Mo + 2Si	Echantillon poreux présentant de faibles quantités de Mo ₅ Si ₃ (Fig. II - 39 b) ; MoSi ₂ étant un composé défini, la formation de Mo ₅ Si ₃ est difficilement évitable. Pour les mêmes raisons, les échantillons de Mo ₃ Si et de Mo ₅ Si ₃

		contiennent respectivement des grains de molybdène métallique et de Mo ₃ Si (cf. ci-dessous).
Mo ₅ Si ₃	Pressage à chaud de poudres élémentaires de composition 5Mo + 3Si	Présence de grains de composition Mo ₃ Si
Mo ₃ Si	Pressage à chaud de poudres élémentaires de composition 3Mo + Si	Présence de grains de molybdène métallique

Tab. II - 20: Modes de synthèse utilisés pour chaque matériau et commentaires concernant leurs microstructures.

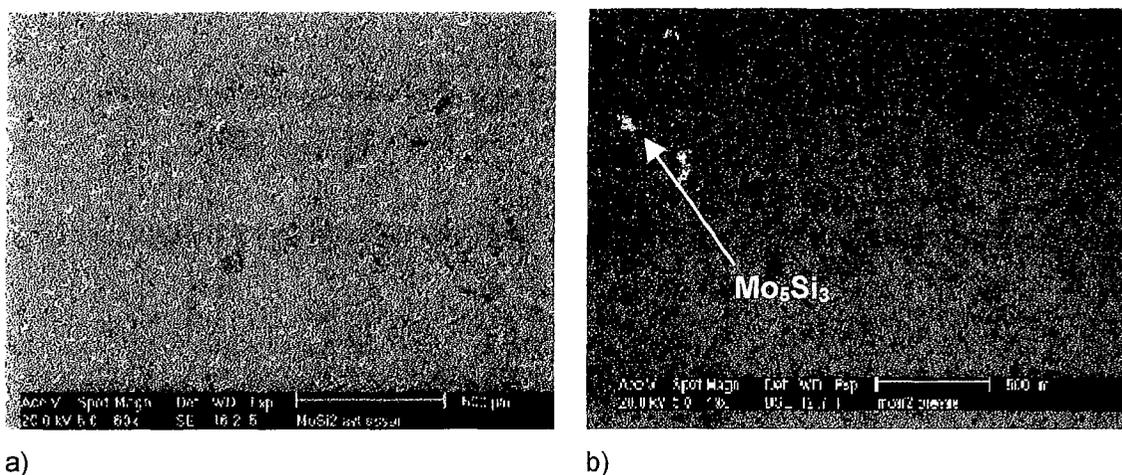


Fig. II - 39: Photographies MEB après pressage à chaud d'électrodes de a) MoSi₂ et b) Mo + 2Si.

II.C.2.a.i. MoSi₂

Quelque soit le mode de synthèse, les électrodes de MoSi₂ immergées dans le verre fondu à 1150°C pendant 6 heures montrent une surface régulière, apparemment exempte de produits de corrosion (Fig. II – 40 a et b). On peut toutefois y détecter la présence d'une très fine couche de Mo₅Si₃, traduisant la perte de silicium liée à la dégradation du matériau.

A 1350°C en revanche, les faciès de corrosion sont plus prononcés et semblent dépendre du procédé de synthèse des électrodes. En effet, dans le cas des matériaux synthétisés à partir de poudres alliées à la composition MoSi₂, les analyses métallographiques révèlent la présence d'une couche superficielle de Mo₅Si₃ irrégulière de forte épaisseur (58 µm ± 14) (Fig.

41 a) et contenant jusqu'à 3,5at.% de fer. Dans le cas des matériaux synthétisés à partir de poudres élémentaires, qui s'avèrent moins poreux que les précédents, la partie superficielle laisse apparaître quatre couches successives de siliciures de compositions respectives $\text{Mo}_{58,8}\text{Fe}_{4,0}\text{Si}_{37,2}$, $\text{Mo}_{50,9}\text{Fe}_{11,9}\text{Si}_{37,2}$, MoSi_3 et Mo (Fig. II – 41 b). Les deux siliciures contenant du fer dérivent probablement de Mo_5Si_3 , le molybdène y étant partiellement substitué par le fer. Néanmoins, les micrographies révèlent nettement la présence de deux phases distinctes laissant supposer que ces deux composés ne sont pas isomorphes du point de vue cristallographique.

Les potentiels à l'abandon suivis pendant 6 heures de traitement à 1150°C et 1350°C se stabilisent respectivement à -1,12V et -1,27V (Fig. II - 42), valeurs attribuables à l'oxydation sélective du silicium.

Les valeurs de résistance de polarisation des électrodes de MoSi_2 synthétisées à partir des poudres élémentaires $\text{Mo} + 2\text{Si}$ sont égales à 45,5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ et 23,0 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 1150°C et 1350°C, respectivement

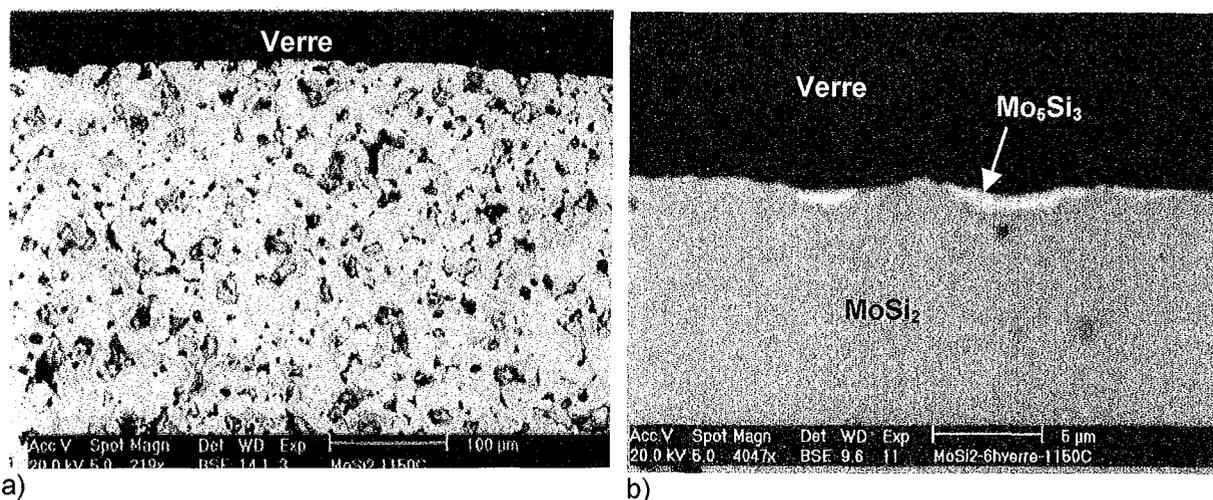


Fig. II – 40 : Electrodes a) MoSi_2 et b) $\text{Mo} + 2\text{Si}$ après 6h d'immersion à 1150°C.

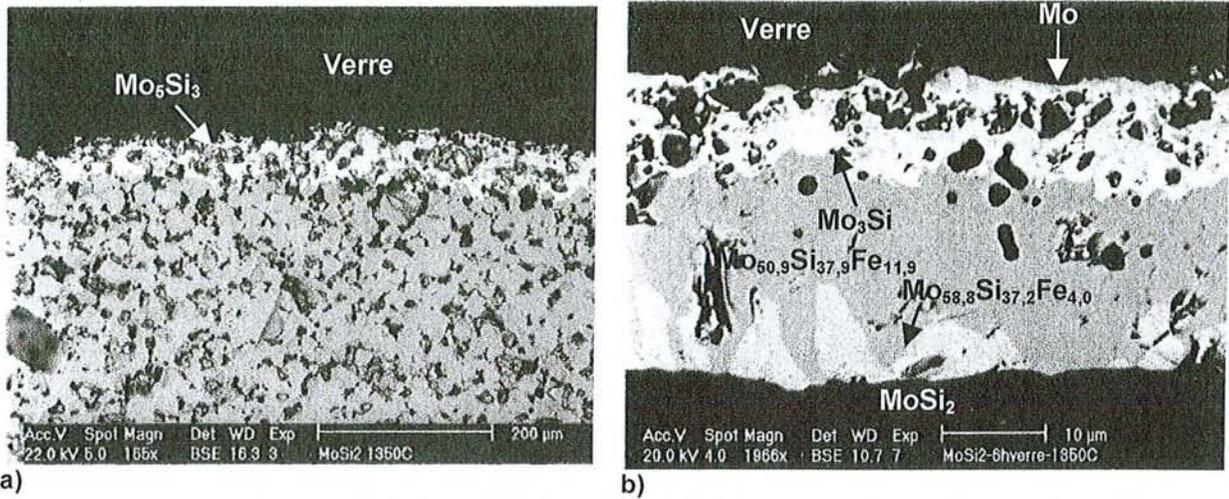


Fig. II - 41: Electrodes a) MoSi₂ et b) Mo + 2Si après 6h d'immersion à 1350°C.

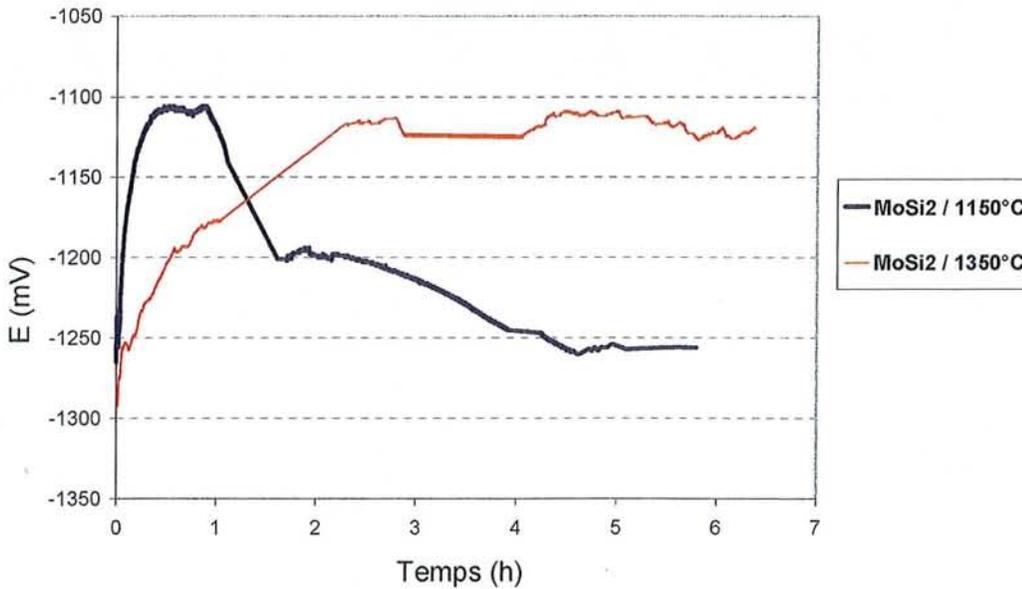
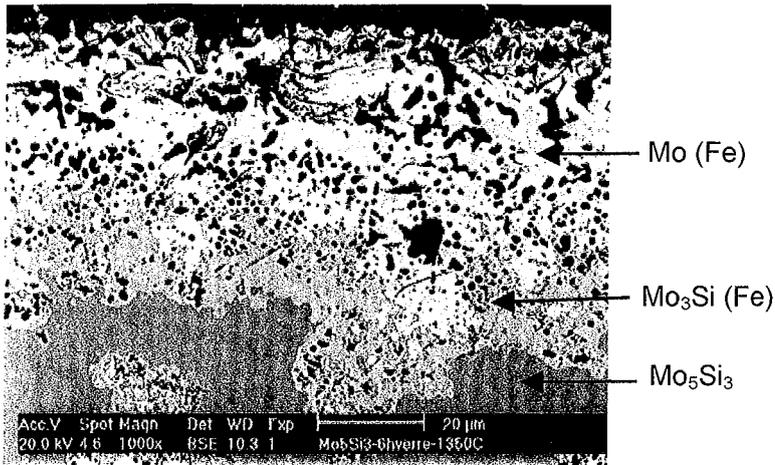


Fig. II - 42: Suivis de potentiel réalisés sur des électrodes de MoSi₂ à 1150°C et 1350°C.

II.C.2.a.ii. Mo₅Si₃ et Mo₃Si

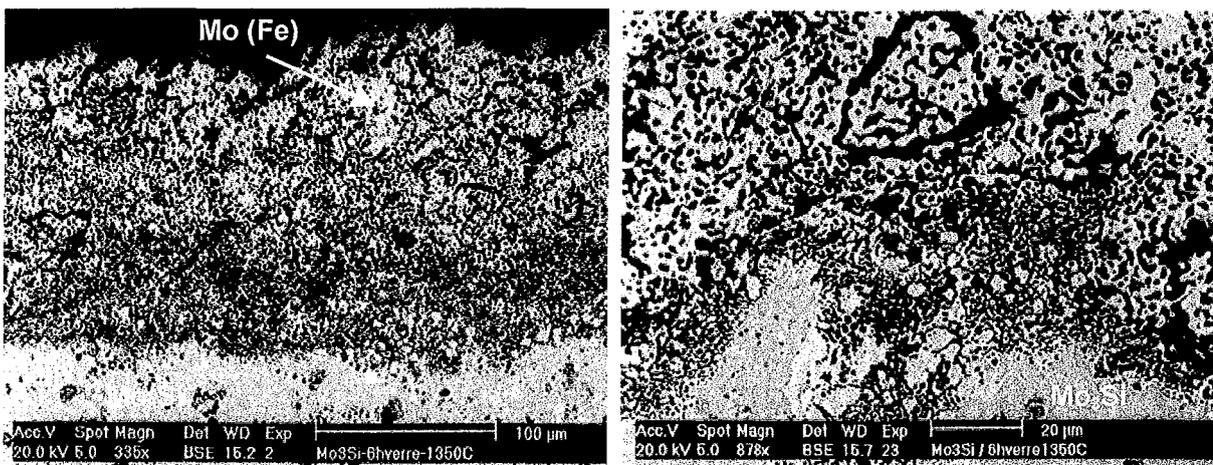
Les électrodes de Mo₅Si₃ et Mo₃Si synthétisées à partir des mélanges de poudres élémentaires 5Mo + 3Si et 3Mo + Si se sont également appauvries en silicium en surface après 6 heures d'immersion à 1350°C.

Au contact du verre fondu, Mo_5Si_3 a conduit à la formation de couches de Mo_3Si puis de molybdène métallique contenant 4,3 at.% et 5,6 at.% de fer respectivement (Fig. II – 43). Quant à Mo_3Si , sa dégradation conduit à l'apparition d'une couche poreuse, épaisse et non adhérente de molybdène métallique où 5,2 at.% de fer ont été détectés (Fig. II – 44).



a)

Fig. II - 43: Electrode synthétisée par pressage de poudres élémentaires $5\text{Mo} + 3\text{Si}$ après immersion de 6h à 1350°C .



a)

b)

Fig. II - 44: Electrode synthétisée par pressage de poudres élémentaires $3\text{Mo} + \text{Si}$ après immersion de 6h à 1350°C .

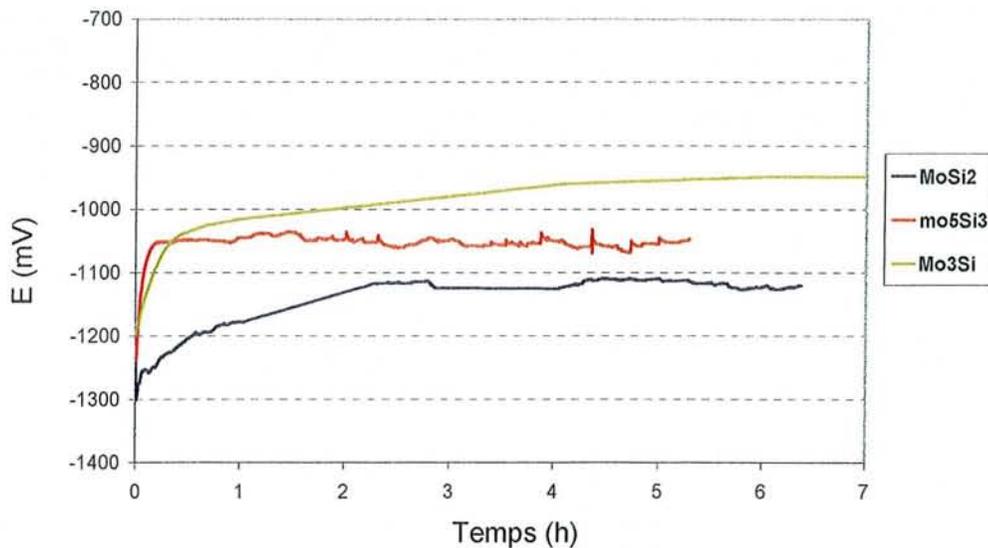


Fig. II – 45 : Suivis de potentiel réalisés sur des électrodes de MoSi₂, Mo₅Si₃ et Mo₃Si à 1350°C.

Les suivis de potentiel réalisés sur Mo₅Si₃ et Mo₃Si révèlent que leurs potentiels à l'abandon se situent respectivement aux alentours de -1,05V et -0,95V (Fig. II - 45).

II.C.2.b. Les siliciures de molybdène et de platine

Les caractéristiques des électrodes avant traitement sont reportées dans le tableau II – 21 :

Echantillon	Mode de synthèse	Remarques
MoSi ₂ + 2% massique de platine	Four à presse	-Des phases de composition PtSi, liquides à la température de pressage, cimentent les grains de MoSi ₂ pur.
MoPt ₂ Si ₃ - MoPt ₃ Si ₄	Four à induction	-Electrode biphasée
PtSi	Four à induction	-Electrode monphasée

Tab II - 21: Modes de synthèse utilisés pour chaque matériau et remarques concernant leur microstructure.

II.C.2.b.i. Electrode MoPt₂Si₃ - MoPt₃Si₄ testée à 1150°C

Nous avons synthétisé une électrode composée de deux phases MoPt₂Si₃ et MoPt₃Si₄ (Fig. II – 46), car l'élaboration de ces deux intermétalliques à l'état pur s'est avérée complexe : les domaines de stabilité sont particulièrement restreints et proches l'un de l'autre. Le potentiel à l'abandon de l'électrode se stabilise à -1,15V après 6 heures d'essai (Fig. II - 47). Un

appauvrissement en silicium de la surface est observé par microscopie électronique à balayage (Fig. II - 48) : il conduit à la formation d'une fine couche de Mo_5Si_3 , en accord avec le diagramme de phases proposé à la figure II - 28.

L'irrégularité de la surface (Fig. II - 48 a) peut toutefois laisser penser qu'une partie de la couche est passée en solution dans le verre. Certaines zones de l'électrode révèlent en effet une désolidarisation de la couche superficielle de Mo_5Si_3 (Fig. II - 48 b).

Le potentiel à l'abandon ainsi que les observations métallographiques montrent donc que l'électrode possède un caractère réducteur fortement marqué malgré sa teneur en platine relativement importante.

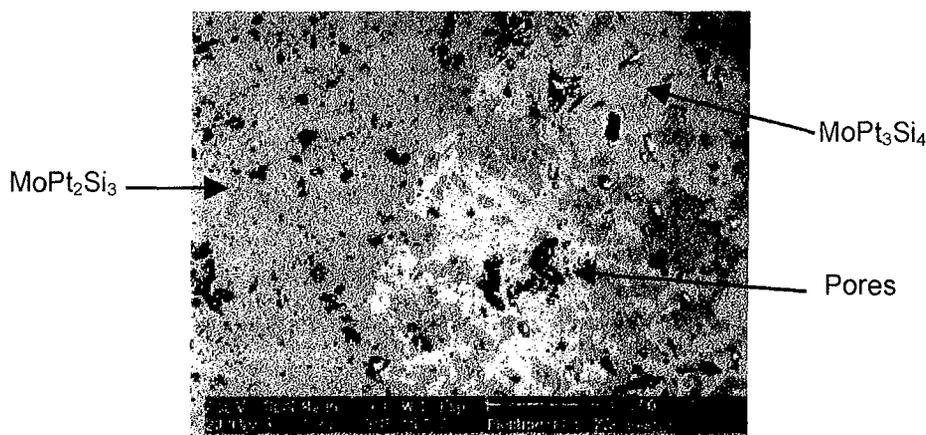


Fig. II - 46 : Electrode biphasée MoPt_2Si_3 - MoPt_3Si_4 après synthèse.

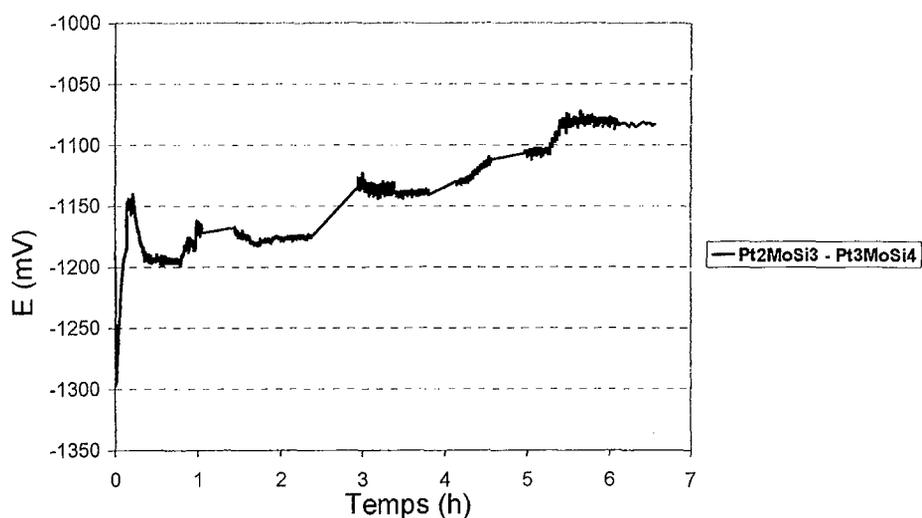


Fig. II - 47 : Suivis de potentiel à 1150°C sur l'électrode biphasée MoPt_2Si_3 - MoPt_3Si_4 .

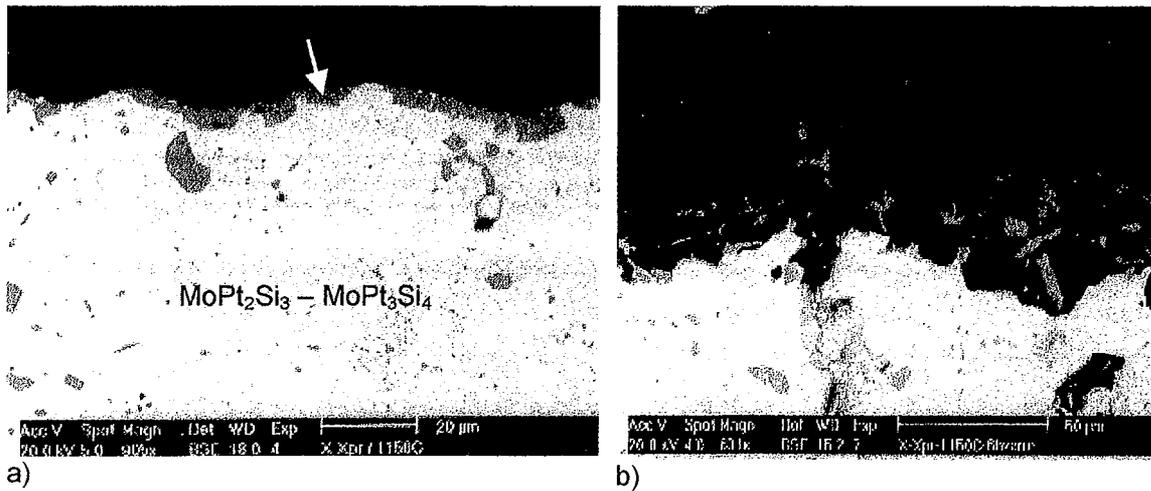


Fig. II – 48 : Surface de l'électrode biphasée $\text{MoPt}_2\text{Si}_3 - \text{MoPt}_3\text{Si}_4$ après 6 h d'immersion à 1150°C .

II.C.2.b.ii. Electrode PtSi testée à 1150°C

Le potentiel d'abandon de l'électrode testée à 1150°C évolue au cours des trois heures d'immersion de $-1,1\text{V}$ à -350mV (Fig. II - 49). Il semblerait donc que le matériau d'électrode se soit « anobli » dans sa partie superficielle par appauvrissement en silicium.

L'échantillon présente une couche biphasée $\text{Pt}_2\text{Si} - \text{PtSi}$ en surface confirmant la consommation de silicium à cet endroit de l'électrode (Fig. II - 50). La couche de corrosion possède une structure de solidification « eutectique », compatible avec les données du diagramme de phases (Fig. II - 2) qui indiquent l'existence d'une composition eutectique à 39 at% de Si et dont la température de fusion est égale à 983°C . La couche superficielle de l'électrode a donc probablement été liquide en cours de test.

Les résistances de polarisation mesurées sont de l'ordre de $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valeur bien plus élevée que celles mesurées sur les électrodes de siliciures de molybdène.

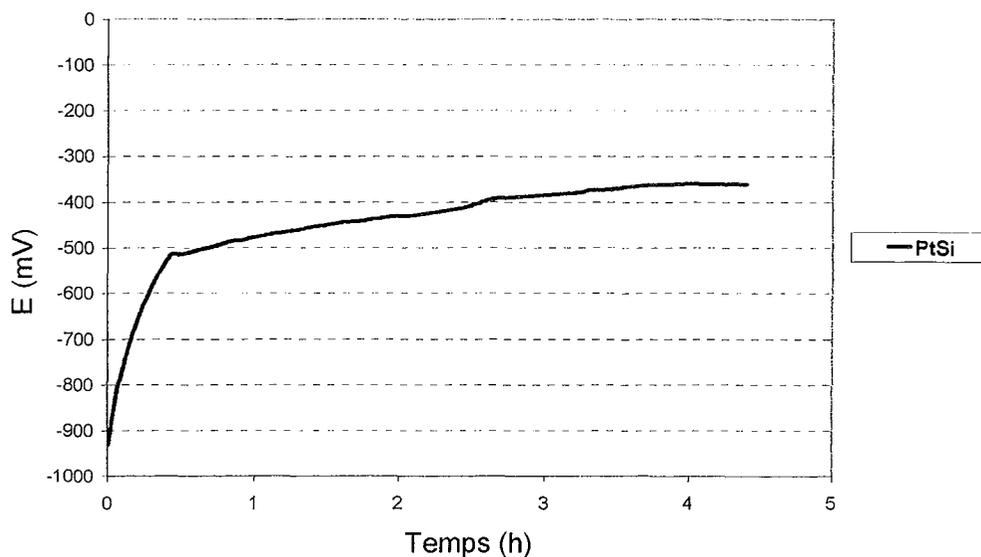


Fig. II – 49 : Suivis de potentiel réalisés sur une électrode PtSi à 1150°C.

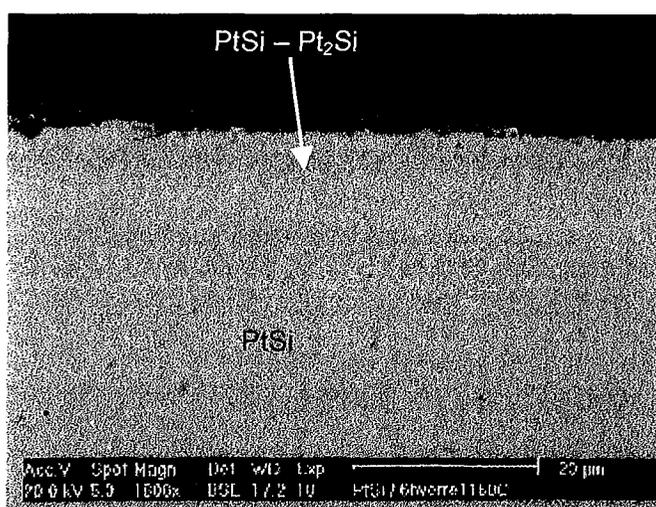


Fig. II – 50 : Surface de l'électrode PtSi après 6 h d'immersion à 1150°C.

II.C.2.b.iii. MoSi₂ dopé par 2 % massique de platine à 1150 et 1350°C

Les tests précédents ayant montré que seule la phase PtSi possède un caractère noble en milieu verre fondu, nous avons écarté l'idée d'allier MoSi₂ à MoPt₂Si₃ ou MoPt₃Si₄.

Afin de réaliser des électrodes biphasées MoSi₂ – PtSi, nous avons simplement dopé MoSi₂ par 2 % massique de platine. Après synthèse, les analyses métallographiques des électrodes montrent, en accord avec la section isotherme du diagramme de phases Mo – Pt - Si, que

MoSi₂ est localement en équilibre soit avec Mo₅Si₃, soit avec PtSi. Elles révèlent également que PtSi colmate les joints de grains de MoSi₂ et améliore ainsi la compacité des échantillons (Fig. II – 51).

Ces électrodes ont été testées :

- à 1150°C, température inférieure aux températures de fusion de PtSi et des deux siliciures de molybdène MoPt₂Si₃ et MoPt₃Si₄,
- à 1350°C, température plus proche de celles envisagées en milieu verrier, mais à laquelle les différents siliciures de platine et de molybdène ainsi que PtSi sont liquides.

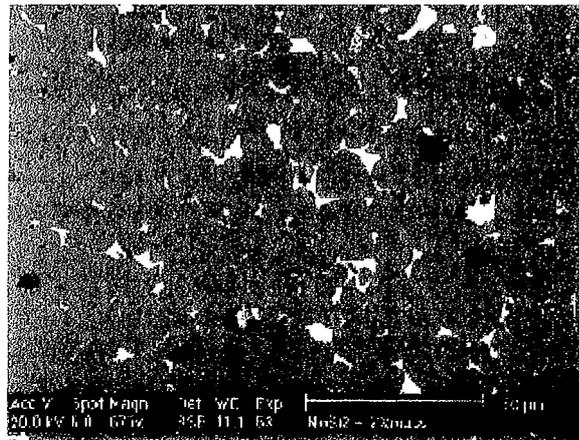


Fig. II - 51: Electrode de composition MoSi₂ + 2% massique de platine après synthèse par pressage à chaud de poudres élémentaires.

Les électrodes de MoSi₂ dopées par 2% massique de platine ont montré après immersion de 6h à 1150°C la formation d'une couche superficielle de composition Mo₅Si₃ (Fig. II - 53) dont l'épaisseur ($\approx 7\mu\text{m}$) est nettement supérieure à celles mesurées sur les électrodes non dopées (Fig. II – 40). Cette couche de Mo₅Si₃ est également beaucoup plus dense et régulière, ceci étant dû à la présence des siliciures de platine qui colmatent les joints de grains de MoSi₂ et améliorent la compacité des échantillons. Les analyses microsonde ont de plus montré la présence de faibles quantités de fer ($\geq 0,3$ at.%) en solution dans cette couche.

Le potentiel à l'abandon mesuré sur ce type d'électrodes à 1150°C s'est stabilisé à $-1,06\text{V}$, valeur comparable à celle mesurée sur les électrodes non dopées ($-1,12\text{V}$) (Fig. II – 52).

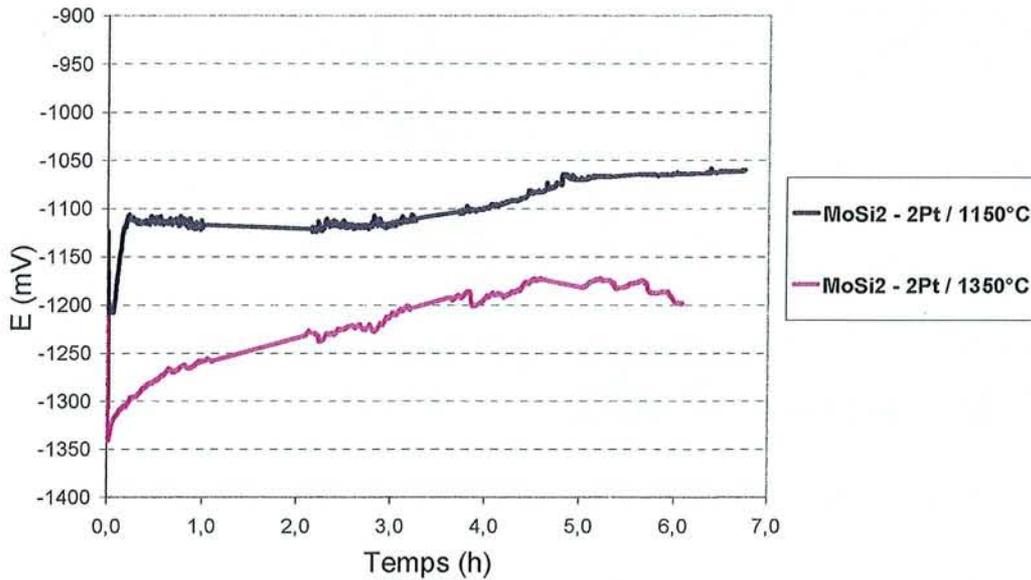


Fig. II – 52 : Suivis de potentiel réalisés sur des électrodes de MoSi_2 dopées par 2 % massique de platine à 1150 et 1350°C.

A 1350°C, le potentiel à l'abandon se fixe une nouvelle fois sur le système du silicium ($E_{\text{abandon}} = -1,12 \text{ V}$, voir Fig. II – 52) . Néanmoins, les électrodes de MoSi_2 dopées par 2% massique de platine présentent cette fois une corrosion catastrophique due à la présence aux joints de grains de phases liquides formées par les siliciures de platine et de molybdène. Les sections métallographiques ont montré que la surface de l'électrode est constituée d'une couche de Mo_5Si_3 très poreuse et partiellement arrachée de l'électrode elle-même (Fig. II - 54 a). De plus, comme le montre la figure II - 54 b, les joints de grains se sont vidés des siliciures de platine, liquides à température d'essai. Ceux-ci n'assurent donc plus la cohésion entre les grains de MoSi_2 . Seule la couche superficielle de Mo_5Si_3 contient encore quelques zones constituées de composés riches en platine mais la quasi-totalité de celles-ci est passée en solution dans le verre. La porosité créée par la fusion et la dissolution des composés riches en platine permet au verre d'être constamment en contact avec le disiliciure de molybdène, qui se consomme en produisant Mo_5Si_3 uniquement.

L'introduction du métal précieux n'a pas affecté pas de façon notable les valeurs de résistance de polarisation ($R_p \approx 20 \text{ Ohms.cm}^2$).

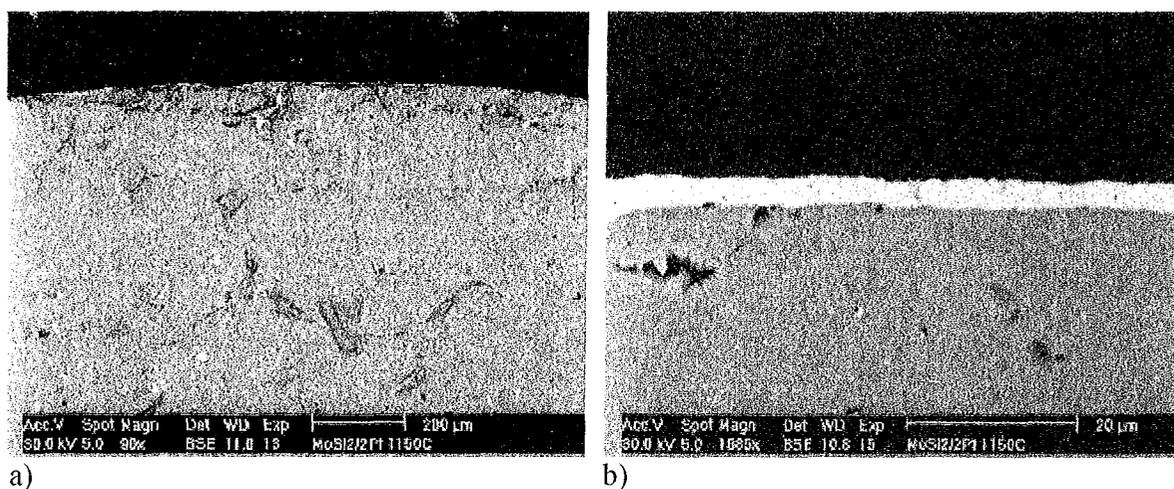


Fig. II - 53: Electrode de MoSi₂ dopée par 2% massique de platine après 6h d'immersion à 1150°C.

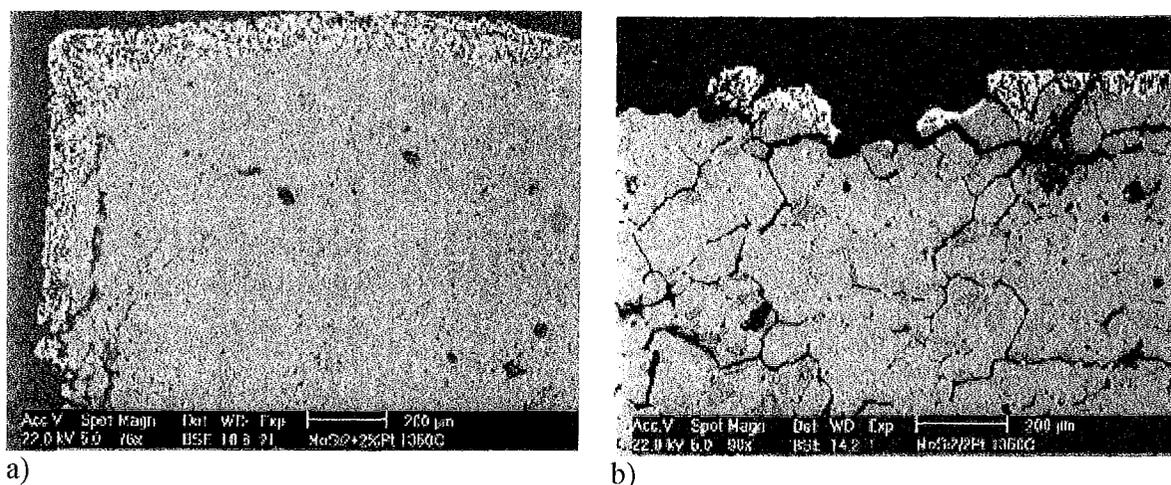


Fig. II - 54: Electrode de MoSi₂ dopée par 2% massique de platine après 6h d'immersion à 1350°C.

II.C.2.b.iv. Couplages galvaniques à 1150°C

Les résultats précédents montrent d'une part, que le siliciure de platine PtSi présente un caractère noble ($E_{ab} = -350\text{mV}$) en comparaison des composés MoSi₂, MoPt₂Si₃ et MoPt₃Si₄ et d'autre part, que ces derniers s'avèrent fortement réducteurs. A ce stade de l'étude, il nous est apparu intéressant de vérifier l'effet défavorable d'un couplage galvanique entre MoSi₂ et PtSi, puis entre MoSi₂ et Pt à titre de comparaison, et de le quantifier à l'aide de diagrammes d'Evans.

➤ MoSi₂ – PtSi

Dans le cas de ce couplage, le diagramme d'Evans indique un potentiel de corrosion égal à – 680mV associé à une densité de courant de 7,78 mA/cm² (Fig. II - 55). A cette valeur de potentiel, le silicium et le molybdène sont susceptibles de s'oxyder simultanément. Toutefois, compte tenu de la présence unique de Mo₅Si₃ à la surface de l'électrode de MoSi₂ ainsi traitée, la vitesse de corrosion galvanique est estimée en considérant que seul le silicium s'oxyde (les analyses au microscope électronique à balayage n'ont montré aucun enrichissement en Mo dans le verre) . La vitesse de corrosion galvanique ainsi calculée est égale à :

$$e_{\text{galvanique}} = 7,61 \text{ cm/an}$$

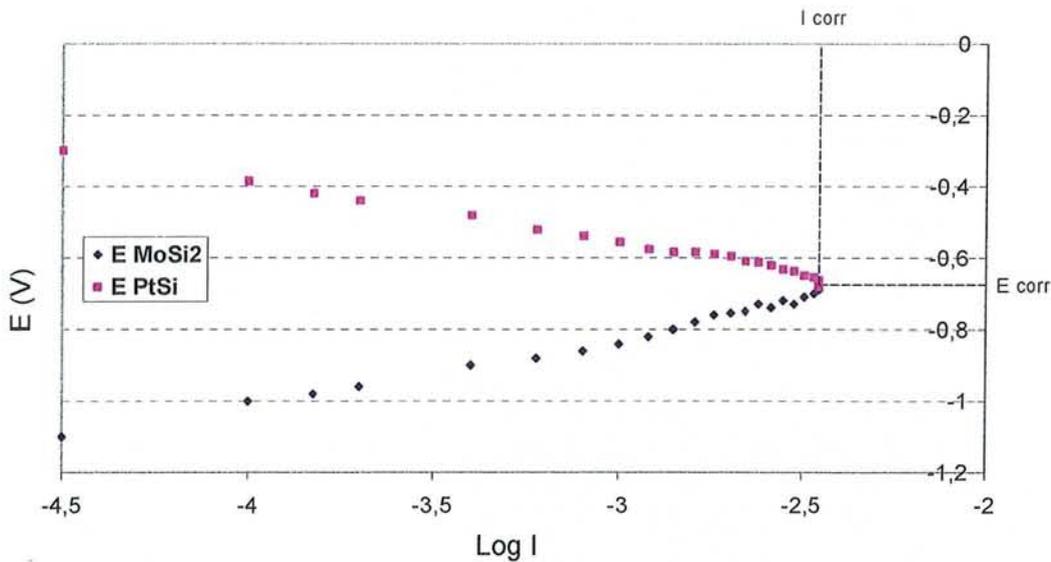


Fig. II - 55: Diagramme d'Evans du système MoSi₂ - PtSi ($I = 3,50\text{mA}$; $S = 0,45\text{cm}^2$; $i_{\text{corr}} = 7,78\text{mA/cm}$).

➤ MoSi₂ – Pt

Le potentiel à l'abandon de l'électrode de platine confirme le caractère noble du métal précieux en milieu verre fondu (Fig. II – 56). Sa valeur est imposée par les systèmes électrochimiques de l'oxygène ($\text{O}^0/\text{O}^{-II}$, $\text{O}^{-I}/\text{O}^{-II}$) et fluctue approximativement entre –100 et +50 mV.

Les valeurs de potentiel et de courant de corrosion mesurées à l'aide des diagrammes d'Evans sont de -708mV et 8,5 mA/cm² (Fig. II - 57). Encore une fois, si seule l'oxydation du silicium est prise en compte, la vitesse de corrosion calculée s'élève à 8,32 cm/an.

Notons cependant que les valeurs absolues de ces deux vitesses ne rendent compte en aucun cas des vitesses de corrosion des diverses électrodes mises en œuvre. En effet, certains paramètres importants n'ont pas été pris en compte, comme par exemple le rapport des surfaces d'électrode : lors de l'établissement des deux diagrammes d'Evans, les électrodes de MoSi_2 et de PtSi ou de platine avaient des surfaces comparables tandis que dans les électrodes de MoSi_2 dopées par 2% massique de platine, le rapport de surface est nettement à l'avantage de MoSi_2 .

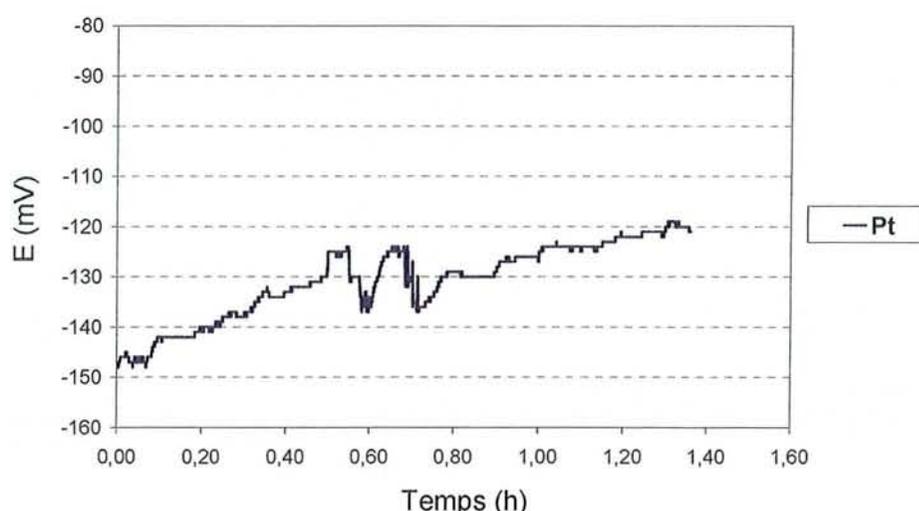


Fig. II - 56: Suivis de potentiel réalisés sur une électrode de platine à 1150°C.

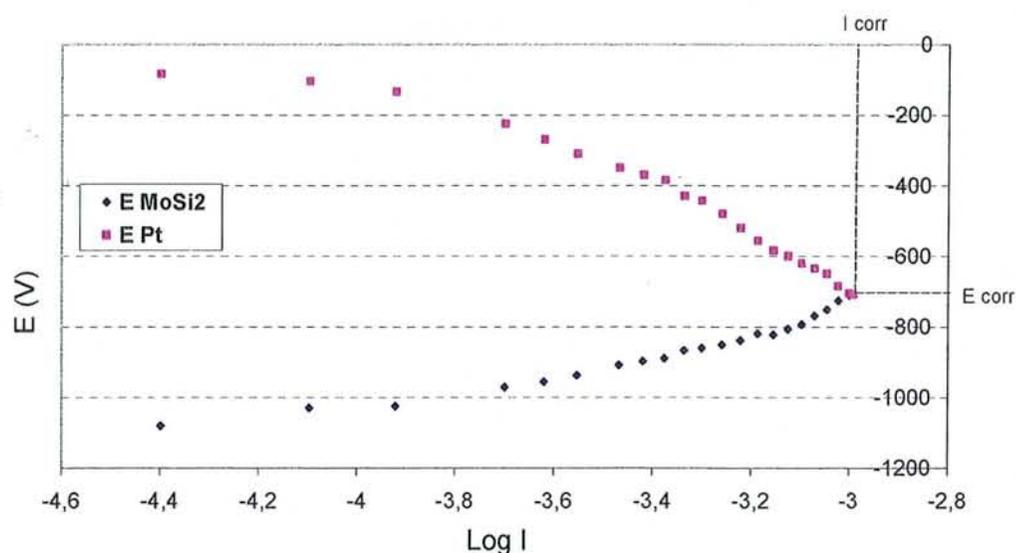


Fig. II - 57: Diagramme d'Evans du système MoSi_2 -Pt ($I = 1,02\text{mA}$; $S = 0,12\text{cm}^2$; $i_{\text{corr}} = 8,5\text{mA/cm}$).

II.C.2.c. Les siliciures de molybdène et de ruthénium

Pour caractériser l'effet du ruthénium tout en appliquant la même systématique que précédemment, nous avons testé à 1350°C:

- deux phases pures pouvant être en équilibre thermodynamique avec MoSi_2 (α et $(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3$),
- MoSi_2 dopé par 2% massique de ruthénium,
- et enfin, les phases pures β , γ , δ et σ ne pouvant être en équilibre avec MoSi_2 mais devant pouvoir apporter des compléments d'information concernant les mécanismes de corrosion des siliciures de molybdène et de ruthénium en milieu verre fondu.

L'analyse des échantillons recuits à 1350°C n'a révélé aucune différence notable du point de vue de la composition avec la coupe isotherme du système Mo – Ru – Si à 1400°C.

Le tableau II – 22 indique la nature de l'alliage Mo – Ru – Si testé, la durée d'immersion, le potentiel à l'abandon ainsi que la résistance de polarisation mesurés et, enfin, la description de la surface des échantillons après test.

Les potentiels à l'abandon mesurés sont supérieurs à ceux des composés intermétalliques Mo_xSi_y . Si l'on considère les phases pures α , β , δ et γ on peut remarquer que les valeurs de potentiel se situent entre -530 et -590 mV. Les valeurs caractéristiques des deux autres alliages de compositions σ et $(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3$ sont égales à -690 et -800 mV, respectivement (Fig. II – 59).

Les résistances de polarisation pour l'ensemble des matériaux sont du même ordre de grandeur que celles observées pour les électrodes Mo_xSi_y et MoSi_2 + 2% massique de platine testées à 1350°C. Elles ne dépassent pas 20 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ et ne semblent donc pas indiquer de réduction de la vitesse de corrosion des matériaux dopés en ruthénium.

Partie II – C: Résultats – Immersions en milieu verre fondu

Alliage	Durée d'immersion (h)	E _{ab} (mV)	R _p (Ω.cm ²)	Commentaires
MoSi ₂ + 2% massique de Ru	6	/	/	Les 2% massique de ruthénium sont partiellement mis en solution dans MoSi ₂ et dans des grains de (Mo,Ru) ₅ Si ₃ répartis de façon homogène au sein des électrodes. Le faciès de corrosion observé après 6h d'immersion à 1350°C est identique à celui d'une électrode de MoSi ₂ pur traitée dans les mêmes conditions (Fig. II – 58 a). Notons que l'on observe la formation de trois composés distincts de compositions respectives Mo _{54,7} Fe _{6,5} Ru _{1,8} Si _{37,0} , Mo _{46,3} Fe _{12,5} Ru _{4,2} Si _{37,0} et Mo _{40,7} Fe _{36,7} Ru _{0,5} Si _{22,1} . A terme, l'appauvrissement en silicium conduit à la formation d'une couche de Mo ₃ Si solubilisant 2,4 at.% de fer et 0,3 at.% de ruthénium, puis enfin à une couche de solution solide de molybdène de composition moyenne Mo _{94,4} Fe _{4,9} Ru _{0,3} Si _{0,4} .
α (Mo ₁₅ Ru ₃₅ Si ₅₀)	5	-530	20	La couche de corrosion observée après 5h d'immersion est biphasée, composée des deux phases (Mo,Ru) ₅ Si ₃ et α(Mo ₁₅ Ru ₃₅ Si ₅₀) (Fig. II – 58 b et c). La surface de l'électrode est particulièrement régulière ; aucune particule issue de la dégradation de l'électrode n'a pu être observée dans le verre. Les pores observés dans l'électrode à proximité de la surface sont dus à son mode de synthèse (évaporation de composés lors de la fusion au four à induction).
β (Mo ₂₆ Ru ₄₇ Si ₂₇)	7	-570	11	Les analyses de l'électrode après tests ont mis en évidence la formation successives de couches adhérentes et de compositions suivantes (Fig. II – 58 d et e): <ul style="list-style-type: none"> - γ (Mo_{38,1}Fe_{0,1}Ru_{45,6}Si_{16,1}) - ε (Mo_{23,5}Fe_{0,1}Ru_{53,6}Si_{22,8}), - γ (Mo_{38,4}Fe_{0,1}Ru_{45,7}Si_{15,8}),

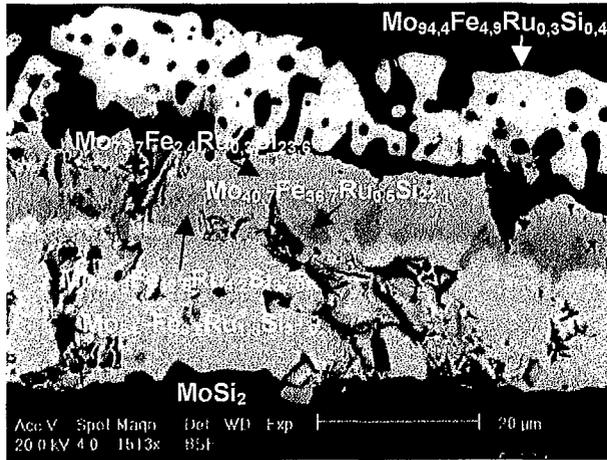
Partie II – C: Résultats – Immersions en milieu verre fondu

				<p>- $\text{Mo}_{35,2}\text{Fe}_{0,1}\text{Ru}_{60,4}\text{Si}_{4,3}$, en contact direct avec le verre.</p> <p>Enfin, le voisinage de l'électrode présente une importante quantité de particules de composition correspondant à une solution solide de ruthénium solubilisant Mo, Fe et Si ($\text{Mo}_{2,5}\text{Fe}_{0,1}\text{Ru}_{97,3}\text{Si}_{0,1}$).</p>
γ ($\text{Mo}_{41}\text{Ru}_{41}\text{Si}_{18}$)	7	-590	7	<p>Cette électrode ne présente aucune couche de corrosion adhérente. De nombreuses particules de ruthénium, dans lesquelles seules de très faibles quantités de Mo, Fe ou Si ont pu être détectées, forment une large auréole (jusqu'à 1mm au-delà de l'électrode) sur l'ensemble du pourtour du matériau (Fig. II – 58 f et g).</p>
δ ($\text{Mo}_{15}\text{Ru}_{50}\text{Si}_{35}$)	10	-579	9	<p>Un très fin liseré riche en ruthénium dont la composition exacte n'a pu être mesurée constitue l'interface entre l'électrode et le verre (Fig. II – 58 h). Comme dans le cas de la phase γ, de nombreuses particules dont les compositions varient entre $\text{Mo}_{17,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Ru}_{81,5}\text{Si}_{0,8}$ pour les plus proches de l'électrode et $\text{Mo}_{2,5}\text{Fe}_{0,1}\text{Ru}_{97,4}$ pour les plus éloignées, constituent une importante couche poreuse détachée de l'électrode. Cette couche de corrosion est cependant beaucoup plus dense que celle observée dans le cas de l'électrode de phase γ.</p>
$\text{Mo}_{32,5}\text{Ru}_{30}\text{Si}_{37,5}$	10	-800	15	<p>Cette électrode est constituée du composé $(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3$ (at. Ru% = 30) en équilibre avec des grains de phases β répartis de façon homogène au sein du matériau. Après immersion de 10h, l'électrode présente en surface une zone de densification des grains de phase β suivie d'une couche biphasée $\beta - \gamma$ évoluant en une zone monophasée de composition γ ($\text{Mo}_{39,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Ru}_{42,7}\text{Si}_{16,8}$) (Fig. II – 58 i et j). Cette dernière se transforme</p>

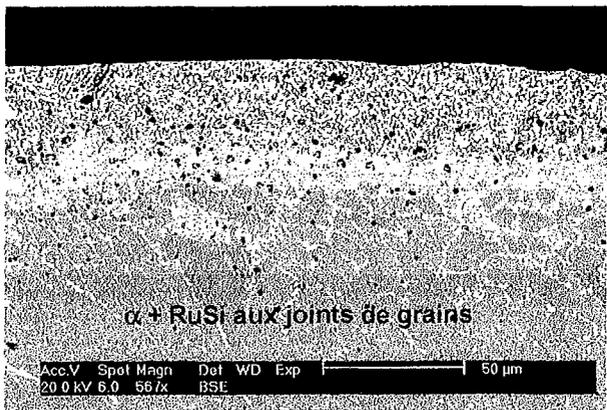
Partie II – C: Résultats – Immersions en milieu verre fondu

				enfin en un liseré de composition moyenne $\text{Mo}_{47,3}\text{Fe}_{1,0}\text{Ru}_{51,4}\text{Si}_{0,3}$. Des particules riches en ruthénium ($\text{Mo}_{5,1}\text{Fe}_{0,1}\text{Ru}_{94,6}\text{Si}_{0,1}$) et non adhérentes à l'électrode sont présentes sur tout le pourtour du matériau.
σ ($\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{30}\text{Si}_{10}$)	82	-690	10	Le composé σ se corrode en conduisant à la formation d'une couche poreuse et peu adhérente de composition $\text{Mo}_{59,9}\text{Fe}_{0,4}\text{Ru}_{34,7}\text{Si}_{5,0}$ à proximité de la partie intacte de l'électrode et $\text{Mo}_{24,8}\text{Fe}_{0,4}\text{Ru}_{74,8}$ dans les zones les plus éloignées (Fig. II – 58 k).

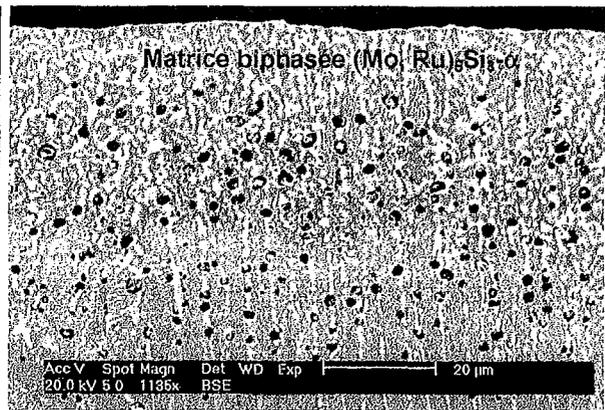
Tab. II – 22 : Nature de l'alliage Mo – Ru – Si testé, durée d'immersion, potentiel à l'abandon, résistance de polarisation ainsi que description des échantillons après test.



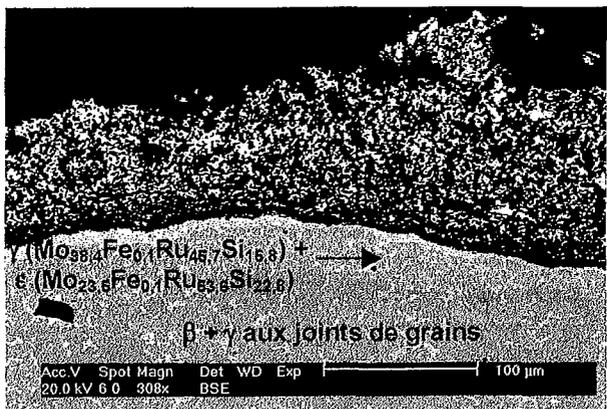
a)



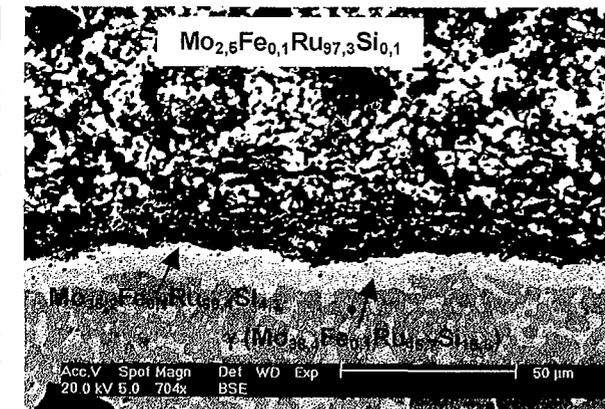
b)



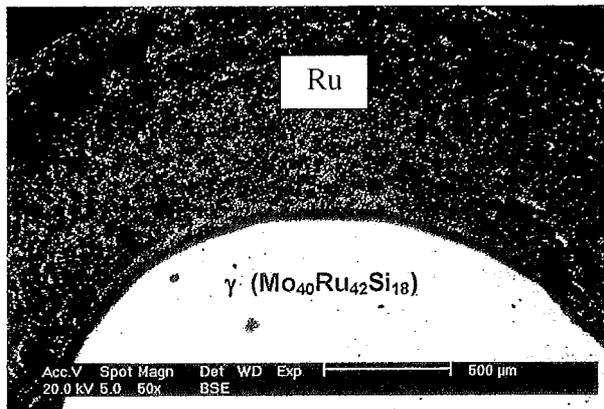
c)



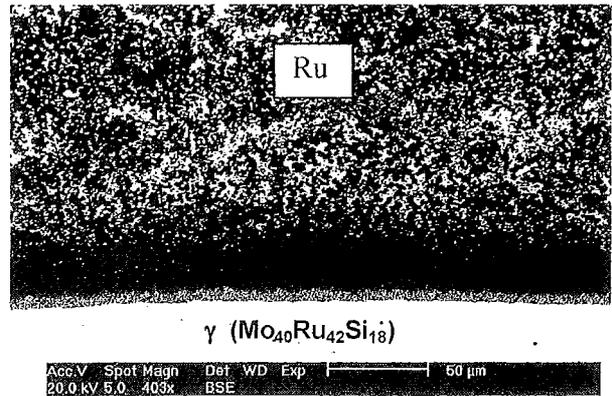
d)



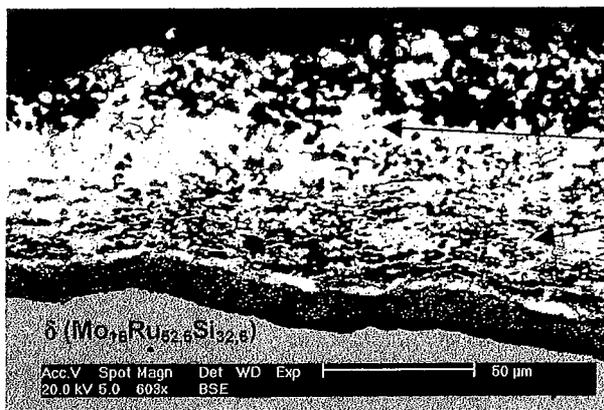
e)



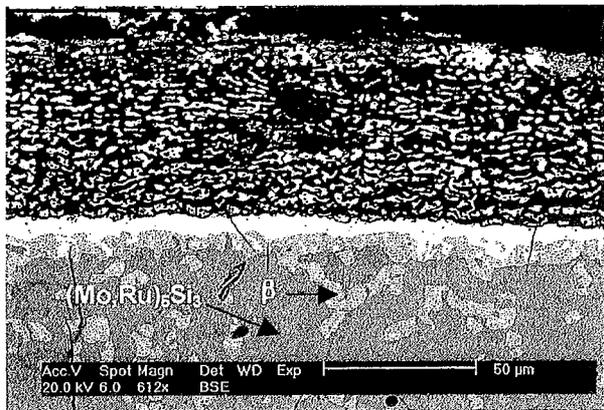
f)



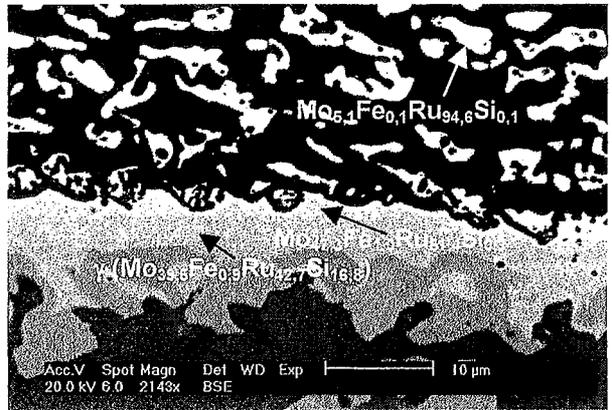
g)



h)

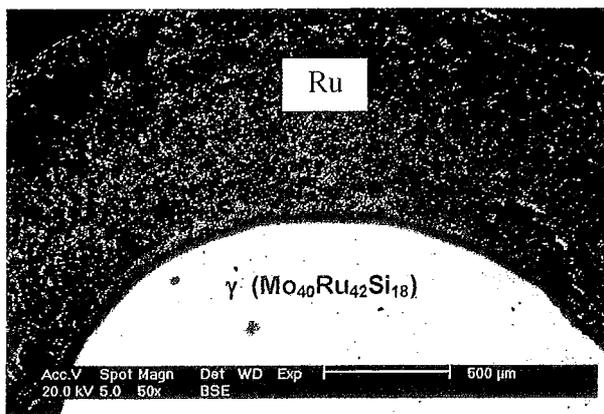


i)

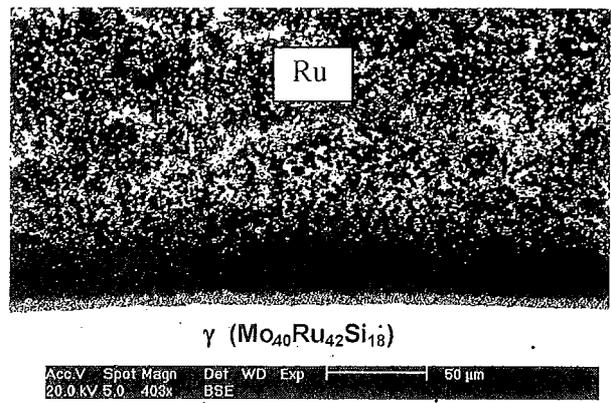


j)

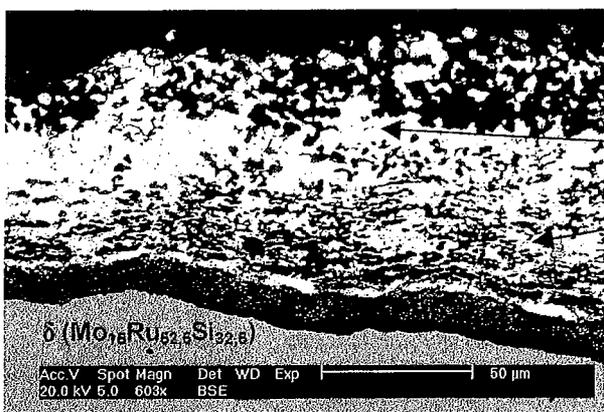
Partie II – C: Résultats – Immersions en milieu verre fondu



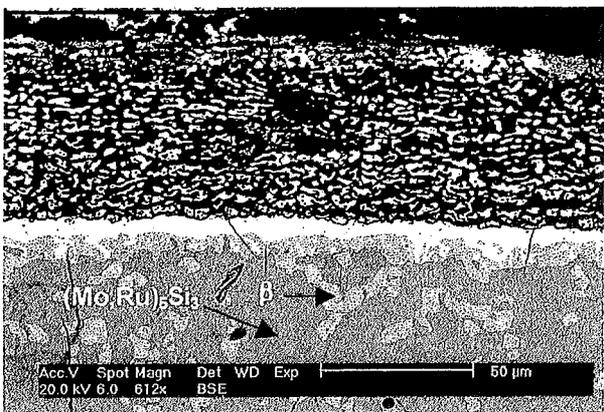
f)



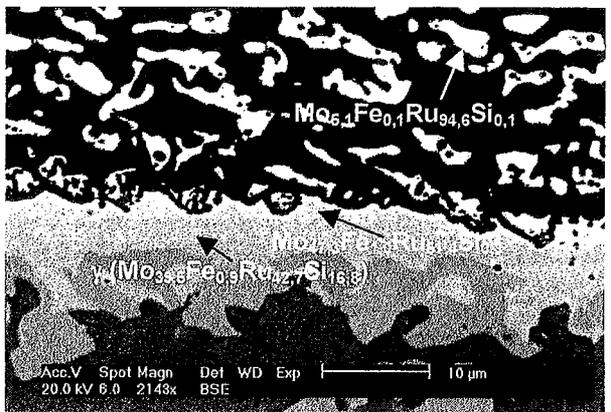
g)



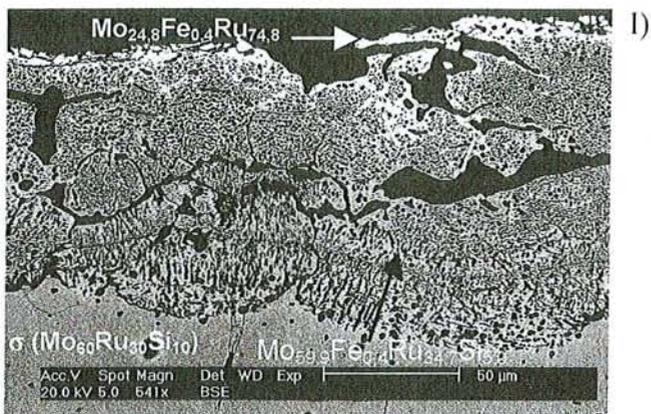
h)



i)



j)



k)

Fig. II - 58: Micrographies des électrodes de composition a) MoSi_2 + 2% massique Ru; b), c) α ($\text{Mo}_{16}\text{Ru}_{35}\text{Si}_{50}$); d), e) β ($\text{Mo}_{25}\text{Ru}_{45}\text{Si}_{27}$); f), g) γ ($\text{Mo}_{41}\text{Ru}_{41}\text{Si}_{18}$); h) δ ($\text{Mo}_{15}\text{Ru}_{50}\text{Si}_{35}$); i), j) $(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3$, at.% Ru = 30 et k) σ ($\text{Mo}_{60},\text{Ru}_{30}\text{Si}_{10}$) après immersion en verre fondu à 1350°C.

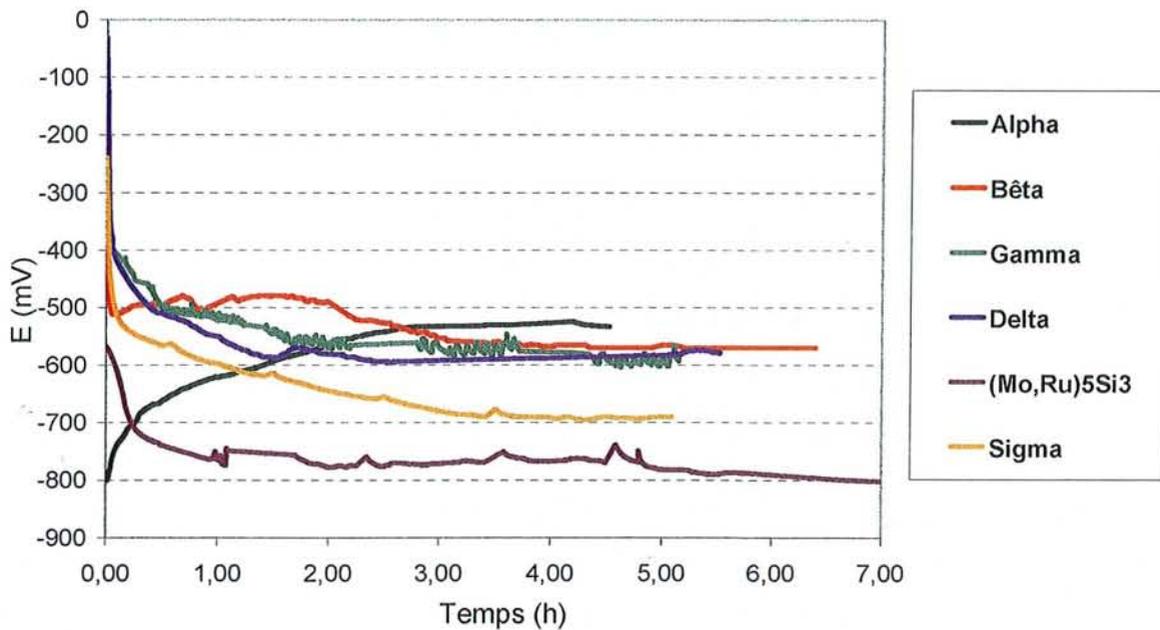


Fig. II – 59 : Suivis de potentiel des électrodes d'alliages Mo – Ru –Si à 1350°C.

II.D. Discussion

II.D.1. Détermination des sections isothermes Mo-Pt-Si et Mo-Ru-Si

Les déterminations des sections isothermes Mo-Pt-Si à 1150°C et Mo-Ru-Si à 1400°C ont constitué la première étape de la recherche et de la caractérisation de nouveaux matériaux aux propriétés chimiques améliorées. En effet, la connaissance des relations d'équilibre entre phases est de première importance pour choisir rationnellement les compositions appropriées, les conditions d'élaboration et prévoir l'évolution des matériaux en service.

II.D.1.a. Système Mo-Pt-Si

L'étude de cette section isotherme à 1150°C a très tôt montré l'existence de larges domaines de compositions possédant une température de fusion inférieure 1150°C. Ceci a naturellement limité l'intérêt porté à ce système. De plus, la réalisation de couples de diffusion a certes permis de déterminer les équilibres entre phases, mais elle a surtout montré que la vitesse de diffusion du platine dans les siliciures de molybdène est extrêmement rapide. Il est également apparu que le métal précieux n'est pas en équilibre avec le disiliciure. Par conséquent, il est illusoire d'envisager la réalisation d'un revêtement de MoSi₂ par du platine dans le but de bénéficier de la résistance à la corrosion par le verre fondu de ce dernier.

Le résultat majeur de cette première partie du travail est avant tout la mise en évidence de deux siliciures ternaires, MoPt₃Si₄ et MoPt₂Si₃, présentant des relations d'équilibres avec MoSi₂ et PtSi. L'étude cristallographique montre que leur structure s'apparente à celle de PtSi. Ceci a été vérifié dans le cas de MoPt₃Si₄ dont la détermination structurale a été menée à son terme. Deux atomes de platine (Pt1 et Pt2) occupent des sites octaédriques, alors que le troisième (Pt3) centre plus ou moins bien une pyramide à base carrée. Les distances Si-Si (Si3-Si4) dans le plan de base de la pyramide sont particulièrement courtes, les plus faibles jamais rencontrées à notre connaissance dans un composé de ce type. Enfin le molybdène occupe un polyèdre constitué par l'assemblage d'un prisme triangulaire et d'une pyramide déformée (Fig. II – 60).

Une étude de même nature de la phase X s'est avérée impossible étant donné les difficultés à obtenir un monocristal. Cependant, les clichés de diffraction réalisés sur poudre ont révélé que sa structure est également étroitement liée à celle de PtSi. De plus, la composition moyenne de la phase X, déterminée à la microsonde de Castaing, permet de proposer la formule MoPt₂Si₃.

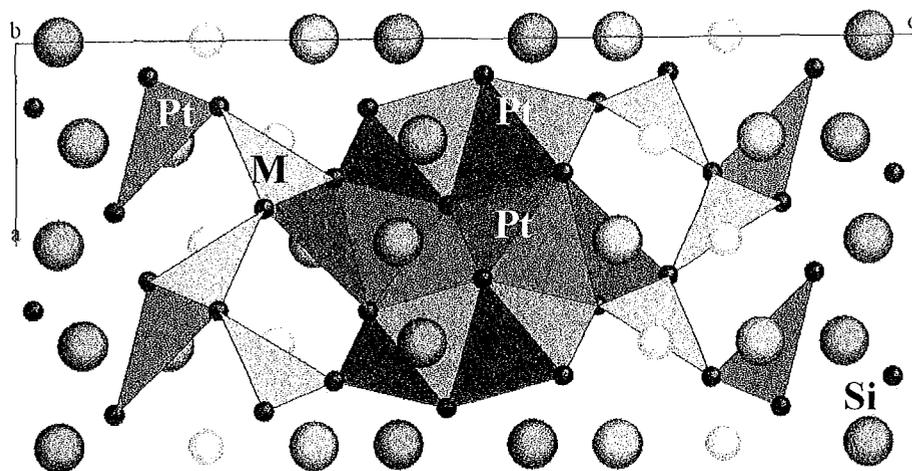


Fig. II – 60 : Dessin de la structure du composé MoPt₃Si₄; projection selon [110].

II.D.1.b. Système Mo-Ru-Si

La substitution du platine par le ruthénium a été envisagée car elle semblait apporter une solution appropriée aux trop basses températures de fusion rencontrés dans le système Mo – Pt – Si. En effet, la plus basse température de liquidus du système Ru – Si est supérieure à 1400°C. L'étude de la coupe ternaire Mo – Ru – Si à 1400°C initiée au cours de ce travail a montré que le ruthénium n'est pas en équilibre avec MoSi₂ et qu'il existe de nombreux siliciures ternaires originaux dont les domaines d'homogénéité ont été déterminés. Trois d'entre (α, β et σ) eux ont fait l'objet d'une étude structurale complète à partir d'alliages pulvérulents. La structure de la phase β est originale et a été résolue par des calculs ab-initio. Elle peut être représentée par l'association de prismes de ruthénium à base triangulaire centrés par des atomes de silicium d'une part ainsi que par des hexaèdres de ruthénium possédant des faces communes et centrés sur des atomes de molybdène d'autre part (Fig. II – 61). Contrairement à la phase β, les structures des composés α et σ sont des isotypes.

L'étude cristallographique des quatre autres composés γ (Mo₄₁Ru₄₁Si₁₈), δ (Mo₁₅Ru₅₀Si₃₅), ε (Mo₁₉Ru₅₅Si₂₆) et κ (Mo₁₀Ru₅₅Si₃₅) devra être poursuivie.

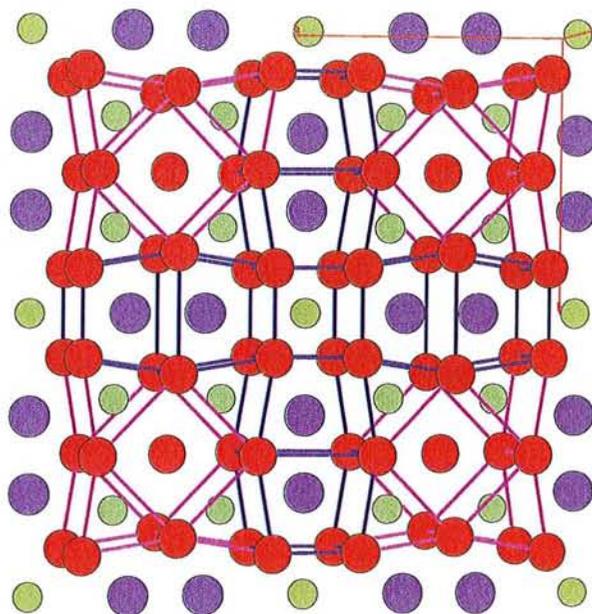


Fig. II – 61 : Dessin de la structure du composé β ; projection selon [001].

Il a également été possible de confirmer l'existence à haute température du composé Ru_5Si_3 qui avait été remise en cause par Perring et al ^[6]. De plus, nos résultats révèlent les importantes extensions de :

- Mo_5Si_3 , solubilisant jusqu'à 33,9 at.% de ruthénium et dont la concentration en silicium est sensiblement constante indiquant que Mo et Ru se substituent mutuellement sur le sous-réseau métallique ;
- la phase σ , particulièrement remarquable dans la mesure où son domaine d'existence dans la section binaire Ru-Si ne s'étend que de 37 à 39 at.% de ruthénium ; l'introduction de Si de 0 à 18 at.% permet ainsi de faire varier la teneur de Ru de 18,0 à 40,9 at.% et celle de Mo de 48,8 à 67,8 at.%. Si l'on regarde en détail les résultats issus de l'étude cristallographique de la phase σ , on peut s'apercevoir que l'extension du domaine de stabilité s'explique par des substitutions entre molybdène et ruthénium mais également entre ruthénium et silicium. Enfin, nous pouvons représenter la structure comme étant constituée d'antiprismes d'atomes de Ru, Mo et Si centrés exclusivement sur des atomes de molybdène et formant des colonnes infinies (Fig. II – 62).

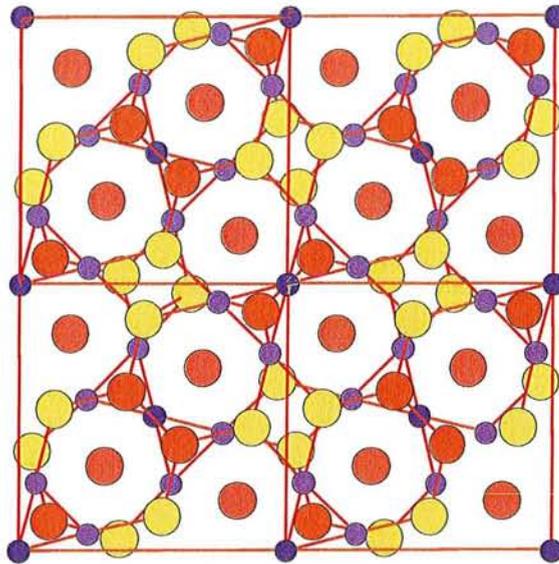


Fig. II – 62 : Dessin de la structure du composé σ ; projection selon [001].

Il est également intéressant de remarquer l'existence de la phase notée α dont la teneur en silicium est constante et égale à 50 at.%. La limite de solubilité de cette phase du côté riche en ruthénium est très proche du domaine d'existence du composé RuSi (la limite inférieure en molybdène dans la phase α a été mesurée à 8,5 at.% tandis que RuSi en solubilise jusque 5,0 at.%). Ainsi, il semblerait qu'il existe une limite de solubilité en molybdène dans la phase RuSi au delà de laquelle la structure type CsCl subit une transformation stabilisant la forme cristalline basse température de type FeSi. Pour tenter d'expliquer cette situation, nous avons procédé dans un premier temps, au recensement des différentes formes cristallines adoptées par les siliciures équiatomiques des métaux de la 2^{ème} série de transition ou 4d. Les résultats de ce bilan sont particulièrement remarquables en révélant que :

- seul RuSi adopte le type structural CsCl,
- le composé MoSi n'existe pas,
- les autres siliciures, concernant les éléments allant de Nb à Rh et à l'exception de Mo, cristallisent dans la structure de type FeSi (B20).

Nous avons réalisé dans un deuxième temps, des calculs de structure de bandes par la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) ^[101] dans l'état fondamental ($T = 0$ K), le but étant d'établir les courbes de densité d'états électroniques et de positionner le niveau de Fermi pour certains siliciures. Les résultats obtenus sont reportés à la figure II – 63.

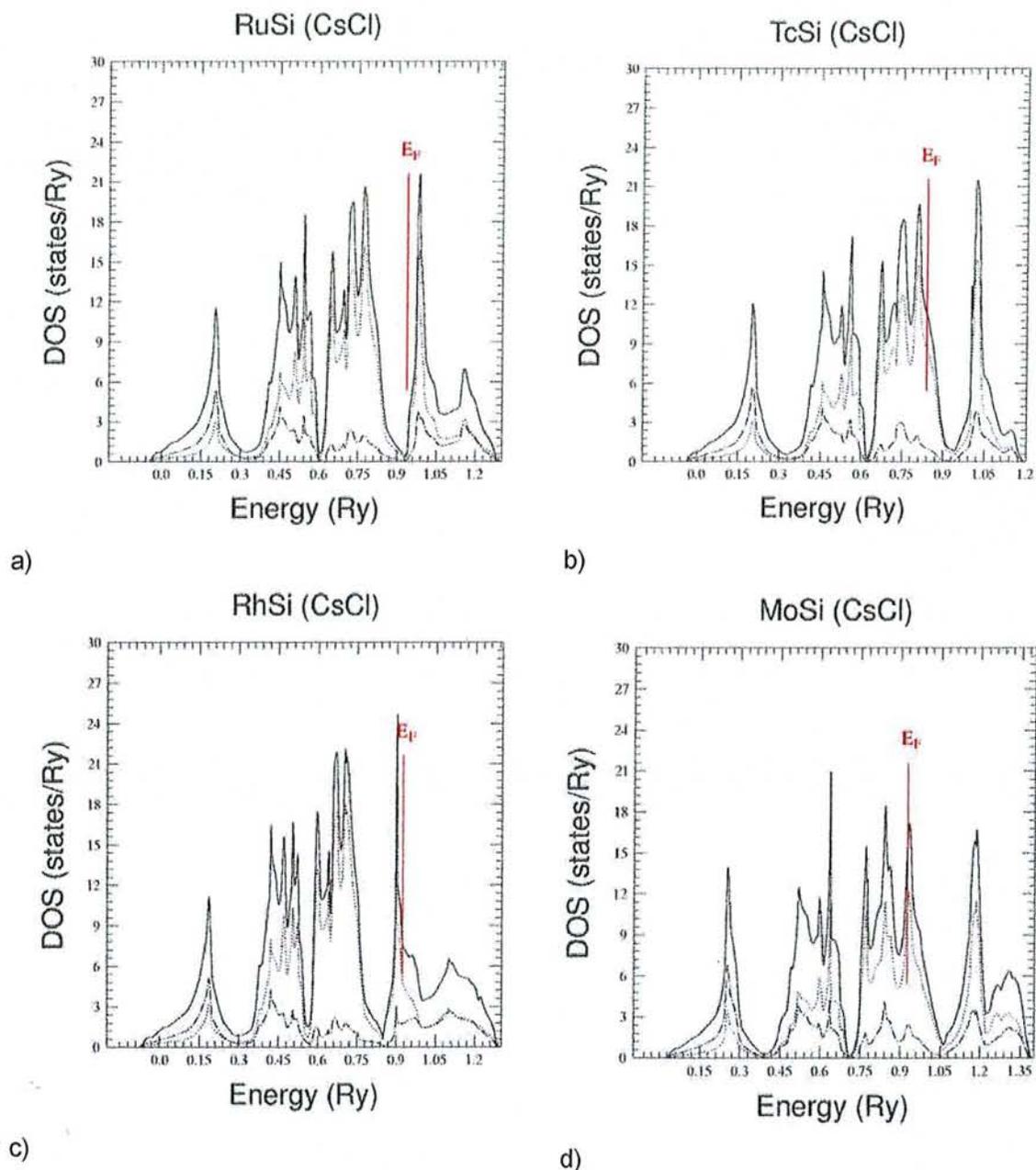


Fig. II – 63 : Calcul des fonctions de densité électronique dans les composés de structure CsCl.

Concernant le type structural CsCl, il s'avère que seul RuSi présente une densité d'états très faible au niveau de Fermi, facteur favorable à la stabilisation des composés. A l'inverse, dans les composés hypothétiques MoSi, TcSi et RhSi de Type CsCl, le même type calcul utilisant des paramètres de maille estimés à partir de ceux de RuSi, montre que le niveau de Fermi se trouve dans un pic de densité d'états, situation défavorable quant à la stabilisation énergétique des systèmes. De plus, comme le montre la figure II - 64, il apparaît également que l'introduction de Mo tend à déstabiliser cette structure puisque le niveau de Fermi tend à se déplacer vers la bande de valence, caractérisée par des densités d'états plus importantes.

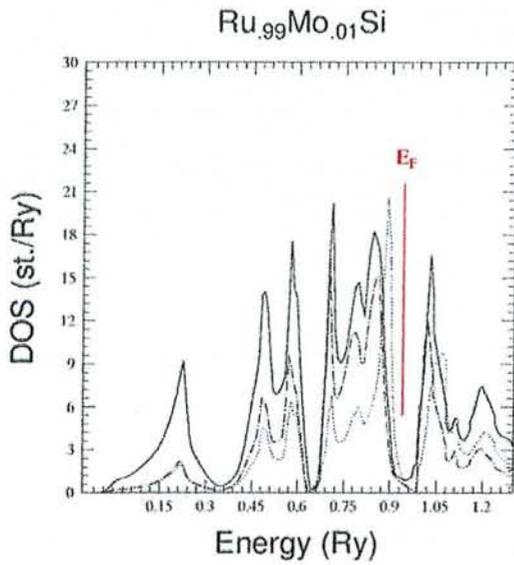


Fig. II - 64 : Effet de l'introduction de Mo sur les densités d'états et la position du niveau de Fermi dans RuSi type CsCl.

Concernant le type structural FeSi (B20), les calculs ont été effectués pour les composés existant, RuSi et RhSi, et hypothétique MoSi. Comme le montre la figure II – 65, le niveau de Fermi de RuSi est situé dans le gap de densité d'états ^[1], situation également propice à la stabilité des systèmes.

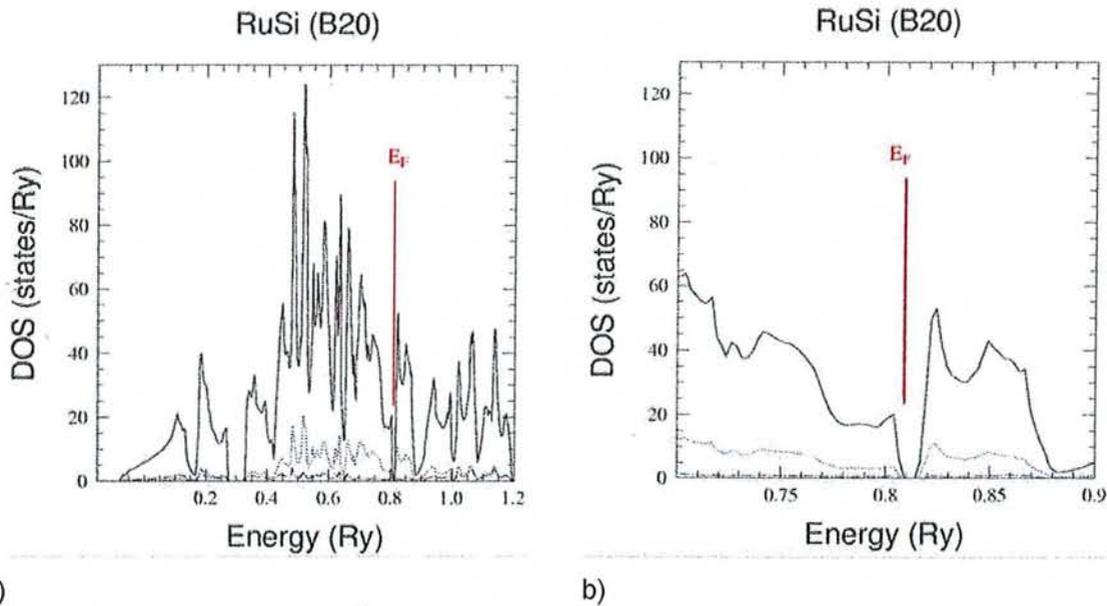


Fig. II – 65 : Calcul des fonctions de densité électronique dans RuSi de type FeSi (B20).

Toutefois, un faible déplacement du niveau de Fermi de part et d'autre du gap l'amènerait au niveau des fortes densités d'états. Cette situation serait rencontrée dans le cas où de faibles quantités de molybdène substitueraient le ruthénium. Plus précisément, le niveau de Fermi

^[1] Les calculs montrent que RuSi de type B20 est semi-conducteur à faible gap. Ce résultat est en parfait accord avec les calculs et les mesures électriques effectués par H. HOHL et al ^[102].

se déplacerait vers la bande de valence, comme le montre la figure II - 66 résultant de calculs préliminaires relatifs à la phase α considérée à la composition $\text{Ru}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{Si}$. Des calculs approfondis basés sur l'analyse des énergies de formation sont toutefois nécessaires pour tenter de justifier les valeurs des solubilités limites déterminées expérimentalement.

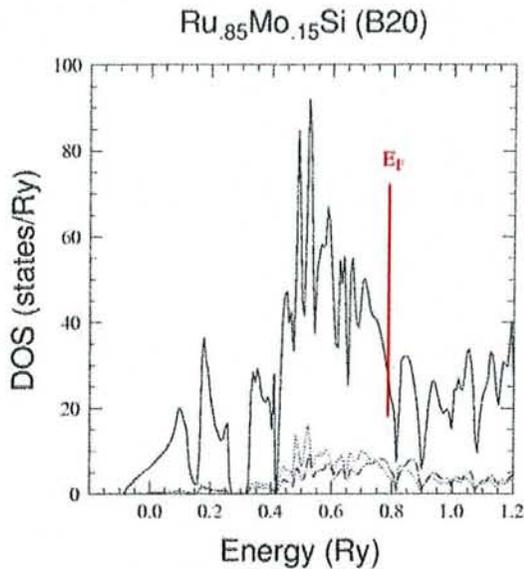
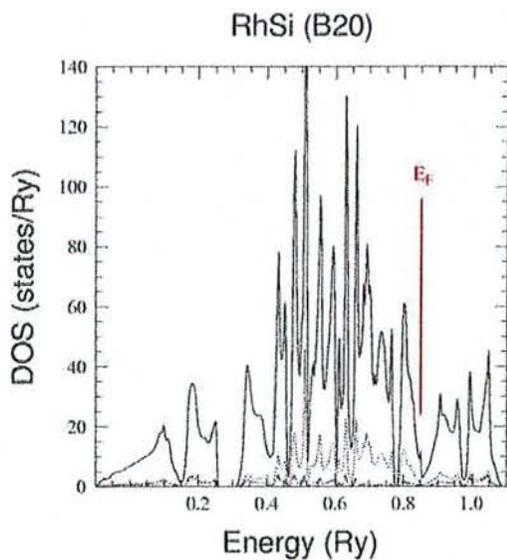
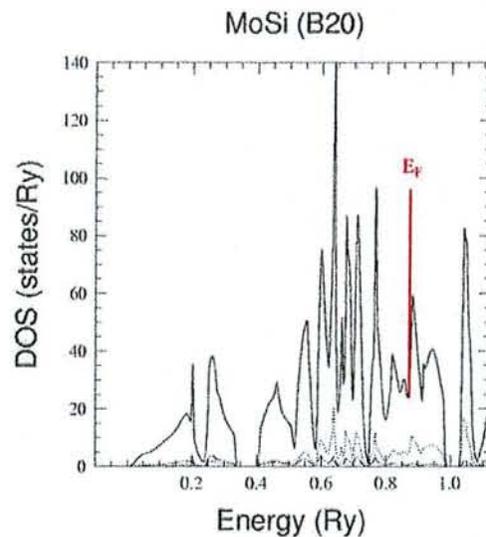


Fig. II - 66 : Calcul des fonctions de densité électronique dans phase $\alpha\text{-Ru}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{Si}$ de type FeSi (B20).

En utilisant la même argumentation, l'analyse des résultats tend à justifier d'une part, l'existence de RhSi-B20 (Fig. II – 67 a) et d'autre part, l'inexistence de composé MoSi (Fig. II – 67 b et II – 63 d).



a)



b)

Fig. II – 67 : Calcul des fonctions de densité électronique dans RhSi et MoSi de type FeSi (B20).

Enfin, la figure II – 68 présente la section isotherme déterminée à partir de l'ensemble des résultats : équilibres biphasés et triphasés ainsi que limites de solubilité des composés.

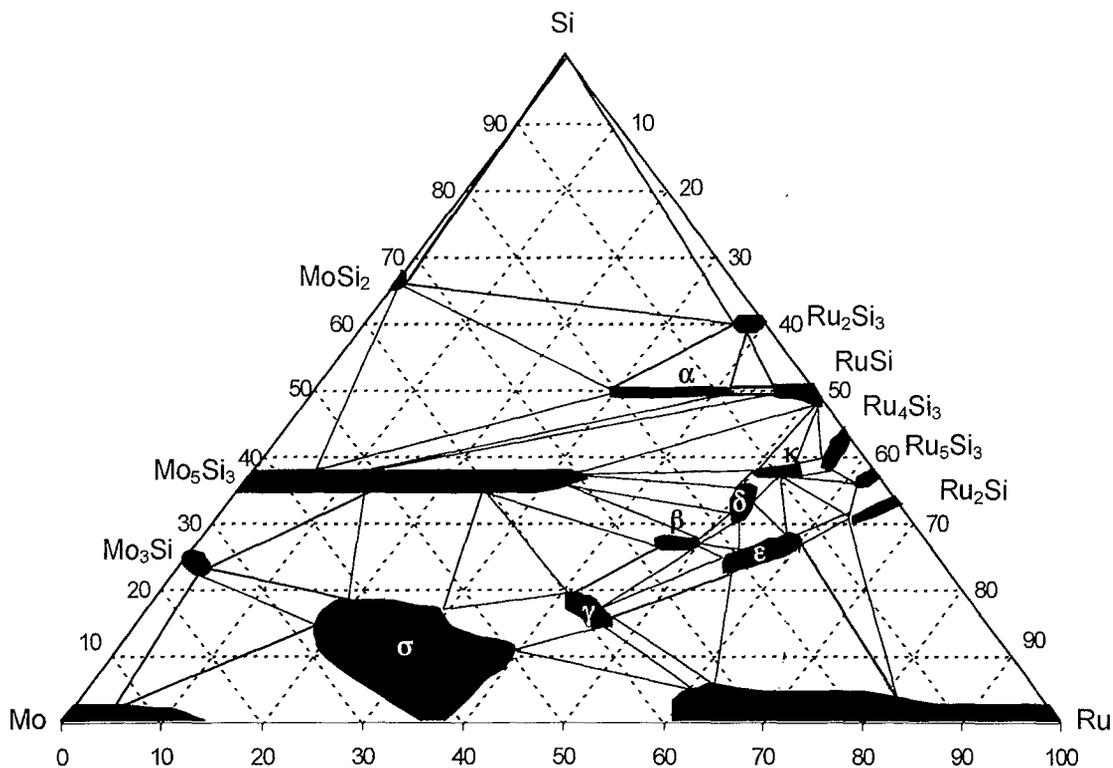
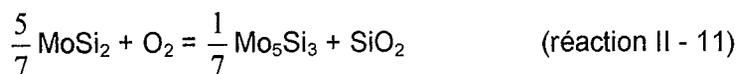


Fig. II – 68 : Ebauche de la section isotherme à 1400°C du diagramme d'équilibre de phases du système Mo-Ru-Si.

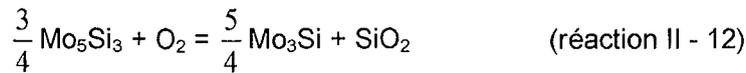
II.D.2. Mécanismes de corrosion des siliciures de molybdène

II.D.2.a. Oxydation sélective du silicium

L'observation après immersion à 1350°C des électrodes de MoSi₂, Mo₅Si₃ et Mo₃Si synthétisées à partir du frittage des poudres élémentaires de compositions respectives Mo + 2Si, 5Mo + 3Si et 3Mo + Si, montre que le processus de corrosion est contrôlé par l'oxydation sélective du silicium. L'appauvrissement superficiel en silicium conduit à la formation successive de couches de Mo₅Si₃, Mo₃Si puis Mo métallique suivant les réactions :



↓



Malheureusement, aucun des produits de corrosion ne peut assurer une protection efficace de l'alliage intermétallique. En effet, la silice formée se dissout instantanément dans le verre et par conséquent, ne peut pas assurer la constitution d'une couche visqueuse destinée à protéger les matériaux du verre fondu.

Le molybdène, connu pour avoir une très bonne résistance à la corrosion par le verre fondu ^[61], ne peut pas non plus être protecteur puisque la couche formée est particulièrement poreuse et peu adhérente au substrat. Cette mauvaise cohérence entre produits de corrosion et substrat pourrait trouver son origine dans la différence de coefficients de dilatation thermique qui existe entre MoSi₂ et Mo. Cet argument est notamment utilisé par certains auteurs ^[97,98] pour expliquer la délamination de revêtements de MoSi₂ déposés sur des électrodes de molybdène. A 1350°C, cette différence est néanmoins trop faible (9,0.10⁻⁶ et 7,5.10⁻⁶ K⁻¹ ^[99,100] pour MoSi₂ et Mo respectivement) pour pouvoir raisonnablement expliquer cet état de surface. Il est plus vraisemblable que la diffusion du silicium à travers les couches de Mo₅Si₃ puis de Mo₃Si vers la surface des électrodes entraîne la formation de lacunes ^[60] (Fig. II – 69 a). Progressivement, ces dernières se condensent et conduisent finalement à la formation d'une couche poreuse de solution solide de molybdène (Fig. II – 69 b). Notons encore que les particules de molybdène constituant la couche poreuse ne sont pas fissurées et semblent adopter une géométrie plus ou moins sphérique, preuve qu'elles se sont réarrangées (« recristallisée ») sans contrainte afin de minimiser leur énergie de surface.

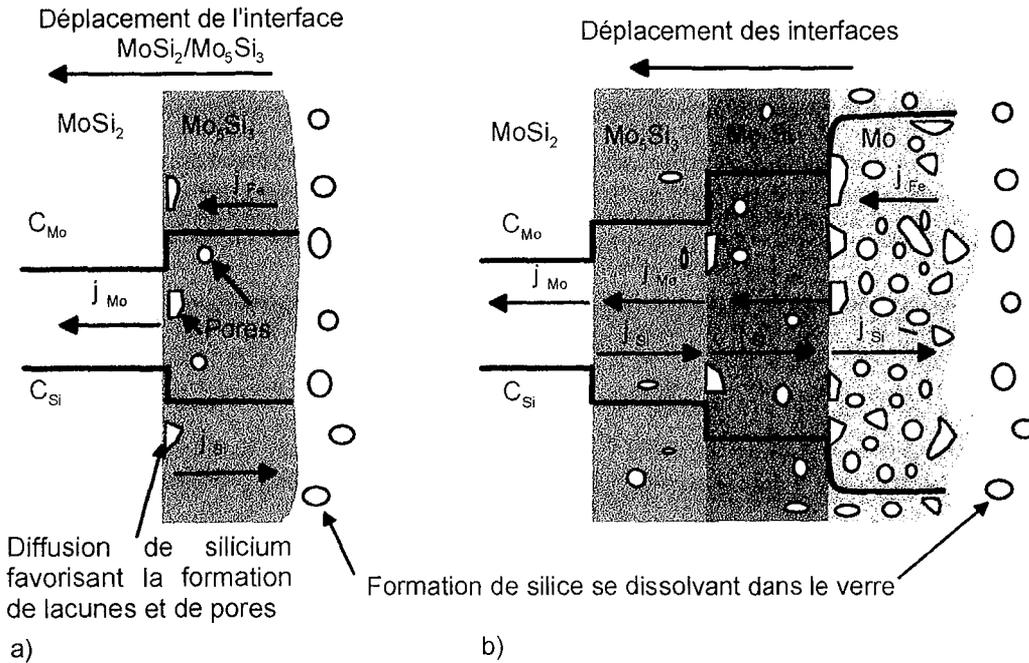


Fig. II - 69: Mécanisme de corrosion de MoSi₂ à 1350°C conduisant la formation des différentes couches de Mo₅Si₃, Mo₃Si et Mo ainsi qu'à celle de porosité.

Les potentiels à l'abandon des électrodes de MoSi₂, Mo₅Si₃ et Mo₃Si (-1,15V, -1,05V et -0,95V respectivement) indiquent que les matériaux possèdent un caractère réducteur fortement marqué. En accord avec l'échelle de potentiels donnée par Gaillard-Allemand^[50] (Tab. II - 23), les valeurs de potentiel confirment l'oxydation sélective du silicium. Ceci semble moins net dans le cas Mo₃Si dont le potentiel à l'abandon est très proche du potentiel caractéristique du couple Mo^{+III}/Mo (-0,96V), évoquant ainsi l'oxydation potentielle de Mo en Mo^{+III}. Toutefois, nous avons vérifié que ce n'est pas le cas en analysant le verre à proximité de l'électrode de Mo₃Si : aucun enrichissement en espèces métalliques n'a été détecté.

Les oxydants potentiels dans ce milieu sont les couples Fe^{+III}/Fe^{+II}, Fe^{+II}/Fe⁰ ainsi que les systèmes de l'oxygène. L'intervention des couples métalliques est évidente puisque la surface des électrodes corrodées présente des phases intermétalliques contenant du fer. Plus précisément, deux phases distinctes de compositions proches de Mo_{58,8}Fe_{4,0}Si_{37,2} et de Mo_{50,9}Fe_{11,9}Si_{37,2}, ont été identifiées. Elles dérivent probablement de Mo₅Si₃ par substitution partielle de Mo par Fe, mais elles ne sont pas isomorphes et peut être pas isotypes.

Système	Potentiel (V)
O^{+II} / O^{-II}	+ 0,2
Cr^{+VI} / Cr^{+III}	0
Te^{+IV} / Te^0	- 0,33
Ni^{+III} / Ni^{+II}	- 0,36
Fe^{+III} / Fe^{+II}	- 0,44
Cr^{+III} / Cr^{+II}	- 0,76
Ni^{+II} / Ni^0	- 0,78
Mo^{+VI} / Mo^{+III}	- 0,83
Fe^{+II} / Fe^0	- 0,95
Mo^{+III} / Mo^0	- 0,96
Si^{+IV} / Si^0	- 1,25

Tab. II – 23 : Potentiels caractéristiques des couples redox mesurés par Gaillard-Allemand ^[60] dans un verre de composition 16.55 wt% Na₂O, 58.6 wt% SiO₂, 24.75 wt% B₂O₃ additionné des oxydes TeO₂, MoO₃, NiO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ (de 1 à 5 wt%). Les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de zircon stabilisée à l'yttrine.

Enfin, nous pouvons remarquer que les potentiels à l'abandon des trois siliciures de molybdène augmentent avec l'activité en silicium ($a_{Si(Mo_3Si)} < a_{Si(Mo_5Si_3)} < a_{Si(Mo_2Si_2)}$). Du point de vue thermodynamique, cette évolution semble logique puisqu'elle attribue le potentiel le plus réducteur au composé le plus riche en silicium. Les caractéristiques intensité/potentiel des réactions de corrosion affectant les siliciures de molybdène sont schématisées à la figure II – 70. L'égalité des courants cathodique (constant car fonction de la concentration en fer dans le verre) et anodique (variable car fonction de l'activité en silicium dans le matériau) est atteinte à des valeurs de potentiel d'autant plus élevées que l'activité en silicium est faible.

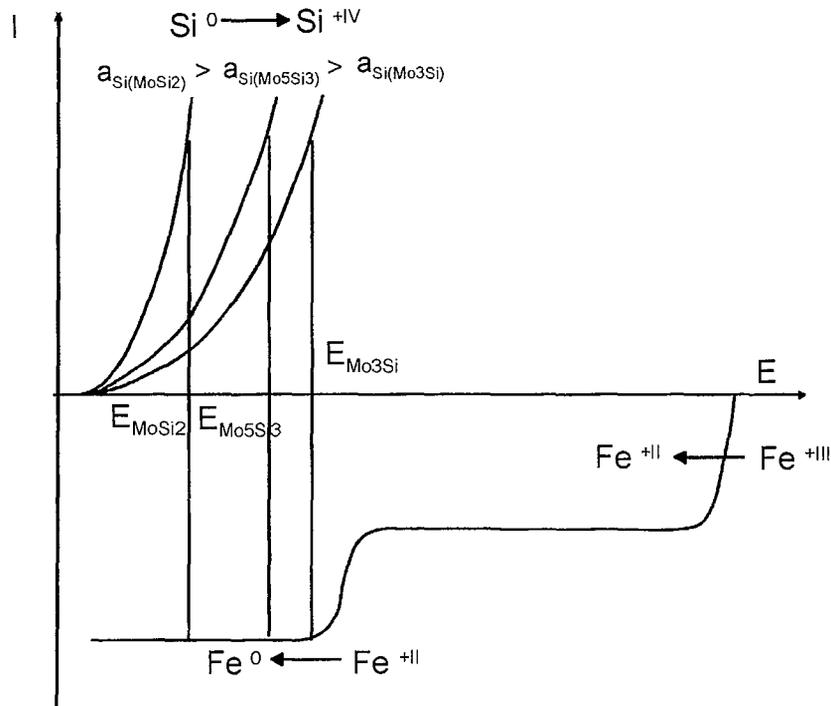


Fig. II – 70: Schéma illustrant l'augmentation des potentiels à l'abandon des phases MoSi_2 , Mo_5Si_3 et Mo_3Si en fonction de l'activité en silicium.

II.D.2.b. Influence du mode d'élaboration des électrodes

Les électrodes de MoSi_2 synthétisées à partir des poudres élémentaires $\text{Mo} + 2\text{Si}$ se sont avérées denses alors que leurs homologues élaborées à partir des poudres de MoSi_2 sont apparues poreuses. Par la suite, les deux familles n'ont pas présenté les mêmes faciès de corrosion. En effet, la corrosion des premières a conduit à la formation de couches successives de Mo_5Si_3 , Mo_3Si puis Mo , tandis que la dégradation des secondes a produit uniquement une couche de Mo_5Si_3 . Ce comportement est conforme à celui décrit par différents auteurs ^[58-60] qui constatent que la diffusion du silicium vers la surface suivie de son oxydation conduit à la succession de phases annoncée ci-dessus, à condition que le disiliciure de molybdène ne soit pas continuellement en contact du verre en cours d'immersion. Ceci est notamment le cas des électrodes denses. Dans le cas contraire, comme l'affinité de MoSi_2 pour l'oxygène est supérieure à celle de Mo_5Si_3 et Mo_3Si (Fig. II – 11), la réaction II – 2 est privilégiée et seule Mo_5Si_3 se forme. C'est le cas des électrodes poreuses : le verre peut s'insinuer dans les pores et rester continuellement en contact avec MoSi_2 .

II.D.3. Influence de l'ajout de Pt et de Ru

II.D.3.a. Effet du platine

Comme nous l'avons déjà évoqué, les trop basses températures de fusion de MoPt_2Si_3 , MoPt_3Si_4 et PtSi ont montré les limites des potentialités de ce système à produire des matériaux utilisables dans le verre fondu entre 1150 et 1350°C. Les tests réalisés dans la fonte de verre à basse température (1150°C) ont confirmé ces prévisions : les électrodes de MoSi_2 dopée par 2% massique de platine ont subi une dégradation catastrophique à cause de la présence de phases liquides riches en platine à leurs joints de grains. Leur dissolution rapide dans le verre fondu a occasionné la décohésion du matériau. De plus, il s'est avéré que l'association de MoSi_2 avec PtSi , seul siliciure de platine « noble » étudié ($E_{\text{abandon}} = -350 \text{ mV}$), augmente les cinétiques d'oxydation du silicium. En effet, à 1150°C, l'épaisseur de la couche de Mo_5Si_3 formée sur une électrode dopée par 2% de platine est supérieure (7 μm) à celle observée sur MoSi_2 pur (<1 μm). Les diagrammes d'Evans ont permis d'évaluer l'effet d'un couplage galvanique de MoSi_2 et d'une phase plus noble se trouvant à ses joints de grains (PtSi et Pt). Les vitesses de corrosion galvaniques ainsi mesurées montrent clairement que la corrosion du matériau anodique, MoSi_2 , est d'autant plus accentuée que le composé associé est noble. En effet, le potentiel de corrosion de MoSi_2 augmente du fait du couplage et comme le disiliciure n'est pas passivable, son courant de corrosion augmente consécutivement.

II.D.3.b. Effet du ruthénium

La caractérisation du comportement des nouveaux siliciures ternaires en milieu verre fondu a montré qu'après une longue période d'immersion, une couche poreuse de ruthénium se forme sur des siliciures adhérents mais en perpétuelle transformation. La corrosion progresse par consommation du silicium, puis du molybdène pour finalement aboutir à la formation de ruthénium métallique. Ceci peut être visualisé sur la coupe isotherme à 1350°C du diagramme ternaire Mo – Ru – Si (Fig. II - 71). Les chemins de diffusion matérialisant l'évolution de la composition des différents matériaux testés y sont reportés. On peut signaler que les informations tirées de l'analyse des électrodes corrodées ont contribué à la détermination des relations d'équilibre qui existent dans la section isotherme Mo – Ru – Si (Fig. II - 68).

L'oxydation du molybdène, dont les systèmes $\text{Mo}^{+III}/\text{Mo}^0$ et $\text{Mo}^{+VI}/\text{Mo}^{+III}$ possèdent des potentiels caractéristiques respectivement égaux à $-0,96$ et $-0,83 \text{ mV}$ ^[50], est confirmée par les potentiels à l'abandon pris par les différents siliciures ternaires. Ceux-ci se situent entre -580mV et -900mV . L'augmentation des potentiels à l'abandon n'est cependant pas une

propriété intrinsèque des composés, mais doit être attribuée à la nature du verre. En effet, dans le cas de MoSi_2 testé dans le verre 1, le courant anodique issu de l'oxydation sélective de Si s'équilibre avec le courant cathodique provenant de la réduction des espèces du fer à un potentiel proche de $-1,1$ V (Fig. II - 72 a). Dans le cas des composés $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Si}_z$ testés dans le verre 2, deux paramètres diffèrent : le verre contient plus de fer et l'activité en silicium est probablement plus faible dans les matériaux. Comme l'indique la figure II - 72 b, les courants anodique et cathodique doivent donc se compenser à des potentiels supérieurs. Les valeurs de courant de corrosion restent cependant du même ordre de grandeur que celles de MoSi_2 . Les valeurs de résistance de polarisation mesurées sur une électrode de MoSi_2 à 1350°C (en considérant l'oxydation sélective du silicium) conduisent à des vitesses de dissolution de l'ordre de $2,3\text{cm/an}$ [†]. Le calcul des vitesses de dissolution pour les composés $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Si}_z$ est plus délicat car le mécanisme de corrosion fait intervenir plusieurs systèmes redox en oxydation. Néanmoins, les valeurs de résistances de polarisation (inférieures à celles de MoSi_2) ne permettent pas d'envisager une amélioration de la résistance à la corrosion.

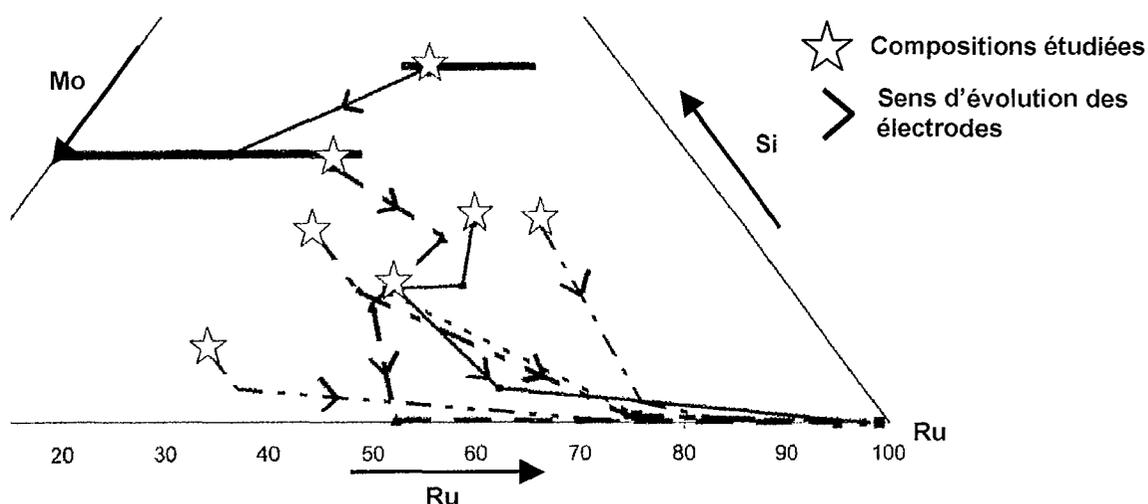


Fig. II - 71: Compositions $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Si}_z$ étudiées et sens d'évolution de la surface des électrodes suite à leur contact avec le verre fondu.

Pour expliquer la porosité de la couche de molybdène formée sur les siliciures de molybdène au contact du verre fondu, nous avons proposé que la diffusion du silicium vers la surface du matériau entraînait la formation de lacunes se condensant pour former des cavités. Dans les composés $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Si}_z$, puisque le silicium et le molybdène sont consommés à la surface des électrodes, leur flux de diffusion est dirigé vers la surface du matériau. A l'inverse, les flux de ruthénium et de fer se font vers le cœur de l'électrode (Fig. II - 73). Il reste néanmoins

† Les valeurs des coefficients de Tafel prises en compte à 1350°C sont les suivantes $\beta_a(4e) = 0,1610\text{V}$ et $\beta_c(2e) = 0,3218\text{V}$

vraisemblable que la formation de lacunes à l'origine de celle des pores soit à nouveau issue de la diffusion du silicium, voire du molybdène, vers la surface du matériau.

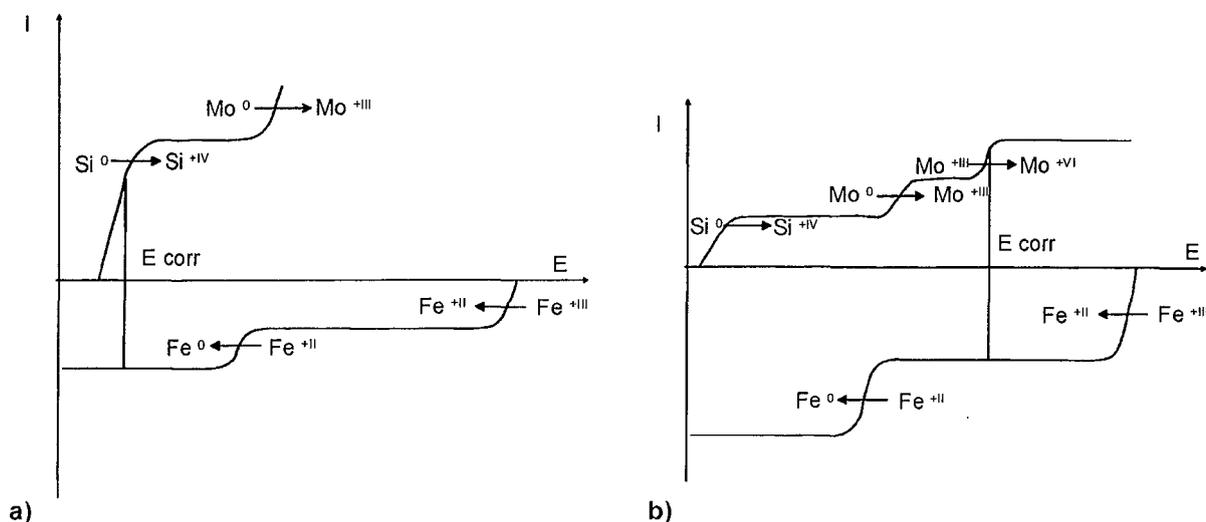


Fig. II – 72 : Mécanisme de fixation des potentiels à l'abandon a) pour les siliciures de molybdène (haute activité en silicium dans les matériaux et faible teneur en Fe_2O_3 dans le verre) et b) pour les siliciures de molybdène et de ruthénium (activité en silicium plus faible et teneur en fer plus élevée).

Les sections métallographiques des différents matériaux après test montrent cependant clairement que la porosité apparaît exclusivement dans la couche de ruthénium. Il semble donc que la porosité soit également liée à l'apparition de ruthénium métallique. Ceci peut être dû :

- Aux différences de coefficients de dilatation entre le matériau et Ru. A titre d'exemple, les coefficients de dilatation de $MoSi_2$ et de Ru sont respectivement de l'ordre de $9,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ à $1350^\circ C$ et $11,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ à $527^\circ C$. Bien qu'aucune valeur de coefficient thermique de dilatation n'ait pu être trouvée pour le ruthénium à des températures proches de $1350^\circ C$, on peut raisonnablement s'attendre à ce que la différence de coefficient soit particulièrement élevée à cette température et de ce fait, que les contraintes engendrées lors des transformations de phases participent à la décohésion de la couche de ruthénium.
- Au réarrangement du ruthénium, comme dans le cas du molybdène formé sur les électrodes de $MoSi_2$, qui tendrait à minimiser son énergie interfaciale en réduisant sa surface de contact avec le verre.

S'il s'avérait possible de rendre les couches de ruthénium adhérentes on pourrait imaginer détenir la solution au problème posé par la corrosion verrière. En fait, il n'en est rien, bien au contraire. Un matériau hypothétique de ce type pourrait se fissurer en cours d'utilisation et dans cas, se retrouverait dans les conditions simulées par les couplages galvaniques

réalisés au laboratoire. Ceux-ci montrent particulièrement bien que l'association Ru – MoSi₂ est défavorable et d'autant plus que la surface du ruthénium est importante. La seule amélioration envisageable serait que le ruthénium protège anodiquement MoSi₂. Cependant, ceci n'est pas concevable car la littérature montre que ce dernier n'est pas passivable.

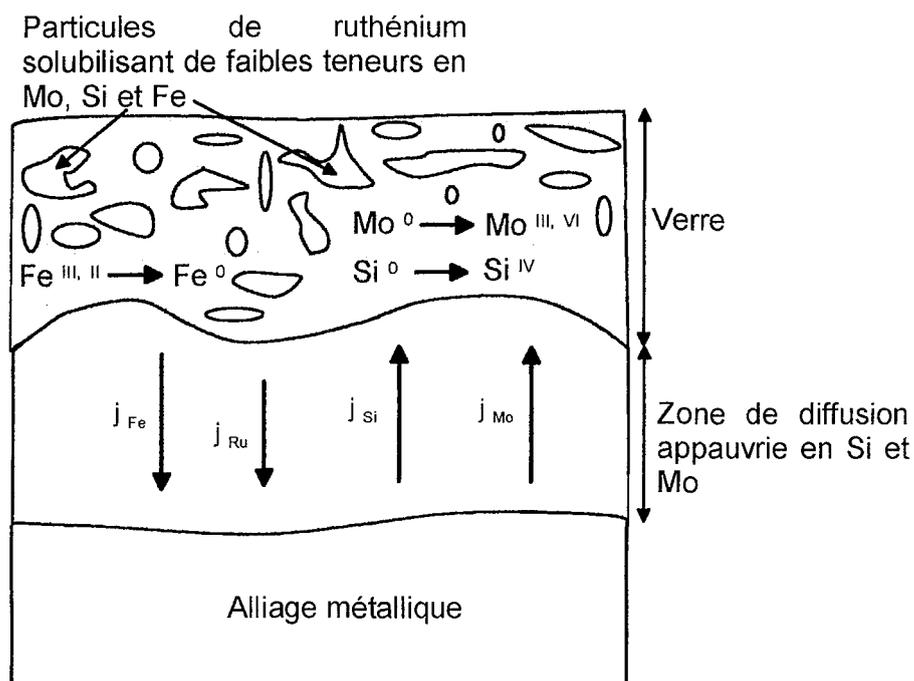


Fig. II – 73 : Schéma représentant les flux de diffusion ainsi que les réactions électrochimiques intervenant dans le mécanisme de corrosion des composés $Mo_xRu_ySi_z$.

II.E. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence du platine et du ruthénium sur la résistance à la corrosion par le verre fondu de MoSi_2 à 1150°C et 1350°C .

Pour cela, nous avons tout d'abord précisé le processus de dégradation des trois siliciures de molybdène simples MoSi_2 , Mo_5Si_3 et Mo_3Si . Les potentiels à l'abandon ainsi que les analyses métallographiques ont révélé que ces matériaux se corrodent par oxydation sélective du silicium. L'appauvrissement progressif en cet élément conduit à la formation successive de couches de Mo_5Si_3 , Mo_3Si et finalement de molybdène métallique poreux. Les résistances de polarisation mesurées à 1350°C ne conduisent qu'à une estimation de la vitesse de corrosion car la porosité des électrodes synthétisées au laboratoire ne permet pas d'évaluer avec précision la surface exposée à la corrosion verrière. L'ordre de grandeur de vitesse de corrosion tiré de ces mesures est d'environ 2 à 3 cm/an.

L'exploration des sections isothermes Mo – Pt – Si et Mo – Ru – Si à 1150°C et 1400°C respectivement, a produit des informations indispensables au choix de la composition de nouveaux matériaux et à la prévision de leur évolution en cours d'utilisation.

Nous avons notamment montré que le système Mo – Pt – Si n'est pas approprié à la production de matériaux haute température (1350°C) puisque les points de fusion des trois seuls siliciures binaires ou ternaires de platine, PtSi, MoPt_2Si_3 et MoPt_3Si_4 , en équilibre avec MoSi_2 , sont trop bas pour envisager un quelconque effet positif sur le comportement de MoSi_2 . La fusion de ces composés précipités aux joints de grains du matériaux entraîne un déchaussement des grains associé à une corrosion catastrophique des électrodes.

A température réduite (1150°C), les siliciures de platine améliorent la compacité du matériau. Néanmoins, nous avons montré que l'association d'un composé noble tel que PtSi et de MoSi_2 accentue les cinétiques d'oxydation du silicium.

Enfin, pour clore le chapitre du platine, l'application éventuelle de platine en tant que revêtement protecteur de MoSi_2 n'est pas envisageable dans la mesure où le diagramme de phases montre que ces deux composés ne sont pas en équilibre et où la vitesse de diffusion du platine dans MoSi_2 est très grande.

La substitution du platine par un autre platinoïde, le ruthénium, dont les siliciures ont des températures de fusion élevées, a été envisagée afin de pallier aux problèmes liés à la formation de phases liquides et tenter ainsi, d'améliorer la résistance à la corrosion de MoSi_2 .

L'exploration de la coupe isotherme à 1400°C du diagramme d'équilibre du système Mo-Ru-Si a révélé l'existence de six siliciures mixtes de molybdène et de ruthénium ainsi

que les extensions des phases $(\text{Mo,Ru})_5\text{Si}_3$ et σ . Parmi ces composés, les structures cristallographiques des trois siliciures α ($\text{Mo}_{15}\text{Ru}_{35}\text{Si}_{50}$), σ ($\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{30}\text{Si}_{10}$) et β ($\text{Mo}_{26}\text{Ru}_{47}\text{Si}_{27}$) ont été déterminées complètement. L'étude cristallographique des quatre autres composés γ ($\text{Mo}_{41}\text{Ru}_{41}\text{Si}_{18}$), δ ($\text{Mo}_{15}\text{Ru}_{50}\text{Si}_{35}$), ε ($\text{Mo}_{19}\text{Ru}_{55}\text{Si}_{26}$) et κ ($\text{Mo}_{10}\text{Ru}_{55}\text{Si}_{35}$) devra être menée à son terme.

Nous avons montré que toutes les phases révélèrent au contact du verre fondu à 1350°C un appauvrissement en silicium et en molybdène conduisant à la formation plus ou moins rapide d'une couche poreuse de ruthénium métallique. Ces résultats indiquent que, à l'instar du platine, l'addition de ruthénium ne permet pas d'améliorer la résistance de MoSi_2 à la corrosion par le verre fondu. Au contraire, la présence de ruthénium poreux à la surface des matériaux devrait même activer l'oxydation du silicium et du molybdène par le biais de couplages galvaniques.

Les résultats ne permettent donc pas d'envisager le dopage par le platine ou le ruthénium comme une solution à l'amélioration de la résistance chimique de MoSi_2 au contact du verre fondu.

Références bibliographiques du chapitre II :

- [1] V.N. Svechnikov, Yu.A. Kocherzhinskii, L.M. Yupko
Mo-Si Phase diagram, *Diagrammy Sostoyaniya Metal Sist. Nauka, N.V. Aggeev, Ed. Moskow, 1971, 116-119*
- [2] W.J. Boettinger, J.H. Perepezko
Application of Ternary Phase Diagrams to the Development of MoSi sub -Based Materials, *Materials Science and Engineering A, Vol. A155, 1992, 33-44*
- [3] Binary alloy phase diagrams, *Ed. T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennet, H. Baker, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986, 1631*
- [4] B. Buschinger, W. Guth, M. Weiden, C. Geibel, F. Steglich, V. Vescoli, L. Degiorgi, C. Wassilew-Reul
RuSi: Metal-semiconductor transition by change of structure, *Journal of Alloys and Compounds, Vol. 262-263, 1997, 238-242*
- [5] L. Perring, F. Bussy, J. C. Gachon and P. Feschotte
The Ruthenium-Silicon system, *Journal of Alloys and Compounds, Vol. 284, Issues 1-2, 1999, 198-205*
- [6] D.J. Poutcharovsky, K. Yvon, E. Parthe,
Diffusionless Phase Transformations of Ru₂Si₃, Ru₂Ge₃ and Ru₂Sn₃. Pt. 1. Crystal Structure Investigations, *Journal of Less-Common Metals, Vol. 40, 1975, 139-144*
- [7] R. Flükiger, K. Yvon, C. Susz, R. Roggen, A. Paoli, J. Müller
Journal of Less-Common Metals, Vol. 32, 1973, 207-225
- [8] R. Gürler
Constitutional studies of molybdenum-ruthenium alloys using ultra-rapidly solidified samples, *Journal of Alloys and Compounds, Vol. 285, Issues 1-2, 1999, 133-136*
- [9] W. Schreiner
Intelligent Control Inc., Amawalk, NY, USA, ICDD Grant-in-Aid, 1991
- [10] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Database 1996 (Version 4.0), ID 06-0663
- [11] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Database 1996 (Version 4.0), ID 04-0802
- [12] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Database 1996 (Version 4.0), ID 26-1481
- [13] A. N. Christensen
Acta. Chem. Scand., Ser. A, Vol. 37, 1983, 519
- [14] A. N. Christensen
J. Cryst. Growth, Vol. 129, 1993, 266
- [15] L.F. Mattheiss
Phys. Rev. B, Condens. Matter., Vol. 45, 1992, 3252
- [16] K. Goeransson, I. Engstroem, B. Nolaeng
Structure refinements for some platinum metal monosilicides, *Journal of Alloys and Compounds, Vol. 219, Issues 1-2, 1995, 107-110*
- [17] A. Aronsson
Acta Chem. Scand., Vol. 15, 1961, 1571
- [18] F. Weitzer, P. Rogl, J.C. Schuster
Z. Metallkde, Vol. 79, No. 3, 1988, 154-156
- [19] I. Engstroem, T. Johnsson,
Ark. Kemi, Vol. 30, 1968, 141
- [20] D.J. Poutcharovsky, E. Parthe
The orthorhombic crystal of Ru₂Si₃, Ru₂Ge₃, Os₂Si₃ and Os₂Ge₃, *Acta Crystallographica, Vol. B30, Part 11, 1974, 2692-2696*
- [21] L. Rooksby
J. Less-Common Met., Vol. 6, 1964, 451

Partie II: Références bibliographiques

- [22] L. Dwight
Met. Div., Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA, Private Communication, 1966
- [23] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Database 1996 (Version 4.0), ID 17-0720
- [24] S. Rasmussen, B. Lundtoft
New crystal data for $\text{Mo}_{0.63}\text{Ru}_{0.37}$ (Mo_5Ru_3) a superconducting sigma phase, *Powder Diffraction*, Vol. 2, 1987, 29-30
- [24] E. Fitzer
Molybdenum disilicide as high-temperature material, *Plansee Proc.*, 2nd Seminar, Reutte (Tyrol), 1955, 56-79
- [26] J.H. Westbrook, D.L. Wood
"Pest" degradation in beryllides, silicides, aluminides and related compounds, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 12, Issue 2, 1964, 208-215
- [27] H.J. Grabke, G.H. Meier
Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and peening of intermetallic compounds, *Oxidation of Metals*, Vol. 44, Nos. 1/2, 1995, 147-177
- [28] Y.Q. Liu, G. Shao, P. Tsakiroopoulos
On the oxidation behaviour of MoSi_2 , *Intermetallics*, Vol. 9, 2001, 125-136
- [29] HSC Chemistry 5.11
Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine
- [30] T.C. Chou, T.G. Nieh
New observations of MoSi_2 pest at 500°C, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 26, 1992, 1637-1642
- [31] T.C. Chou, T.G. Nieh
Kinetics of MoSi_2 pest during low-temperature oxidation, *J. Mater. Res.*, Vol. 8, No. 7, 1993, 1605-1610
- [32] K. Yanagihara, K. Przybylski, T. Maruyama
The role of microstructure on peening during oxidation of MoSi_2 and $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ at 773 K, *Oxidation of Metals*, Vol. 47, Nos. 3/4, 1997, 277-293
- [33] P.J. Meschter
Low temperature oxidation of molybdenum disilicide, *Metall. Trans.*, Vol. A 23, 1991, 1763-1772
- [34] C.D. Wirkus, D.R. Wilder
High temperature oxidation of molybdenum disilicide, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 49, 1966, 173-177
- [35] P.I. Glushko, V.I. Dorokhov, Y. P. Nechiporenko
Phys. of Metals and Metallography (USSR) (English transl.), Vol. 13, No. 6, 1962, 111
- [36] O. Rubisch
Über die Oxydation von Molybdändisilizid, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, Vol. 41, 1964, 120
- [37] E. Fitzer, W. Remmele
Possibilities and limits of metal reinforced refractory silicides, especially molybdenum disilicides, In: *5th Int. Conf. on Composite Materials. Metals Park (OH): AIME, 1985, 515*
- [38] E. Fitzer, K. Reinmuth
The reaction of high melting silicides with oxygen and nitrogen, *High Temperature Materials, Plansee Proc.*, 6th Plansee Seminar, Vienna (Austria), 1969, 767
- [39] J. Schlichting
 MoSi_2 as component of modern high-temperature composites, *J. High Temp. High Pressures*, Vol. 10, 1978, 24-269
- [40] K. Kurokawa, H. Houzomi, I. Saeki, H. Takahashi
Low temperature oxidation of fully dense and porous MoSi_2 , *Materials Science and Engineering*, Vol. A261, 1999, 292-299
- [41] D.A. Bertziss, R.R. Cerchiara, E.A. Gulbransen, F.S. Pettit, G.H. Meier
Oxidation of MoSi_2 and comparison with other silicide materials, *Materials Science and Engineering*, Vol. A155, 1992, 165-181

Partie II: Références bibliographiques

- [42] C.G. McKamey, P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, C.A. Carmichael
A Study of Pest Oxidation in Polycrystalline MoSi sub 2, *Journal of Material Research*, Vol. 7, No. 10, 1992, 2747-2755
- [43] S. Becker, A. Rahmel, M. Schuetze
Oxidation of TiSi₂ and MoSi₂, *Solid State Ionics*, Vol. 53-56, 1992, 280-289
- [44] O. Kubachewski, C.B. Alcock
Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition, Pergamon Press, N.Y., 1979, 366
- [45] 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), *Intermetallics*, Vol. 4, 1996, 133-139
- [46] T. Murayama, K. Yanagihara
High temperature oxidation and pesting of Mo(Si,Al)₂, *Materials Science and Engineering*, Vol. A239, 1997, 828-841
- [47] G.W. Samsomow, W.A. Lawrenko, L.A. Glebow
Hochtemperaturoxydation der Chrom-, Molybdän- und Wolframdisilizide in Sauerstoff, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, Vol. 11, 1974, 205-213
- [48] P.I. Glushko, G.I. Postovard, N.S. Pugachev, S.F. Duunik, V.P. Podtykan
Structure of scale on molybdenum disilicide, *Prot. Met.*, Vol. 13, 1977, 187-189
- [49] R.W. Bartlett, J.W. McCarmont, P.R. Gage
Structure and Chemistry of oxide films thermally grown on molybdenum silicides, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 48, 1965, 551-558
- [50] R.W. Bartlett, P.R. Gage
Investigation of mechanisms for oxidation protection and failure of intermetallic coatings for refractory metals, *Philco Corp. Research Lab., Tech. Doc. Rept. No. ASD-TDR-63-753, Part II, A.F. Contract No. AF 33 (657)-9170*, 1964
- [51] E. Fitzer
Oxidation of molybdenum disilicide, *Proceedings of the Symposium on Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics held at the 1st Ceramic and Technology Congress of the American Ceramic Society, November 1-2, 1989, Anaheim, CA.*
- [52] K. Matthias
Kinetics of oxidation and silicon diffusion in the high melting silicide coatings on transition metals, *Thesis, University of Karlsruhe, 1974*
- [53] C.L. Claeys, R.F. de Keersmaecker, G.J. Declerck
In: *Materials Science Monographs, The Si-SiO₂ system*, ed. P. Balk (Elsevier, Amsterdam), 1988
- [54] Z. Zheng, R.E. Tressler, K.E. Spear
Oxidation of single crystal silicon carbide-Part I: Experimental studies, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, 1990, 85-859
- [55] C. Sarioglu
Oxidation behaviour of MoSi₂ and MoSi₂-based composites at 500-1200°C, *MS-Thesis University of Pittsburgh, 1993*
- [56] E. Ivanov, E.P. Nechiporenko, V.I. Zmij, V.M. Krivoruchko, L.F. Verkhorobin, O.M. Aleksandrov, A.S. Mitrofanov, N.S. Poltavtsev
Untersuchung der Oxidationskinetik von Molybdändisilizid bei 1500 bis 1800°C, *Neorg. Mater.*, Vol. 1, 1965, 1354-1359
- [57] S. Melsheimer
Oxidationsverhalten der Disilizide TiSi₂ und MoSi₂ als Struktur- und Beschichtungswerkstoffe bei hohen Temperaturen, *Thesis, University of Aachen, 1996*
- [58] V. Kolarik, H. Fietzek, W. Engel, N. Eisenreich
High temperature oxidation of intermetallics studied by in situ-X-ray diffraction, *Proceedings of the 17th Riso International Symposium in Materials Science: High Temperature Electrochemistry, Ceramic and Metals. Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1996, 313-318*

Partie II: Références bibliographiques

- [59] E. Fitzer
Heizleiter für hohe Temperaturen, in : *Hochschmelzende Metalle, 3rd Plansee Seminar, Reutte/Tirol, Ed. by F. Benesovsky, 1959, 175-202*
- [60] S. Lohfeld
Untersuchung des Oxidationsverhaltens von MoSi₂-Kompositen bei Temperaturen über 1500°C, *Thesis, University of Aachen, 2003*
- [61] F. Toussaint, H. Vander Poorten, M. Laurent
Comportement électrochimique des métaux réfractaires (molybdène et tungstène) au contact de silicates sodocalciques fondus, *Vol. 8, 1974, 60-64*
- [62] W.H. Zachariasen
J. Am. Chem. Soc., Vol. 54, 1932, 3841
- [63] A. Paul
Chemistry of Glasses, 2nd. Edition, Chapman and Hall, New York, 1990
- [64] H. Lux
Z. Electro. Chem., Vol. 45, 1939, 303
- [65] H. Flood, T. Forland
Acta Chem. Scand., Vol. 1, 1947, 592
- [66] V Gutman, I. Lindqvist
Z. Physik. Chem., Vol. 203, 1954, 250
- [67] B. Tremillon
« *Electrochimie analytique et réactions en solution* », *Vol. 1, 1993, 361*
- [68] P. Claes
La chimie de l'élaboration des verres : acqies et perspectives, *Verre, Vol. 6, 2000, 33-39*
- [69] F.J. Norton
Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica, *Nature (London), Vol. 191, 1961, 701*
- [70] B. Gaillard-Allemand
Communication personnelle, Université Henri Poincaré (Nancy, France), 2000
- [71] F. Toussaint, H. Vander Poorten, M. Laurent
Comportement électrochimique des métaux réfractaires (molybdène et tungstène) au contact de silicates sodocalciques fondus, *Vol. 8, 1974, 60-64*
- [72] M.P. Boron, J.A. Pask
Phys. Chem. Glasses. Vol. 8, 1967, 194-202
- [73] V. Gottardi, B. Locardi
Vetro e silicati, Vol. 12, 1968, 58-65
- [74] E.O. Esin
Soviet Electrochemistry, Vol. 1, Consultants Bureau N.Y., 1961, 80-90
- [75] A. Parent
Verres et Réfractaires, Vol. 23, 1969, 200-311
- [76] K. Ooka
J. Ceram. Ass., Vol. 72, Issue 7, 1964, 110-115
- [77] A. Muan, K.E. Spear
Gas fired boosting of glass melting, *3rd Annual CAM Report, Ed. par J.R. Hellmann et B.K. Kennedy, Pennsylvania State University, University Park PA, 1989*
- [78] S.K. Sundaram, J.-Y. Hsu, R.F. Speyer
Molten glass corrosion resistance of immersed combustion-heating tube materials in soda-lime-silicate glass, *J. Am. Ceram. Soc, Vol.. 77, No. 6, 1994, 1613-1623*

Partie II: Références bibliographiques

- [79] S.K. Sundaram, R.F. Speyer
Evaluation of the corrosion of MoSi₂ by molten glass, *Journal of Testing and Evaluation, JTEVA*, Vol. 23, No. 3, 1995, 217-221
- [80] S.K. Sundaram, J.-Y. Hsu, R.F. Speyer
Molten glass corrosion resistance of immersed combustion-heating tube materials in E- glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, No. 7, 1995, 1940-1946
- [81] S.K. Sundaram, R.F. Speyer
Electrochemical corrosion and protection of molybdenum and molybdenum disilicide in a molten soda-lime-silicate glass environment, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, No. 7, 1996, 1851-1856
- [82] Y.S. Park, D.P. Butt, R.C. Castro, J. Petrovic, W. Johnson
Durability of molybdenum disilicide in molten alkali borosilicate glass, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 261, 1999, 278-283
- [83] K. Yanagihara, T. Murayama, K. Nagata
Mater. Trans. JIM, Vol. 34, 1993, 1200
- [84] T. Murayama, K. Yanagihara, K. Nagata
High Temperature Oxidation of Intermetallic Compounds of Mo(Si_{1-x}Al_x)₂, *Corrosion Science*, Vol. 35, 1993, 939-944
- [85] B. Tremillon
Electrochimie Analytique et Réactions en Solution, Edité par MASSON (Paris, 1993), Vol. 1 et 2.
- [86] J.L. Pouchou, F. Pichoir
Recent improvements to the electron-microprobe analyser for light metals, *La Recherche Aéronautique*, Vol. 4, 1973, 225-231
- [87] LURE W22 beamline: <http://www.lure.u-psud.fr/experiences/DCI/DW22.HTM>.
- [88] ILL D1B: <http://whisky.ill.fr/YellowBook/D1B/>.
- [89] Rodriguez-Carjaval J, Fernandez-Diaz M.T, Martinez J.L
J. Phys. Condens. Matter, 1991, 3215-3224
- [90] D. Louer, A. Boulif, Université de Rennes I, France, Version PC 1992
- [91] M. Evain, Institut des Matériaux de Nantes, France, Version 1.3, 1992
- [92] A. Altomare, M.C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori
J. Appl. Crystallogr., Vol. 28, 1995, 842-846
- [93] T.A. Kircher, E.L. Courtright
Engineering Limitations of MoSi sub 2 Coatings, *Mater. Sci. Eng., Vol. A 155*, 1992, 67-74
- [94] J. Schichting
Oxidation and hot corrosion tests of coated Ta and Ta alloys between 800 and 1500 K, *High Temp. High Press.*, Vol. 3, 1971, 177-190
- [95] T. Hsieh, H. Choe, E.J. Lavernia, J. Wolfenstine
The effect of Si₃N₄ on the thermal expansion behavior of MoSi₂, *Materials Letters*, Vol. 30, 1997, 407-410
- [96] American Institute of Physics Handbook Third Edition, Ed. by D.E. Gray, 1972
- [97] R. Mitra, V.V. Rama Rao
Effect of minor alloying with Al on oxidation behaviour of MoSi₂ at 1200°C, *Materials Science and Engineering*, Vol. A260, 1999, 146-160
- [98] K. Natesan, S.C. Deevi
Oxidation behavior of molybdenum silicides and their composites, *Intermetallics*, Vol. 8, 2000, 1147-1158
- [99] J. Chen, C. Li, X. Tu, M. Sundberg, R. Pompe
Low temperature oxidation behavior of a MoSi₂-based material, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 261, 1999, 239-244

Partie II: Références bibliographiques

^[100] H. Schnabel

PhD Dissertation, University of Karlsruhe, West Germany, 1965

^[101] A. Bansil, S. Kaprzyk, P.E. Mijnarends, J. Tobola

Phys. Rev. B 60, 1999, 13396

^[102] H. HOHL

Transport properties of RuSi, RuGe, OsSi, and quasi-binary alloys of these compounds, *Journal of alloys and compounds, Vol. 278, No. 1-2, 1998, 39-43.*

**III. Etude de l'influence du platine
sur le comportement à l'oxydation
cyclique à 1150°C de revêtements
d'aluminiures de nickel**

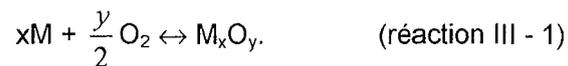
III.A. Etude bibliographique

III.A.1. Généralités sur l'oxydation haute température

III.A.1.a. Propriétés chimiques des oxydes dits « protecteurs »

Comme l'indique Doychak ^[1], une couche d'oxyde doit posséder différentes propriétés chimiques pour être protectrice à haute température :

- Elle doit avoir une haute stabilité thermodynamique. Celle-ci est déterminée par la variation d'enthalpie libre ΔG de la réaction d'oxydation de l'élément M menant à la formation de l'oxyde M_xO_y suivant :



L'enthalpie libre de formation peut s'écrire sous la forme

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{(a_M)^x \times (a_{O_2})^{\frac{y}{2}}} \right), \quad (\text{équation III - 1})$$

où ΔG° est l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde M_xO_y et où les coefficients $a_{M_xO_y}$, a_M et a_{O_2} sont respectivement les activités de l'oxyde, de l'élément métallique M et de l'oxygène. En considérant les activités $a_{M_xO_y}$ et a_M égales à 1 et en assimilant l'activité en oxygène à sa pression partielle, l'équation III - 1 devient :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \frac{yRT}{2} \ln P_{O_2}. \quad (\text{équation III - 2})$$

La figure III – 1 représente la variation des valeurs d'enthalpies libres standard de formation en fonction de la température pour les oxydes les plus couramment rencontrés à haute température. Celle-ci révèle que l'alumine est, entre 800 et 1400°C, l'un des oxydes possédant la plus faible enthalpie libre de formation standard. De plus, les pressions de vapeur de l'alumine restent à haute température très faibles quelle que soit la pression partielle d'oxygène (Fig. III - 2). Ces deux caractéristiques traduisent l'importante stabilité thermodynamique de l'alumine à haute température.

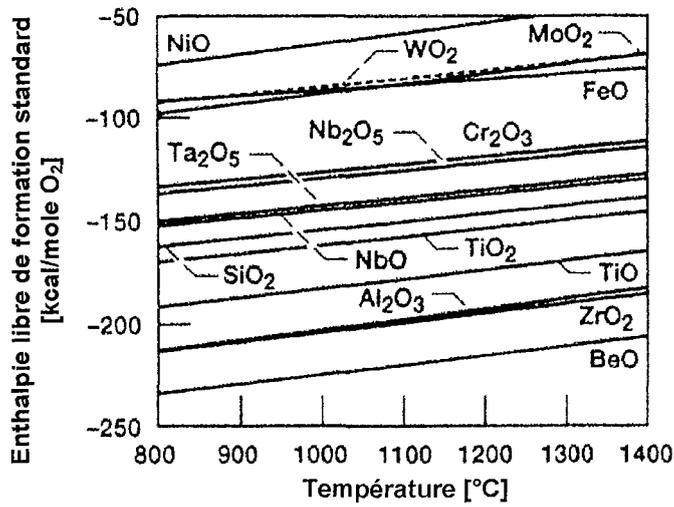


Fig. III - 1: Enthalpies libres de formation standard de certains oxydes [1].

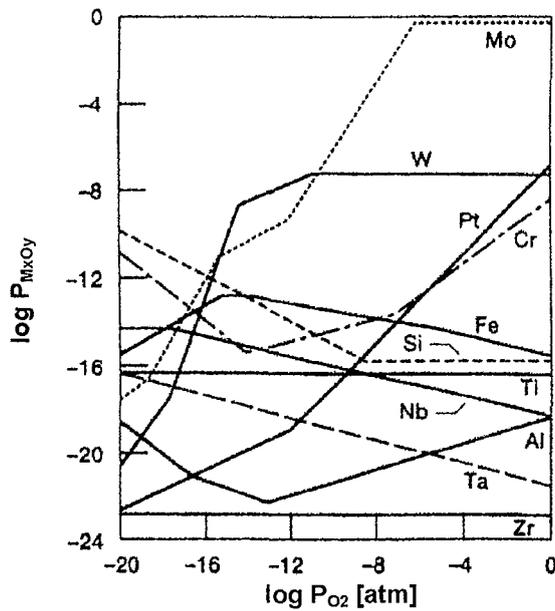


Fig. III – 2 : Pressions de vapeur à haute température des oxydes formés à partir des éléments métalliques sélectionnés [1].

- L'oxyde doit posséder une cinétique de croissance lente. Les cinétiques de croissance des oxydes dits « protecteurs » suivent une loi parabolique donnée par :

$$x^2 = k_p t, \quad (\text{équation III - 3})$$

où x est l'épaisseur de la couche d'oxyde, t la durée d'exposition à haute température et k_p la constante d'oxydation parabolique. Dans ce cas, la diffusion d'espèces moléculaires, ioniques ou même électroniques à travers la couche d'oxyde en

formation limite la vitesse de réaction. La diffusion des espèces est dépendante de la structure cristallographique de l'oxyde mais aussi de la nature et du nombre des défauts atomiques, de la microstructure et des propriétés électroniques.

D'après la théorie de Wagner, seul le déplacement des espèces ioniques M^{n+} et O^{2-} est responsable de la croissance des couches d'oxydes. Il distingue par conséquent deux cas : celui dans lequel la diffusion cationique vers la surface de la couche d'oxyde est majoritaire et celui dans lequel le transport de l'espèce O^{2-} vers l'interface oxyde/substrat est prépondérante. Rappelons que les oxydes sont rarement stœchiométriques. Ils sont classés suivant leurs propriétés semi-conductrices : semi-conducteurs de type n (excès de l'élément métallique ou déficit d'oxygène), de type p (déficit de l'élément métallique ou excès d'oxygène) ou encore amphotères. Ces propriétés jouent un rôle prépondérant sur les phénomènes diffusionnels contrôlant la croissance de l'oxyde.

Notons encore, comme l'indique la figure III - 3, que Al_2O_3 et SiO_2 sont des composés relativement stœchiométriques qui possèdent les constantes d'oxydation paraboliques les plus faibles des oxydes dits « protecteurs ».

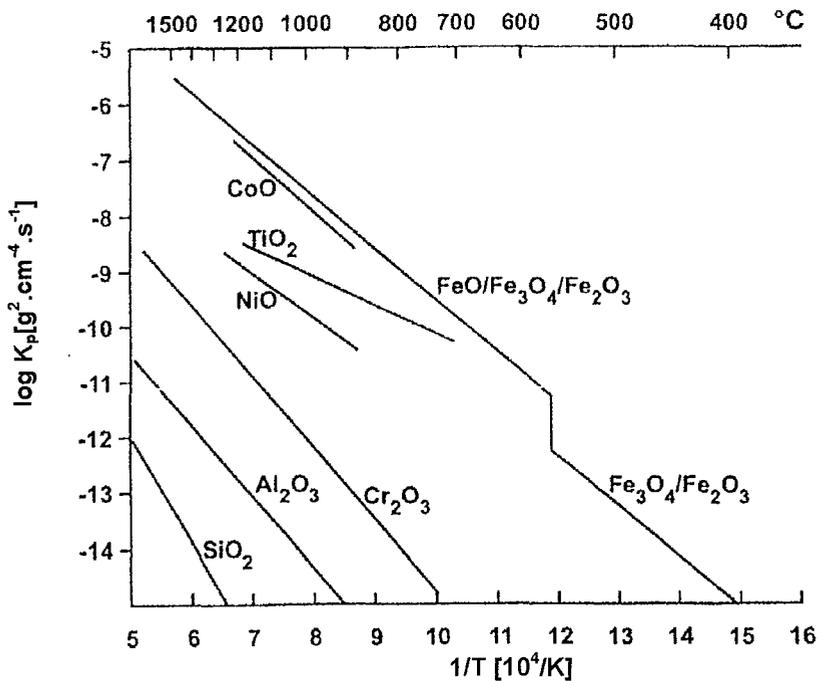


Fig. III - 3: Variation des constantes d'oxydation paraboliques de différents oxydes en fonction de la température [2].

- L'oxyde doit être imperméable aux espèces agressives présentes dans l'atmosphère oxydante/corrosive. Dans le cas de l'oxydation, l'oxygène de l'atmosphère est adsorbé sur la couche d'alumine par formation d'anions O^{2-} . La cinétique de diffusion des ions O^{2-} dans une couche d'alumine α compacte et adhérente est suffisamment lente pour considérer l'alumine comme une barrière efficace contre l'oxygène environnant.

L'oxyde doit avoir une certaine capacité à se reformer après rupture. Ceci est possible lorsque l'approvisionnement en élément A est suffisant pour assurer la réaction d'oxydation. La rupture répétée de la couche d'oxyde peut cependant rapidement conduire à la consommation quasi-totale de l'élément A à la surface du matériau. Lorsque le réservoir est épuisé, d'autres oxydes généralement moins protecteurs se forment et conduisent à l'oxydation accélérée du matériau. Pettit ^[4] a établi de façon expérimentale en fonction de la température les limites de concentration à partir desquelles l'oxydation sélective de l'aluminium n'est plus possible dans le système Ni – Al. Comme l'indique la figure III - 4, la limite se situe approximativement à 25 at.% d'aluminium jusque 1200°C.

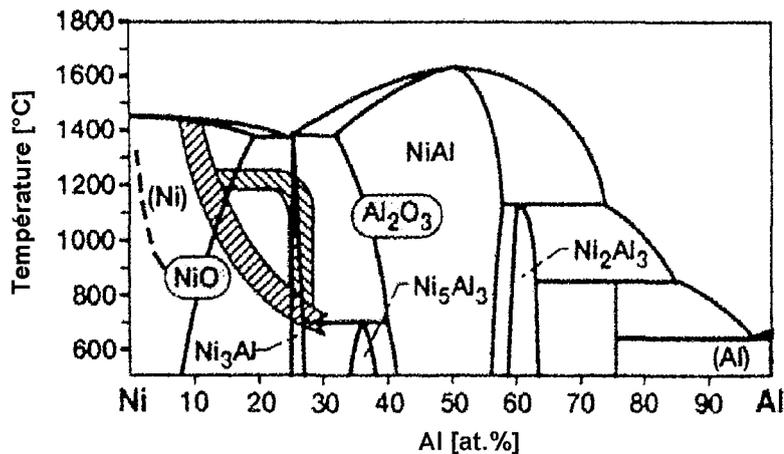


Fig. III - 4: Domaines de formation des oxydes NiO et Al_2O_3 dans le système Ni – Al en fonction de la concentration et de la température ^[4].

III.A.1.b. Propriétés mécaniques des oxydes dits « protecteurs »

Les oxydes haute température dits « protecteurs » doivent également posséder de bonnes propriétés mécaniques. Cela implique que la couche d'oxyde possède une bonne adhérence au substrat, synonyme de résistance aux contraintes mécaniques auxquelles elle peut être soumise.

Trois types de contraintes sont dénombrés ^[5,16] et énumérés ci-dessous:

- Les contraintes de croissance ($\sigma_{\text{croissance}}$) dépendant principalement des variations de volume issues de transformations de phases se produisant lors de l'oxydation du métal, de la géométrie du matériau ou encore de la formation d'un nouvel oxyde au sein même de la couche déjà existante (contraintes dites « intrinsèques » ^[6-9]).

Le coefficient de Pilling-Bedworth R_{PB} , défini par la relation :

$$R_{\text{PB}} = \frac{V_{\text{ox}}}{x \cdot V_m}, \quad (\text{équation III - 4})$$

où x est le coefficient stœchiométrique intervenant dans la réaction III - 1, V_{ox} et V_m les volumes molaires de l'oxyde et de l'alliage métallique, permet d'estimer grossièrement l'importance des contraintes issues des variations de volume lors de la transformation du métal en oxyde. Lorsque R_{PB} est proche de 1, les contraintes devraient être minimales. Cependant, comme le souligne Landolt ^[10], ce critère ne tient compte ni de la faculté qu'a le système alliage-oxyde à diminuer les contraintes par déformation élastique ou plastique, ni de l'influence du mécanisme de croissance.

L'expérience a montré que les contraintes de croissance sont généralement de compression dans le cas d'oxydes croissant par diffusion anionique et de tension dans le cas d'oxydes croissant par diffusion cationique. Ceci est notamment vérifié dans le cas de l'alumine dont les contraintes mesurées dans la couche d'oxyde en cours de formation sont de nature compressive alors que la diffusion des ions O^{2-} contrôle majoritairement la cinétique de croissance de l'oxyde.

- Les contraintes d'origine thermique ($\sigma_{\text{thermique}}$), liées d'une part aux coefficients de dilatation de la couche d'oxyde et du métal qui ne varient pas de façon identique avec la température ^[12,13,54] et d'autre part, au rapport entre l'épaisseur de la couche d'oxyde et celle du substrat.
Un oxyde possédant généralement un coefficient de dilatation inférieur à celui de l'alliage métallique sur lequel il s'est formé, une baisse de température entraîne des contraintes de compression pouvant conduire au décollement ou à l'écaillage de la couche d'oxyde ^[14,15].
- Les contraintes d'origine extérieure (σ_{ext}) issues des conditions spécifiques de test ou de service (applications de contraintes, force centrifuge, ...).

La contrainte globale résulte de la somme des trois types de contraintes décrites ci-dessus:

$$\sigma = \sigma_{\text{croissance}} + \sigma_{\text{thermique}} + \sigma_{\text{ext}}, \quad (\text{équation III - 5})$$

où $\sigma_{\text{ext}} = 0$ dans le cas de tests d'oxydation isothermes ou cycliques standard. De plus, comme le souligne Huntz ^[16], les contraintes de croissance sont généralement négligeables par rapport aux contraintes thermiques. En effet, la comparaison des valeurs de contraintes mesurées indiquent clairement que la majeure partie des contraintes est générée par les cyclages thermiques. La figure III - 5 illustre l'effet du cyclage thermique sur la variation de masse d'un alliage métallique. Ainsi, un matériau donné peut présenter en oxydation isotherme une prise de masse régie par une loi parabolique, alors qu'en conditions d'oxydation cyclique il peut être le siège d'une perte de masse due à l'écaillage de la couche d'oxyde. Chaque cycle se compose alors d'une phase de croissance correspondant à la phase haute température du cycle suivie d'une rapide perte de masse due à la phase de refroidissement.

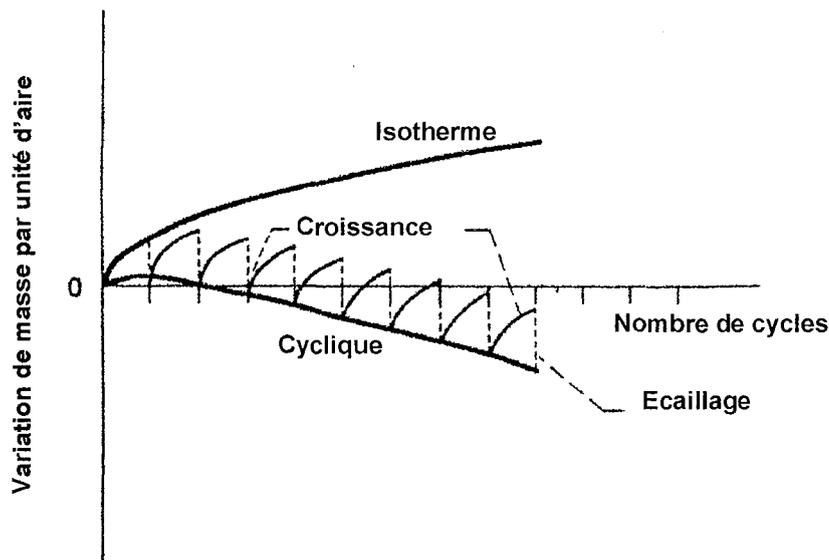


Fig. III - 5: Schéma du comportement en oxydation isotherme et cyclique d'un alliage métallique pour lequel la couche d'oxyde formée est sujette à l'écaillage ^[1].

III.A.1.c. Relations propriétés chimiques/propriétés mécaniques

Les contraintes citées auparavant jouent un rôle essentiel dans le comportement des couches d'oxyde car elles sont, à plus ou moins long terme, toujours responsables de la dégradation de l'oxyde. En effet, la tendance des systèmes métal/oxyde à relaxer les contraintes conduit à la déformation élastique ou plastique de l'oxyde. Dans le cas de déformations plastiques, plusieurs phénomènes tels que l'écaillage, le décollement, la déformation ou encore la fissuration de la couche d'oxyde accompagnent généralement la relaxation des contraintes

(voir III.A.3. dans le cas de couches d'alumine formées sur des revêtements aluminiformeurs).

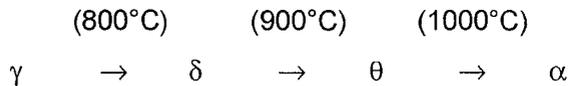
La connaissance des caractéristiques mécaniques (module de Young, coefficient de Poisson, énergie de surface de cohésion, relations contrainte/déformation,...) des systèmes métal/oxyde sont donc de première importance puisqu'elle permet de mieux comprendre la nature des modes de relaxation des contraintes. Néanmoins, comme le souligne clairement Schütze ^[17,18], contrairement aux principes de déformation et de rupture classiques prévalant à température ambiante, les propriétés mécaniques d'une couche d'oxyde à haute température sont également intimement liées aux processus d'oxydation. En d'autres termes, les propriétés mécaniques dépendent de la composition du matériau mais aussi de la distribution et de l'orientation des défauts physiques (porosité, micro-fissures, joints de grains,...). L'extension du concept de propriété mécanique à des paramètres régissant les mécanismes d'oxydation haute température permet donc de mieux appréhender le véritable comportement mécanique des couches d'oxydes. Les phénomènes de pseudo-plasticité tels que la cicatrization répétée de micro-fissures et de zones écaillées ou encore l'influence de contraintes issues de la croissance de l'oxyde donnent un meilleur aperçu des mécanismes conduisant à la déformation puis finalement à la dégradation de l'oxyde.

III.A.2. Cas de l'oxydation de β -NiAl

III.A.2.a. Nature des couches d'oxyde formées

L'oxydation du composé β -NiAl conduit à haute température à la formation d'une couche d'alumine. Il peut cependant arriver que des oxydes transitoires se forment lors des étapes initiales de l'oxydation. Ceux-ci sont principalement constitués de composés de type spinelle ^[19,20] (NiAl_2O_4 , NiCr_2O_4 ,...) et d'alumines de transition. Néanmoins, après formation d'une couche continue d'alumine entre les oxydes mixtes et le métal, la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde est telle que l'oxydation sélective de l'aluminium est assurée.

De nombreux auteurs ont étudié en détail les mécanismes initiaux de croissance des couches d'alumine sur le composé NiAl car ce dernier présente la particularité de conduire à la formation d'alumines transitoires δ , γ , et θ précédant celle de l'alumine α , forme stable à haute température. La formation des espèces transitoires est associée à des relations d'épitaxie avec le substrat ^[22-24], tandis que l'alumine α croît de façon équiaxe. La transition progressive et irréversible de ces dernières en alumine α se produit au cours de l'oxydation à l'interface métal/oxyde et suivant la séquence :



Les formes γ , δ et θ sont donc des formes « basse température » de l'alumine. Cependant, l'alumine de transition θ peut dans certains cas être observée à haute température. De Wit ^[26] a observé la formation d'alumine θ jusqu'à des températures de l'ordre de 1200°C sur des composés de type β -NiAl présentant un léger déficit en nickel. D'autres facteurs, tels que l'état de surface des échantillons ^[27] ou encore la composition de NiAl ^[28,47], peuvent avoir une influence notable sur les cinétiques de la transition $\theta - \alpha$.

Obéissant à une loi de croissance de type parabolique, les alumines transitoires ne possèdent cependant pas les mêmes cinétiques de formation que l'alumine α . En accord avec les travaux de Brumm ^[28], les transitions entre différents types d'alumine doivent donc avoir un effet sur les cinétiques de croissance de la couche d'alumine. Cet auteur a observé qu'au cours de la formation d'une couche d'alumine, les vitesses de croissance varient lors des transitions entre différents types d'alumine. La figure III - 6 indique qu'aux alentours de 1000°C, la constante parabolique d'oxydation k_p diminue de presque deux ordres de grandeur lorsque l'alumine θ se transforme en alumine α .

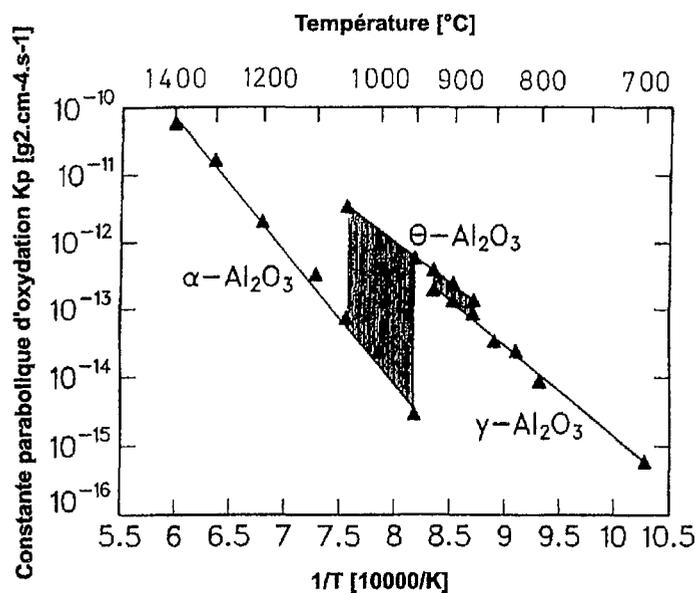


Fig. III - 6: Constantes paraboliques d'oxydation mesurées en fonction de la température ^[28].

Les auteurs possèdent des avis très divergents quant au mécanisme précis de croissance des couches d'alumine α . Classée par Mills ^[29] dans la catégorie des semi-conducteurs de type n, elle posséderait donc une croissance contrôlée par la diffusion des cations interstitiels Al^{3+} dans la structure corindon. Des travaux plus récents ^[30] tendraient en fait à montrer que la croissance se produit pour des températures inférieures à 1000°C par diffusion cationique tandis qu'au dessus de 1000°C, celle-ci serait due à la diffusion des ions O^{2-} . Ceci n'est cependant pas une règle générale car la présence d'impuretés peut avoir un effet prépondérant sur le type de croissance de l'alumine ^[16]. Pint ^[31] a montré qu'à 1200°C, l'alumine α croît sur des composés β -NiAl purs par les diffusions combinées de l'aluminium et de l'oxygène le long des joints de grains.

III.A.2.b. Influence de l'ajout de platine

De nombreux travaux ont mis en évidence l'effet bénéfique de l'addition de platine sur l'adhérence des couches d'alumine ainsi que sur la capacité des alliages à former sélectivement de l'alumine ^[32-38]. Les mécanismes selon lesquels le platine améliore le comportement des couches d'alumine n'ont pas été complètement mis à jour. Plusieurs explications, comme la réduction de contraintes de croissance ^[39,40], l'augmentation de l'activité en aluminium à la surface du métal ^[41,44] ou encore l'ancrage de la couche d'alumine (par la formation de « pegs ») ^[42] ont été proposées mais n'ont pas été admises par l'ensemble des auteurs.

Initialement utilisé dans des revêtements NiAl-Pt, le platine était sensé constituer une barrière de diffusion destinée à limiter la diffusion de l'aluminium depuis le revêtement vers le substrat. En réalité, le platine a révélé un effet sur l'interdiffusion des éléments d'alliage entre le substrat et le revêtement. Tawancy ^[43] a montré qu'en présence de platine, la zone externe du revêtement est dépourvue de précipités α -Cr connus pour avoir un effet négatif sur la tenue à l'oxydation ^[34]. Les éléments lourds tels que Mo, W et Ta, habituellement présents en solution solide ou sous forme de précipités dans les revêtements d'aluminiures classiques ^[43,44], seraient également exclus des phases (Ni,Pt)Al et PtAl_2 constituant la partie externe des revêtements NiAl-Pt.

Schaeffer ^[44] a proposé un mécanisme de formation des revêtements expliquant l'absence d'éléments lourds dans les revêtements d'aluminiures de platine : selon lui la croissance du revêtement se ferait par diffusion de l'aluminium à travers la couche de platine et en direction

du substrat ; inversement, les éléments d'alliages diffuseraient vers la couche de platine. Or, comme la diffusion de l'aluminium dans le platine est beaucoup plus rapide que celle des éléments d'alliage, la couche de platine permettrait la formation d'un revêtement dépourvu d'éléments lourds.

En conditions oxydantes à haute température, l'absence de ces éléments permettrait ainsi la formation d'une couche d'alumine particulièrement pure et expliquerait le bon comportement des couches d'alumine formées sur les revêtements dopés en platine.

Il semblerait enfin que le mode de croissance de l'alumine dans les premiers stades de l'oxydation soit influencée par la présence de platine ^[26]: la croissance sur Ni₃₀Pt₂₀Al₅₀ se ferait préférentiellement à l'interface oxyde/atmosphère tandis que sur NiAl, elle se produirait à la fois par diffusion de O₂ vers le métal et par diffusion de l'aluminium vers la surface de l'oxyde. Le platine empêcherait donc, au moins lors des premiers stades de l'oxydation, la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde vers le métal.

Aucun modèle actuel ne permet cependant d'expliquer convenablement l'influence positive du platine. Les premiers travaux ont montré que dans des échantillons massifs NiAl-Pt, l'adhérence ainsi que la capacité à se reformer de la couche d'alumine étaient améliorées. L'influence du platine sur les mécanismes d'interdiffusion entre le substrat et le revêtement pourraient également être à l'origine du comportement de la couche d'alumine. Les travaux de Lamesle ^[45-48] ont par exemple montré que la présence de palladium, autre métal de la famille des platinoïdes, peut avoir pour effet d'augmenter la vitesse de diffusion de l'aluminium dans le revêtement. Ceci aurait pour conséquence de stabiliser l'alumine α et de diminuer la durée des étapes transitoires pendant lesquelles les alumines métastables se forment. Les revêtements modifiés par le palladium ont de plus montré un comportement à l'oxydation sèche supérieur à celui des revêtements d'aluminiums classiques et comparable à celui des aluminiums modifiés par le platine.

Enfin, d'autres paramètres tels que l'influence des concentrations en aluminium et en platine n'ont été que brièvement abordées ^[49] et devront faire l'objet d'études plus approfondies.

III.A.2.c. Mécanismes de formation de pores

La formation de pores à l'interface métal/oxyde peut induire une perte d'adhérence de la couche d'oxyde et, par conséquent, conduire à la dégradation prématurée de l'alliage métallique. L'effet Kirkendall a le plus souvent été cité comme étant à l'origine de cette

porosité ^[50,51]. Dans le cas de revêtements de type NiAl, l'enrichissement de la surface du revêtement en Ni dû à l'oxydation sélective de l'aluminium induit un fort gradient de concentration en Ni entre le substrat et le revêtement. Le nickel possédant de plus un coefficient de diffusion plus élevé que celui de l'aluminium dans les alliages riches en Ni ^[50], le nickel diffuse plus vite vers le substrat que l'aluminium vers l'oxyde. Il en résulte la formation de lacunes qui se condensent à l'interface métal/oxyde pour former des cavités (Fig. III – 7).

Une injection de lacunes lors de la croissance de l'oxyde pourrait également être à l'origine de la porosité. Ce type de mécanisme se produisant pour les oxydes à croissance cationique, il est difficile de relier la formation des pores à la croissance de l'alumine puisque, comme le souligne Golightly ^[6], la croissance de l'alumine à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) est préférentiellement assurée par la diffusion des ions O^{2-} . Il est donc improbable que les pores soient issues d'une accumulation de lacunes hormis éventuellement lors des premiers instants de l'oxydation quand la couche d'alumine n'est pas totalement transformée en alumine α . Les observations de Oquab ^[52] iraient dans le sens de cette hypothèse puisque des analyses in-situ de la surface d'alliages β -(Ni,Pd)Al ont révélé que la nucléation de pores se produit lors des stades initiaux de l'oxydation, voire pendant la mise en température des échantillons. Quelques heures sont alors suffisantes pour provoquer la coalescence partielle de ces pores. De Wit ^[26] propose un mécanisme de formation de pores basé à la fois sur un effet Kirkendall et sur l'injection de lacunes dans le cas d'une couche d'oxyde croissant par diffusion cationique sur un alliage de type NiAl. Selon lui, les pores issus des injections de lacunes lors des stades initiaux de l'oxydation tendraient néanmoins à disparaître après un certain temps. Ceci serait dû à une transition du mode croissance de la couche d'alumine lorsque la diffusion des ions O^{2-} devient majoritaire par rapport à celle des ions Al^{3+} . La présence de cavités observées à long terme dans ce type d'alliage devraient par conséquent être expliquée par un effet Kirkendall.

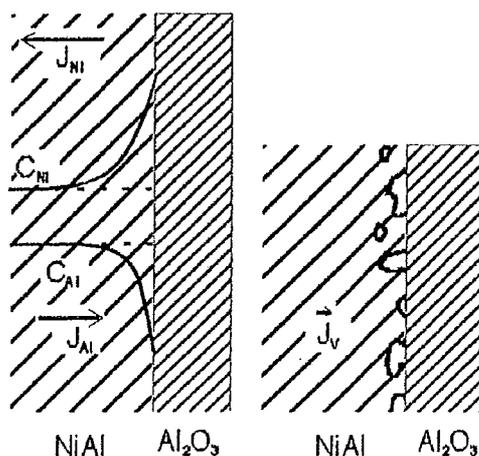


Fig. III - 7: Principe de l'effet Kirkendall : à proximité de l'interface métal/oxyde le nickel diffuse en direction du substrat tandis que le flux d'aluminium est dirigé vers l'oxyde. Il s'en suit la formation de lacunes se condensant à proximité de l'interface ^[60].

Enfin, la présence de très faibles concentrations de soufre peut aggraver l'effet négatif des cavités sur l'adhérence de la couche d'alumine. Celui-ci ségrège préférentiellement à la surface des cavités, les stabilise en diminuant leur énergie superficielle et conduit finalement à une accélération de leur croissance ^[61].

III.A.3. Mécanismes de relaxation des contraintes dans les couches d'alumine

La relaxation des contraintes dans les couches d'oxyde peut conduire à la déformation plastique du système métal/oxyde. Différents modes de déformation ou de dégradation de couches d'alumine sont relatés dans la littérature.

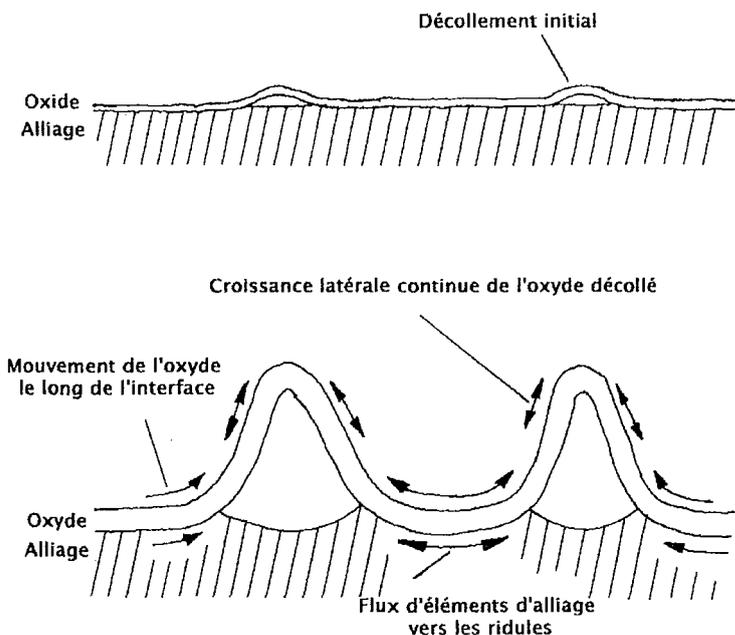
III.A.3.a. Structure « ridules » (« ridged » structure)

Ce type de contrainte de croissance (dit « intrinsèque ») a été observé pour la première fois par Golightly et al. ^[8] dans le cas d'une couche d'alumine formée sur un échantillon de type Ni-Cr-Al. Ce même auteur attribue la structure à une croissance latérale de la couche d'oxyde due à la formation d'un « nouvel » oxyde au sein de la couche initiale. Ceci serait en fait dû à un changement de régime de diffusion des espèces participant à la formation de la couche d'oxyde : alors que la croissance de l'alumine se fait à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) préférentiellement par diffusion anionique, la diffusion simultanée au sein de la couche

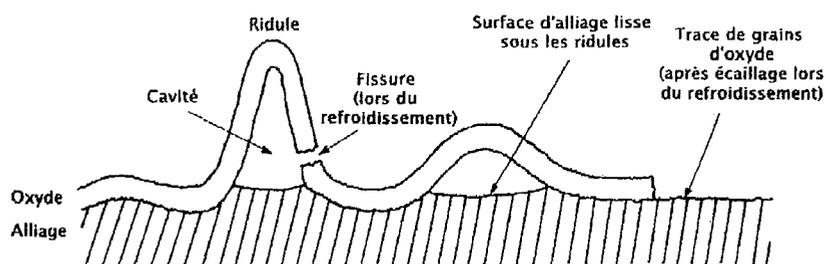
d'alumine d'ions O^{2-} vers le métal et d'ions Al^{3+} vers la surface externe de la couche permettrait la formation d'un nouvel oxyde [53]. Celui-ci se formerait préférentiellement aux joints de grains où l'approvisionnement en aluminium se fait plus facilement et principalement lors des premiers instants de l'oxydation. Comme l'indique la figure III – 8a, les contraintes de compression issues de la formation rapide d'oxyde aux joints de grains conduisent au décollement de la couche d'oxyde. La croissance des ridules est alors contrôlée par deux mécanismes :

- L'oxyde déjà existant continue à croître. L'approvisionnement en Al est assuré soit par voie gazeuse au travers des cavités, soit par diffusion le long de l'interface métal/oxyde,
- Le « nouvel » oxyde en contact à la fois avec le métal et l'oxyde décollé poursuit également sa croissance, engendre des contraintes de compression et conduit à la déformation plastique de la couche d'oxyde.

Comme l'indique la figure III - 8b, les ridules conduiraient finalement à la formation de cavités entraînant soit la fissuration, soit l'écaillage de la couche d'oxyde.



a)



b)

Fig. III - 8: Schéma illustrant le mécanisme de dégradation de la couche d'oxyde due à la formation de ridules, a) Formation et croissance des ridules, b) Fissuration et écaillage après déformation critique ^[8].

III.A.3.b. Phénomène de plissage (« rumpling »)

L'origine de ce phénomène a longtemps été attribué à la différence de coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement ^[54,57] ou encore à l'écaillage répété de la couche d'oxyde ^[55]. Manley ^[56] a même suggéré que le phénomène de plissage pouvait être dû à la fusion de phases à l'interface métal/oxyde mais uniquement à des températures suffisamment élevées (1200°C). Pour des températures inférieures, il attribue le phénomène de rumpling aux contraintes mécaniques issues du cyclage thermique puisque, en accord avec Deb ^[57], aucune déformation notable de la surface des échantillons n'a pu être révélée lors de tests d'oxydation isotherme.

Toutefois, une étude plus récente de Tolpygo ^[58] va à l'encontre de ces hypothèses. Cet auteur a en effet montré que le plissage d'un revêtement de type (Ni,Pt)Al débute bien avant que ne s'écaille la couche d'oxyde et que le temps d'oxydation à haute température entre deux refroidissements a une influence primordiale sur la quantité et l'amplitude des plis.

Une description plus précise tendrait à montrer que le phénomène de plissage serait dû au renforcement des zones planes de la surface du matériau et par conséquent, le volume du revêtement tendrait à diminuer lors de son oxydation. Le mécanisme proposé par Tolpygo repose sur la transformation du revêtement de composition β -NiAl en γ' -Ni₃Al issu à la fois de la diffusion d'Al vers le substrat et la surface de l'oxyde et de la diffusion de Ni du substrat vers le revêtement.

Le revêtement subirait donc au cours de son oxydation la réaction suivante :



entraînant une importante diminution de son épaisseur accommodée par l'affaissement de la surface initiale du métal.

A terme, la déformation de la surface du matériau entraîne le décollement de la couche d'oxyde. L'oxyde se décollerait au niveau du sommet des plis et conduirait soit à la formation de cavités favorisant l'écaillage de l'oxyde, soit à l'apparition de fissures favorisant l'oxydation interne du matériau ^[59].

III.A.3.c. Ecaillage et fissuration de la couche d'oxyde

Il peut arriver que la déformation plastique (plissage, formation de ridules) du système métal/oxyde ne soit plus suffisante à relaxer les contraintes. Dans ce cas, la relaxation peut se produire soit par la formation de fissures, soit par l'écaillage de la couche d'oxyde.

L'écaillage est certainement le mécanisme de dégradation le plus dévastateur puisqu'une partie de la surface du métal est mise à nue temporairement. Ceci entraîne l'oxydation répétée de nombreuses zones du matériau, l'appauvrissement rapide en éléments cicatrisants et finalement la dégradation catastrophique du matériau. Evans et al. ^[60] proposent deux mécanismes pouvant conduire à l'écaillage de la couche d'oxyde (dans le cas de contraintes de compression). Le premier concerne les systèmes métal/oxyde pour lesquels l'adhésion de la couche d'oxyde est forte. Dans ce cas, une contrainte de cisaillement est à l'origine de la dégradation de la couche d'oxyde. La déformation critique précédant l'écaillage est donnée par ^[61]:

$$\varepsilon_c^{\text{écaillage}} = \sqrt{\frac{2\gamma_0}{dE_{ox}(1-\nu)}} \quad (\text{équation III - 6})$$

où

E_{ox} est le module de Young de l'oxyde,

d l'épaisseur de la couche d'oxyde,

ν est le coefficient de Poisson,

γ_0 est l'énergie de surface de cohésion de l'interface métal/oxyde (dans le cas d'une interface parfaitement plane).

Le second mode d'écaillage s'applique aux systèmes pour lesquels le décollement entre le métal et l'oxyde précède l'écaillage (phénomène dit de « buckling »). Celui-ci se produit alors par fissuration secondaire de la zone décollée. Dans ce cas, la déformation critique précédant le décollement de la couche d'oxyde est donnée par :

$$\varepsilon_c^{\text{décollement}} = \frac{1,22}{1-\nu^2} \left(\frac{d}{R} \right)^2 \quad (\text{équation III – 7})$$

où

R est le rayon de la zone décollée.

La fissuration de la couche d'oxyde, voire du métal, constitue également un mécanisme de dégradation rapide puisqu'elle permet la pénétration d'éléments oxydants au sein du métal. Les fissures, lorsque la concentration en aluminium est encore en quantité suffisante dans l'alliage métallique, peuvent cicatriser facilement. Néanmoins, la fissuration répétée de la couche d'oxyde conduit à l'appauvrissement prématuré du réservoir d'aluminium. Peichl ^[62] a montré que dans le cas de revêtements de types NiCoCrAlY, la déformation progressive de la surface conduit toujours plus ou moins rapidement à la formation de fissures qui, associées à l'appauvrissement en Al, mènent à la dégradation catastrophique du revêtement.

III.B. Méthodes expérimentales

III.B.1. Les échantillons

Les revêtements d'aluminiures et d'aluminiures de platine ont été déposés sur des substrats en PWA 1484 et CMSX-4 fournis par MTU (Munich) et Fiat Avio (Turin), respectivement. Les compositions des alliages, mesurées à la microsonde de Castaing, sont données dans le tableau III – 1. Elles se différencient particulièrement par le fait que seul le CMSX-4 contient du titane.

Les échantillons étaient de diamètre 18 mm et d'épaisseur 5 mm. Comme l'indique la figure III – 9, des biseaux ont été usinés sur les bords des échantillons afin d'y réduire les contraintes mécaniques lors des tests d'oxydation,.

	Ni	Al	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Re	Hf
PWA 1484	59.2	5.3	5.1	9.9	/	7.3	6.5	1.9	4.7	0.1
CMSX-4	60.4	5.6	6.5	9.5	1.1	5.2	6.5	0.6	4.5	0.1

Tab. III - 1: Compositions chimiques (% massique) des alliages PWA 1484 et CMSX-4 mesurées à la microsonde de Castaing (diamètre de faisceau électronique de 10 μm).

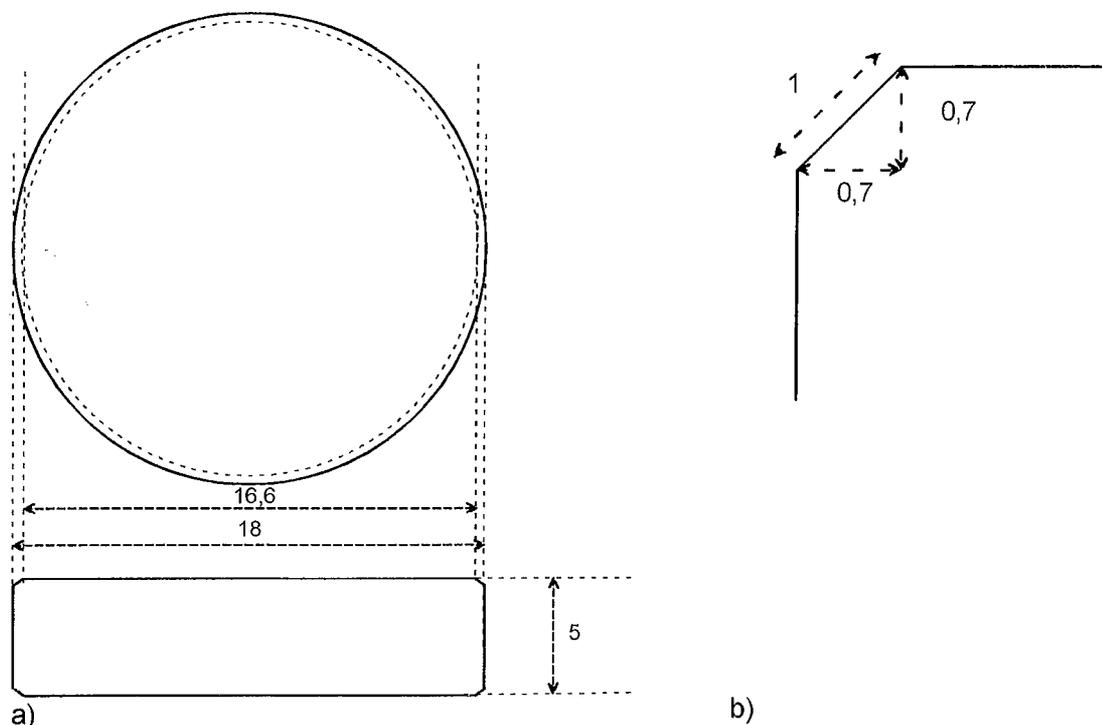


Fig. III – 9 : Dimensions a) des échantillons utilisés pour les tests d'oxydation cyclique et b) des biseaux usinés sur les bords.

III.B.2. Les tests d'oxydation cyclique

III.B.2.a. Le four d'oxydation cyclique

Les tests d'oxydation ont été réalisés grâce à un four tubulaire horizontal se déplaçant sur des rails tandis que les éprouvettes étaient placées sur un porte-échantillon fixe en mullite. Le four passait de la position 1 à la position 2 en 2 min (voir Fig. III – 10). Un thermocouple de type S a été utilisé afin de calibrer régulièrement la température du four de telle sorte que celle-ci reste dans l'intervalle $1150 \pm 8^\circ\text{C}$.

Les échantillons ont été placés dans des creusets individuels en alumine. Comme l'indique la figure III – 11, cinq échantillons étaient introduits à la fois dans le four.

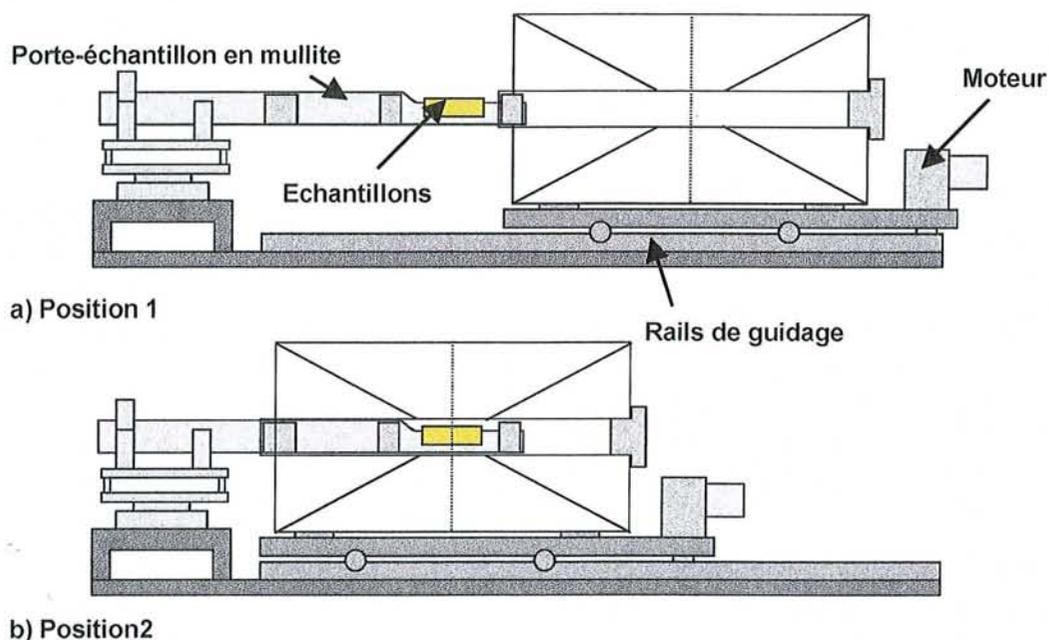


Fig. III – 10: Schéma du four d'oxydation cyclique en positions a) de refroidissement (position 1) et b) de chauffe (position 2).

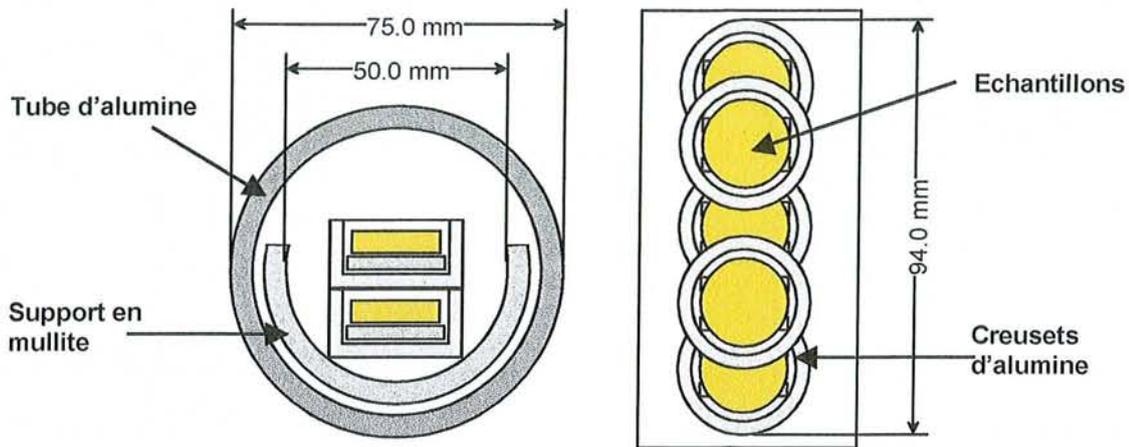


Fig. III – 11: Positionnement des échantillons dans le four.

La tableau III – 2 indique la nature des revêtements déposés par MTU et Fiat Avio. L'analyse des échantillons après synthèse sera détaillée dans la partie III.C.

Revêtement	Type de revêtement	Substrat	Fournisseur
Al 1	NiAl	PWA 1484	MTU
Al 2	NiAl	CMSX-4	FiatAvio
PtAl 1	(Ni,Pt)Al + PtAl ₂	PWA 1484	MTU
PtAl 2	(Ni,Pt)Al	PWA 1484	MTU
PtAl 3	(Ni,Pt)Al	PWA 1484	MTU
PtAl 4	(Ni,Pt)Al	PWA 1484	MTU

Tab. III - 2: Type, substrat et fournisseur des échantillons testés.

III.B.2.b. Les paramètres de test

Les tests d'oxydation cyclique ont été réalisés à 1150°C sous air laboratoire. Les cycles consistaient en (voir Fig. III – 12):

- 60 min de palier à 1150°C
- 44 min de refroidissement permettant d'atteindre une température de l'ordre de 80°C
- et 16 min de chauffe au terme desquelles la température atteinte était 97% de la température de palier.

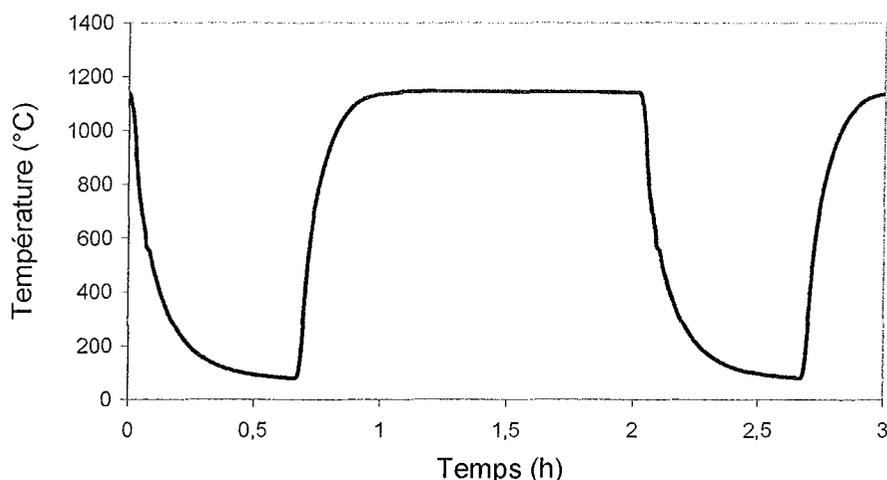


Fig. III - 12 : Profil de température suivi par les échantillons lors des tests d'oxydation cyclique à 1150°C. Le profil a été mesuré à l'aide d'un thermocouple de type S (Pt-10Rh) situé à 2 mm des échantillons.

III.B.2.c. Les courbes thermogravimétriques

Les prises de masse des échantillons ont été régulièrement mesurées en cours de test. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une balance Sartorius donnant une précision de 0,01 mg. Trois mesures consécutives ont été effectuées afin d'obtenir une valeur dite « statistique » des prises de masse.

III.B.3. Techniques d'analyse des échantillons

III.B.3.a. Les échantillons massifs

Les surfaces des échantillons ont été régulièrement observées en cours de test à l'aide d'une loupe binoculaire Leica et d'un microscope électronique à balayage Philips (Philips XL40, équipé d'un détecteur EDS Kevex).

Après test, les échantillons ont été enrobés, découpés à la meule bakélite puis observés en microscopies optique Leica DM-RME et électronique puis analysés à la microsonde électronique de Castaing (CAMECA SX50 équipée de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde). Les analyses ont été effectuées sous une tension de 15 kV, un courant de 10 nA et un diamètre de spot variant entre 1 μ m et 3 μ m suivant la nature des phases analysées. Les mesures sont corrigées après analyse par le programme P.A.P. ^[63].

Afin de préserver intacte la couche d'oxyde formée lors des tests d'oxydation, un dépôt électrolytique de nickel a été effectué avant enrobage. Un film d'or, déposé au préalable par PVD sur le substrat, a permis d'assurer une bonne adhérence entre le nickel et l'échantillon.

III.B.3.b. Les échantillons pulvérulents

Les particules d'oxydes issues de l'écaillage des échantillons ont été analysées par diffraction des rayons X (diffractomètre sur poudre Siemens). Les balayages angulaires ont été effectués avec un pas de $0,01^\circ$, un temps d'acquisition de 1 s sur chaque position, dans le domaine angulaire $10 - 85^\circ$.

Les logiciels Dicvol91^[64], U-fit^[65] et Lazy^[66] ont été utilisés afin de dépouiller les clichés de diffraction et de déterminer les paramètres de maille ainsi que la structure des différents composés.

Afin de déterminer les fractions volumiques des différentes phases présentes dans les poudres d'oxydes issues de l'écaillage des échantillons massifs, les rapports des pics les plus intenses des clichés caractéristiques ont été calculés.

III.C. Résultats

III.C.1. Caractérisation des revêtements après synthèse

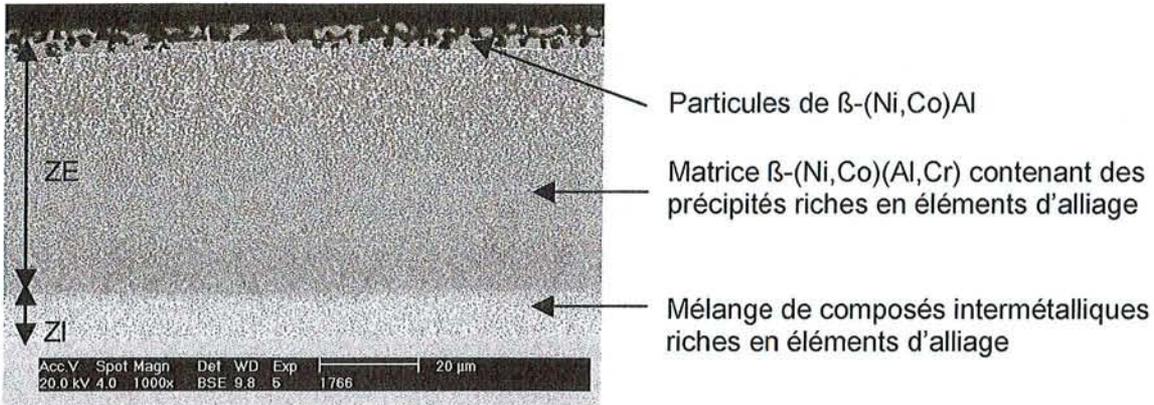
III.C.1.a. Revêtements d'aluminiures de nickel

Les sections métallographiques des revêtements d'aluminiures Al 1 et Al 2 sont représentées figure III – 13. Les analyses ont montré que les deux revêtements se composent de deux zones distinctes :

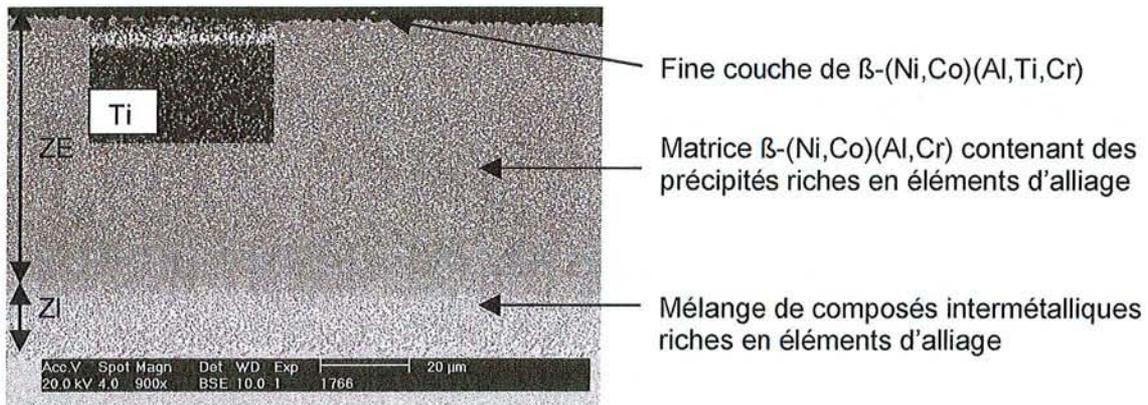
- Une zone externe (ZE) constituée d'une matrice de β -NiAl contenant de nombreux précipités riches en éléments d'alliage. De part leur forte densité et leur très faible taille, il n'a pas été possible de les analyser séparément de la matrice. Les profils de concentration ont donc été déterminés par l'analyse EDS de fenêtres de taille $5 \times 70 \mu\text{m}^2$ afin d'estimer une composition moyenne du revêtement. Il ressort des analyses que les compositions chimiques des deux revêtements sont très voisines (voir Fig. III - 14). Certains points permettent néanmoins de différencier les deux types de revêtements :
 - Le réservoir d'aluminium présent dans Al 1 est légèrement inférieur à celui de Al 2 (Fig. III - 14 a)
 - Seul Al 2 contient du titane (puisque les substrats en PWA 1484 en sont dépourvus). Comme l'indique la figure III – 13 b, les cartographies d'émission X du revêtement Al 2 ont mis en évidence à sa surface une fine zone superficielle particulièrement riche en titane. Celle-ci correspond à une couche (2-3 μm) monophasée de composition (Ni,Co)(Cr,Ti,Al). Des analyses ponctuelles réalisées par EDS ont permis d'y évaluer la concentration en titane à 8,5 at. %.
 - Les revêtements de type Al1 présentent à leur surface des particules peu adhérentes et de composition β -(Ni,Co)Al avec des concentrations en Al et en Co allant jusque 55 et 6 at.% respectivement.
- La partie interne ou zone d'interdiffusion (ZI) est exclusivement constituée de précipités riches en éléments d'alliage (Cr, Co, Ta, W, Re et Mo). Les écarts de concentration entre les deux types de revêtements sont faibles et atteignent au maximum 2 at.% dans le cas du chrome et du tantale. Les compositions chimiques exactes des précipités n'ont pu être déterminées. Toutefois, les différentes phases peuvent être associées aux composés couramment cités par la littérature ^[68,70] :

phases α (Cr, Mo) et TCP « topologically closed packed » (rhombohedriques μ , tetragonales σ).

Les épaisseurs moyennes des revêtements Al1 et Al2 sont respectivement de l'ordre de 68 et 79 μm .

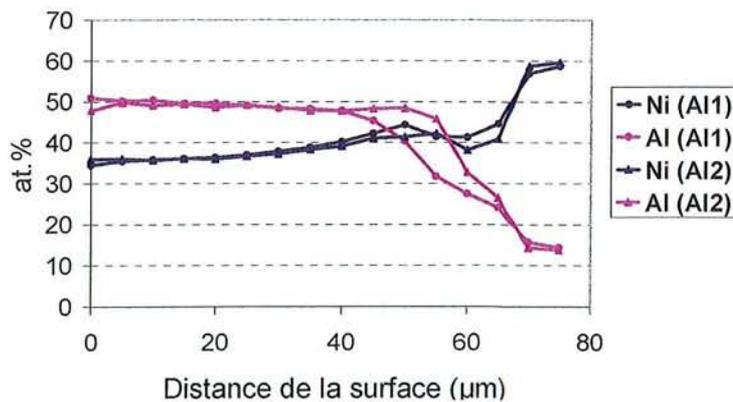


a)



b)

Fig. III - 13: Micrographies des revêtements a) Al 1 et b) Al 2.



a)

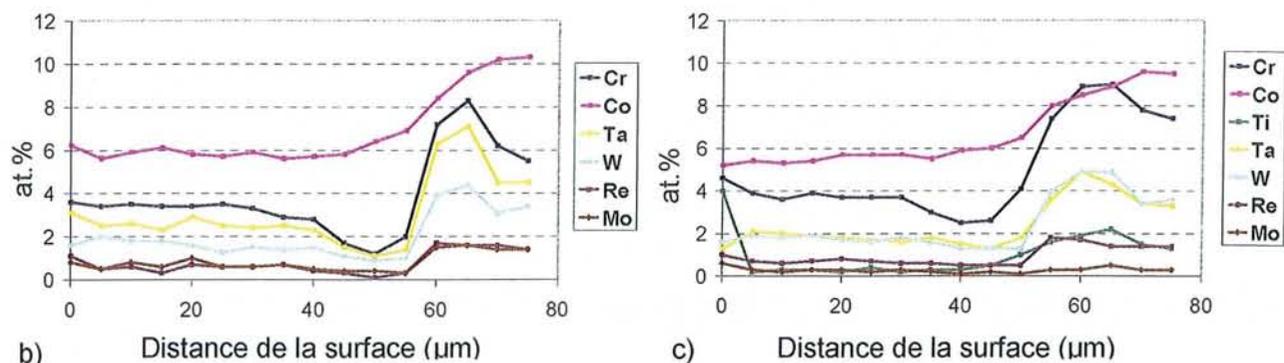


Fig. III - 14: Profils de concentration a) de l'aluminium et du nickel dans les revêtements Al 1 et Al 2 et b), c) des éléments secondaires dans les revêtements Al 1 et Al 2 respectivement.

III.C.1.b. Revêtements d'aluminium de platine

La figure III - 15 présente les micrographies des sections métallographiques des échantillons PtAl1, PtAl2, PtAl3 et PtAl4.

Composition chimique

PtAl1 est composé de trois zones :

- Une zone externe (ZE) biphasée composée des phases (Ni,Pt)Al et PtAl₂ dissolvant toutes deux du Cr et du Co (voir Tab. III - 3),
- Une zone intermédiaire (ZM) constituée d'une matrice de β-NiAl dans laquelle baignent des précipités riches en Ta et en Cr. Les profils de diffusion (Fig. III - 16 b) ainsi que les cartographies d'émission X du platine montrent également que la concentration en platine baisse brusquement à l'interface ZE / ZM,
- Une zone d'interdiffusion (ZI) composée d'une matrice de β-NiAl contenant des précipités particulièrement riches en Cr, Ti, Ta, W et Re.

	Ni	Al	Pt	Cr	Co
β-(Ni,Pt)Al	38,0	51,0	6,1	4,4	0,5
PtAl ₂	16,2	54,4	22,6	1,8	5,0

Tab III - 3: Composition chimique (at.%) des phases β-(Ni,Pt)Al et PtAl₂ présentes dans les zones externes du revêtement d'aluminium de platine PtAl 1 (valeurs moyennes mesurées sur l'ensemble de la zone externe).

Les revêtements PtAl 2, PtAl 3 et PtAl 4 se composent de deux zones :

- Une zone externe (ZE) constituée de β -(Ni,Pt)Al. Celle-ci est monophasée dans le cas de PtAl 2 et PtAl 3 mais présente de nombreuses particules riches en éléments d'alliage dans le cas de PtAl 4. On peut distinguer deux types de précipités : certains riches en tungstène et en chrome et d'autres contenant surtout de fortes concentrations en tantale.
- Une zone d'interdiffusion (ZI), semblable à celle observée dans le cas du revêtement biphasé PtAl 1.

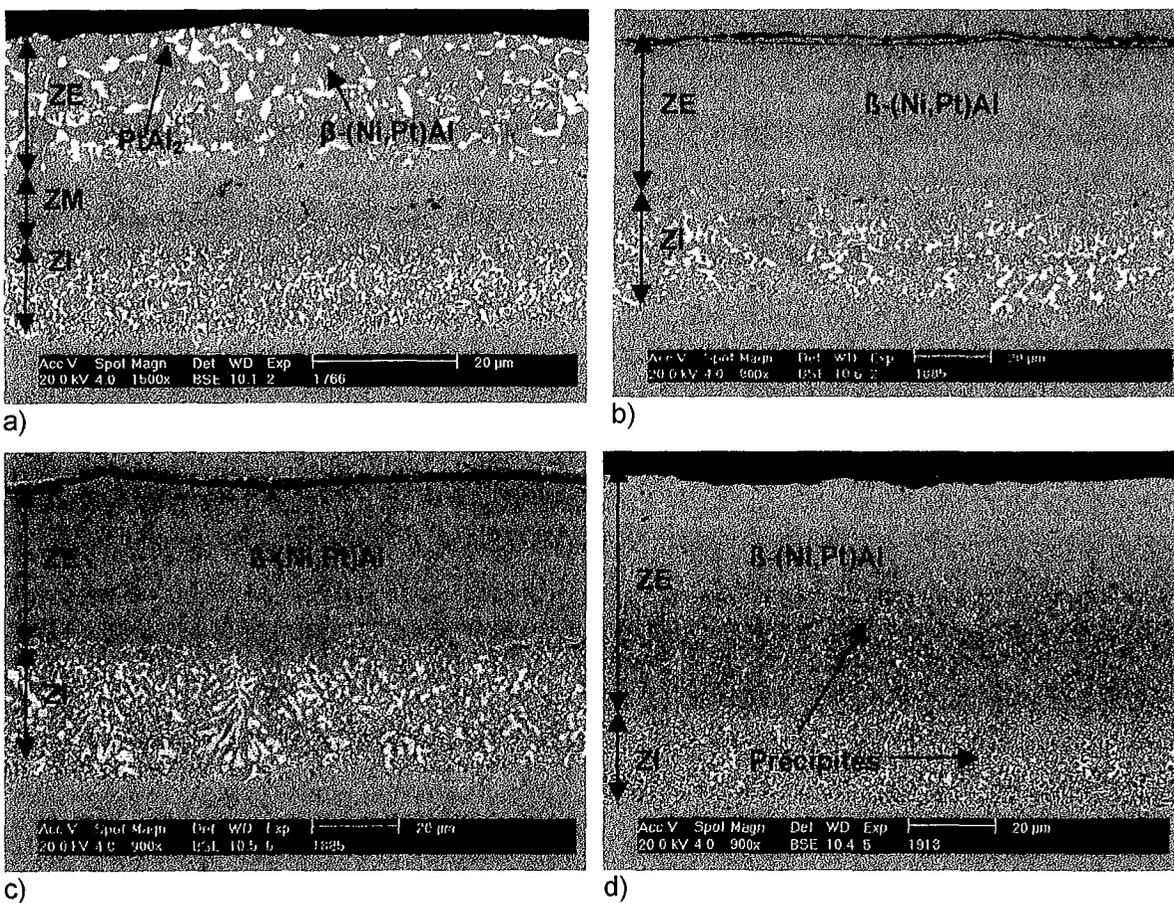


Fig. III - 15: Micrographies des revêtements a) PtAl 1, b) PtAl 2, c) PtAl 3 et d) PtAl 4.

Les profils de concentration présentés figure III - 16 indiquent des différences particulièrement remarquables concernant les teneurs en aluminium et en platine :

- Les profils de concentration en aluminium dans les zones externes des revêtements se présentent tous sous la forme d'un plateau. Néanmoins, la hauteur de plateau varie considérablement en fonction du revêtement. Ainsi, le revêtement biphasé PtAl 1 révèle des concentrations de l'ordre de 55 at.% à la

surface du matériau tandis que les teneurs de PtAl 2 et PtAl 3 n'excèdent pas 40 at.%.

- Les concentrations en platine présentent deux types de profils. Le premier (cas de PtAl 1 et 4) indique une forte concentration en platine à la surface du revêtement suivi d'un fort gradient de concentration menant « rapidement » à une valeur proche de 0. Le second (cas de PtAl 2 et 3) se présente sous la forme d'un plateau dont la hauteur est inférieure aux concentrations indiquées par PtAl 1 et 4 mais dont la longueur est plus importante.

Il ressort qu'il est difficile d'estimer les réservoirs en aluminium et en platine dans les revêtements puisque les gradients de concentration, hauteurs de plateau ou encore épaisseurs de revêtements peuvent être très différentes. Afin de caractériser plus finement les concentrations réelles en aluminium et en platine dans les revêtements, les courbes de concentrations ont été intégrées (intégration par la méthode des rectangles). Les tableaux III - 4 et III - 5 indiquent pour l'aluminium et le platine respectivement, la valeur de l'intégrale considérée comme représentative de l'importance du réservoir ainsi que la concentration moyenne dans le revêtement (donnée par le rapport de l'intégrale sur l'épaisseur du revêtement). Enfin, les tableaux donnent encore les concentrations en Al et en Pt mesurées 5 μm de la surface des revêtements. Celles-ci peuvent également avoir un effet sur la tenue à l'oxydation, notamment lors de la formation de la couche d'oxyde initiale.

Si l'on compare les valeurs obtenues, on peut s'apercevoir que PtAl 4 possède de loin le plus important réservoir en aluminium. Malgré une relative importante concentration d'Al en surface, PtAl 1 possède des réservoirs élémentaires du même ordre de grandeur que ceux de PtAl 2 et 3.

Concernant le platine, PtAl 1 présente le plus important réservoir ainsi que la plus forte concentration au voisinage de la surface (10,1 at.%). PtAl 2 révèle un important réservoir de platine bien que la concentration en surface ne soit pas très élevée (4,2 at.%). Il est également intéressant de remarquer que PtAl 4, dont la concentration superficielle est relativement importante (7,2 at.%) ne possède qu'un faible réservoir de platine. Enfin, PtAl 3 est le revêtement présentant à la fois la plus faible teneur en aluminium et en platine.

Comme l'indiquent les profils de diffusion, la distribution des éléments reste très identique dans l'ensemble des revêtements. Notons cependant que les profils confirment la présence de particules riches en Cr, W, Ta et Re dans la zone externe de PtAl 4.

Les épaisseurs des revêtements PtAl 1, 2, 3 et 4 sont respectivement de l'ordre de 60, 80, 76 et 80 μm .

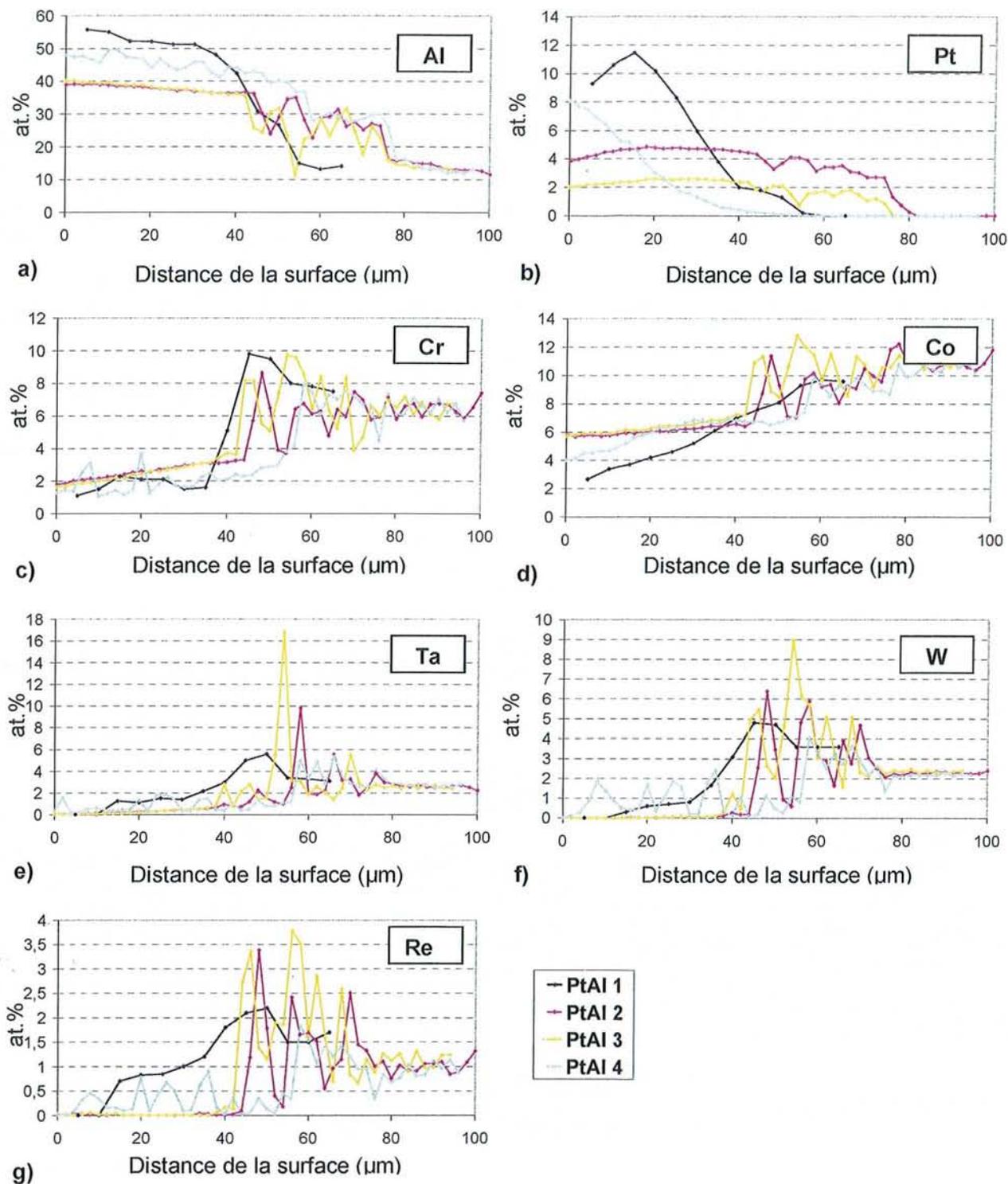


Fig. III - 16: Profils de concentrations a) de l'aluminium, b) du platine, c) du chrome, d) du cobalt, e) du tantale, f) du tungstène et g) du rhénium dans les revêtements d'aluminiures de platine.

	% Al (at.%)	Concentration 5 μm sous la surface (at.%)	Réservoir d'Aluminium (at%. μm)
PtAl 1	39,9	55,3	2314,2
PtAl 2	30,1	39,0	2408,0
PtAl 3	27,6	39,6	2097,6
PtAl 4	39,3	47,2	3144,0

Tab. III - 4: Concentration moyenne, concentration 5 μm sous la surface et réservoir d'aluminium pour les revêtements d'aluminium de platine.

	% Pt (at.%)	Concentration 5 μm sous la surface (at.%)	Réservoir de platine (at%. μm)
PtAl 1	5,2	10,1	301,6
PtAl 2	3,6	4,2	288,0
PtAl 3	1,8	2,2	136,8
PtAl 4	1,9	7,2	152,0

Tab. III - 5: Concentration moyenne, concentration 5 μm sous la surface et réservoir de platine pour les revêtements d'aluminium de platine.

III.C.2. Tests d'oxydation cyclique à 1150°C

III.C.2.a. Revêtements d'aluminium de nickel

III.C.2.a.i. Courbes thermogravimétriques

Les courbes thermogravimétriques (Fig III - 17) ont montré que les deux types de revêtements Al 1 et Al 2 se comportent sensiblement de la même façon en oxydation cyclique. En effet, tous deux ont révélé dans un premier temps une légère prise de masse avant que l'écaillage des couches d'oxyde, débutant après 40 et 10 cycles pour Al 1 et Al 2 respectivement, n'entraîne d'importantes pertes de masse. Celles-ci suivent une cinétique quasi-constante jusqu'à environ 1800 cycles puis subissent une accélération, comme l'indique l'inflexion visible sur les courbes thermogravimétriques.

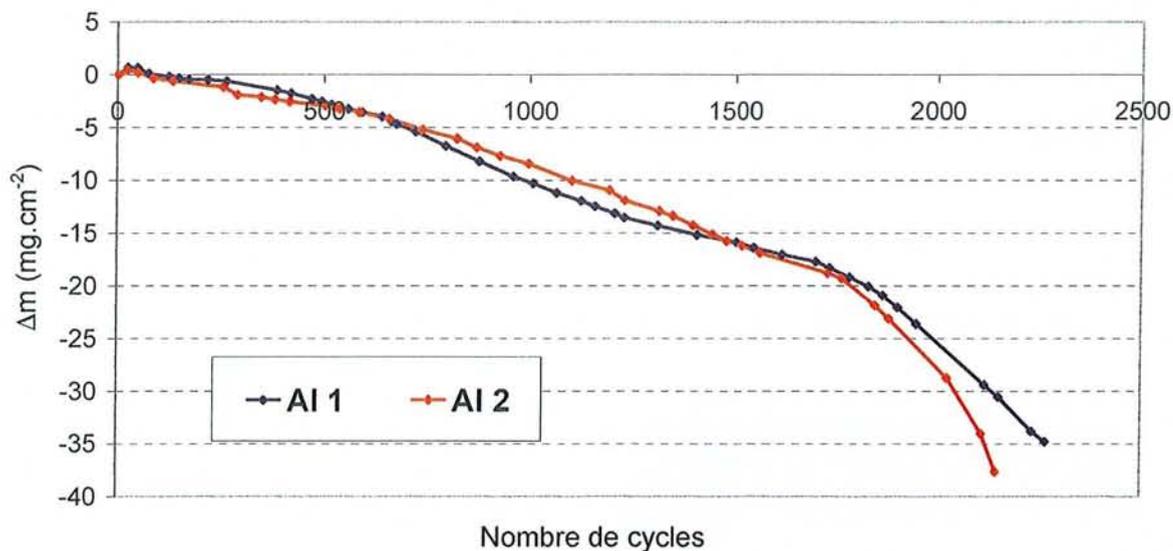


Fig. III - 17: Courbes thermogravimétriques issues de l'oxydation cyclique des échantillons Al 1 et Al 2.

III.C.2.a.ii. Nature des couches d'oxydes formées

Bien que les courbes thermogravimétriques des deux aluminiums soient très proches, l'inspection optique des deux types d'échantillons a révélé des différences notables quant à la nature des couches d'oxydes formées. Comme l'indique la figure III - 18, le revêtement Al 1 a montré pendant l'ensemble du test la présence d'une couche d'oxyde bleue caractéristique du composé spinelle NiAl_2O_4 . Le revêtement Al 2, au contraire, a révélé la formation de différents types d'oxydes en fonction du nombre de cycles (voir Fig. III - 19): les premiers cycles ont conduit à la formation d'une couche d'oxyde jaune évoluant progressivement en une couche d'oxyde verte (mélange d'oxydes jaunes et bleus entre 150 et 800 cycles) avant d'apparaître bleue après environ 1000 cycles.

Après de plus longues durées d'oxydation (environ 2000 cycles), les revêtements Al 1 et Al 2 ont tous deux révélé la formation d'oxydes brunâtres très peu adhérents et apparaissant préférentiellement au centre des échantillons (Fig. III - 18 c).

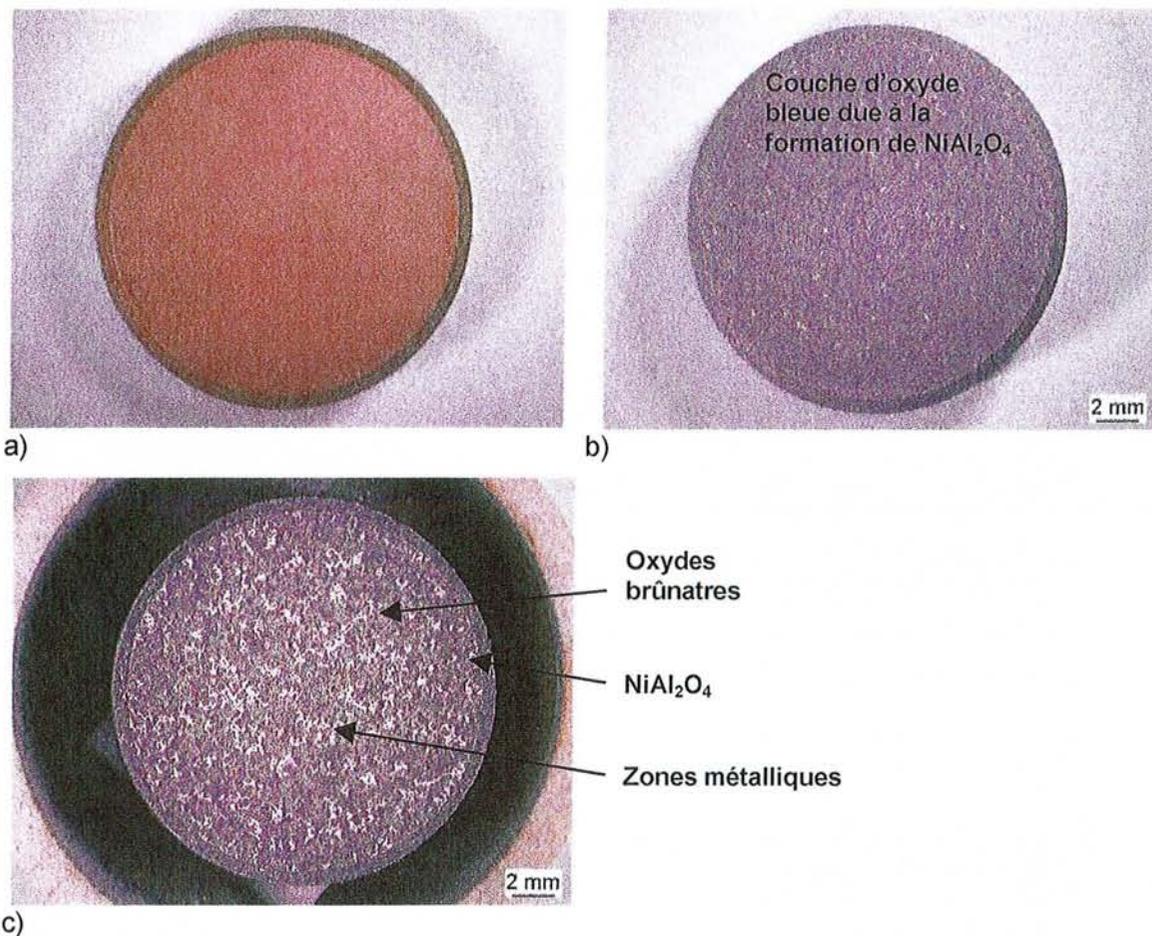
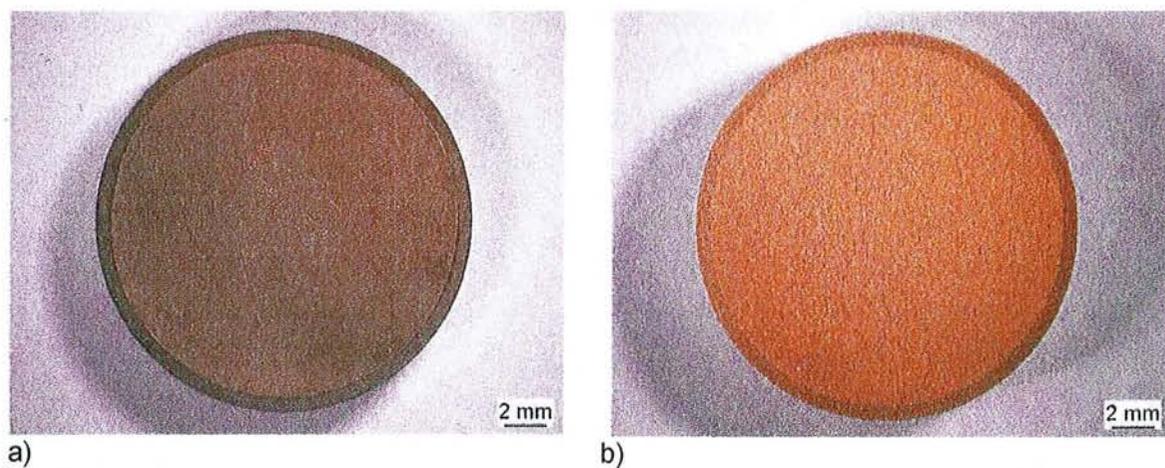


Fig. III - 18: Etat de surface macroscopique de l'échantillon de type Al 1 après a) aluminisation, b) 44 et c) 2100 cycles.



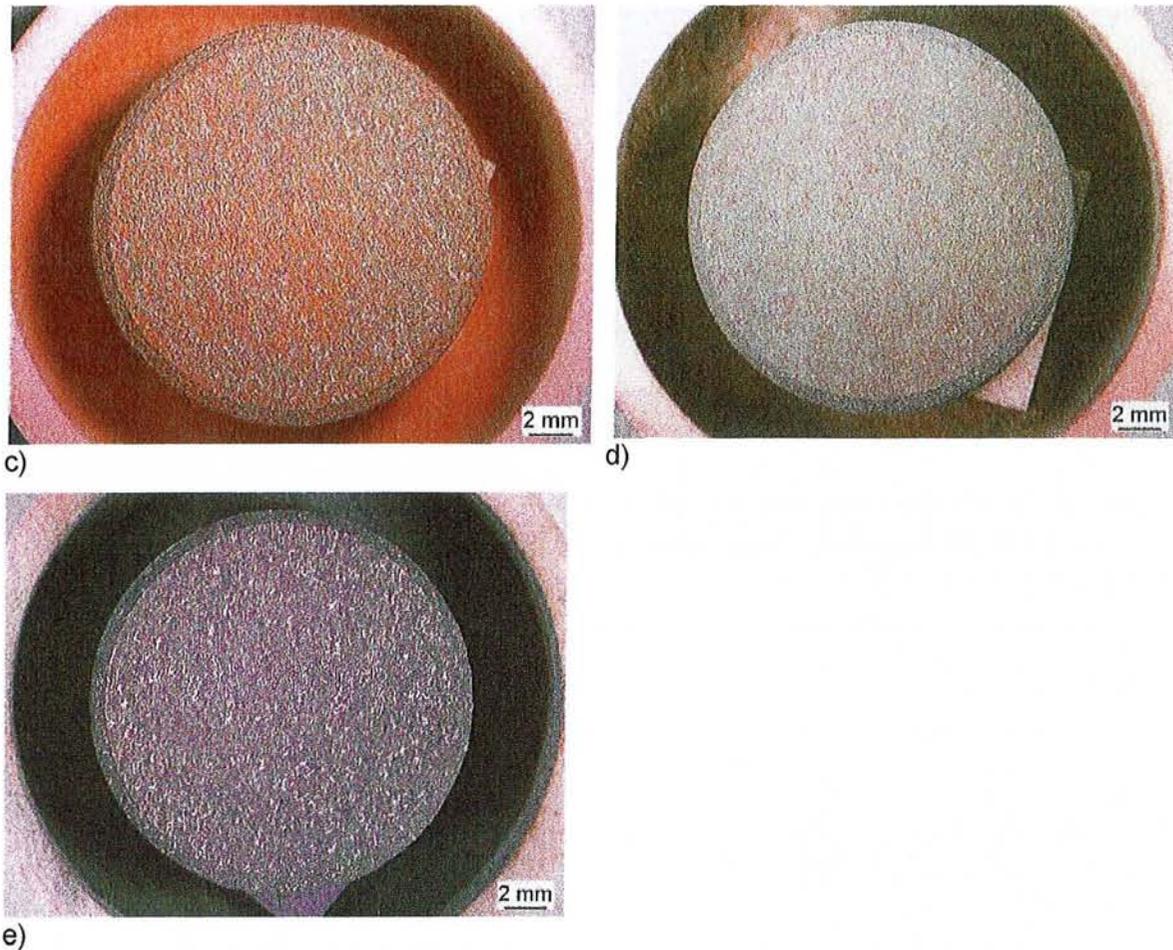


Fig. III - 19: Etat de surface macroscopique de l'échantillon de type Al 2 après a) aluminisation, b) 22, c) 150, d) 500 et e) 1900 cycles.

Les analyses par diffraction des rayons X des particules issues de l'écaillage des couches d'oxydes ont permis d'identifier les différents produits présents.

➤ De 0 à 520 cycles

Comme l'indique la figure III - 20, les écailles d'oxydes sont constituées après 520 cycles :

- d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, du spinelle NiAl_2O_4 et de l'oxyde de tantale TaO_2 pour Al 1,
- d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, du spinelle NiAl_2O_4 et de l'oxyde TaTiO_4 pour Al 2.

Les oxydes formés lors de l'oxydation des échantillons se différencient donc uniquement par le fait que Al 1 forme TaO_2 tandis que Al 2 forme l'oxyde TaTiO_4 . La détection de ce dernier lors des premiers cycles d'oxydation s'explique par l'importante concentration initiale en titane (jusque 8,5 at.%) à la surface des d'échantillons. Par la suite, la consommation progressive du titane au cours du test conduit à la formation majoritaire du spinelle NiAl_2O_4 .

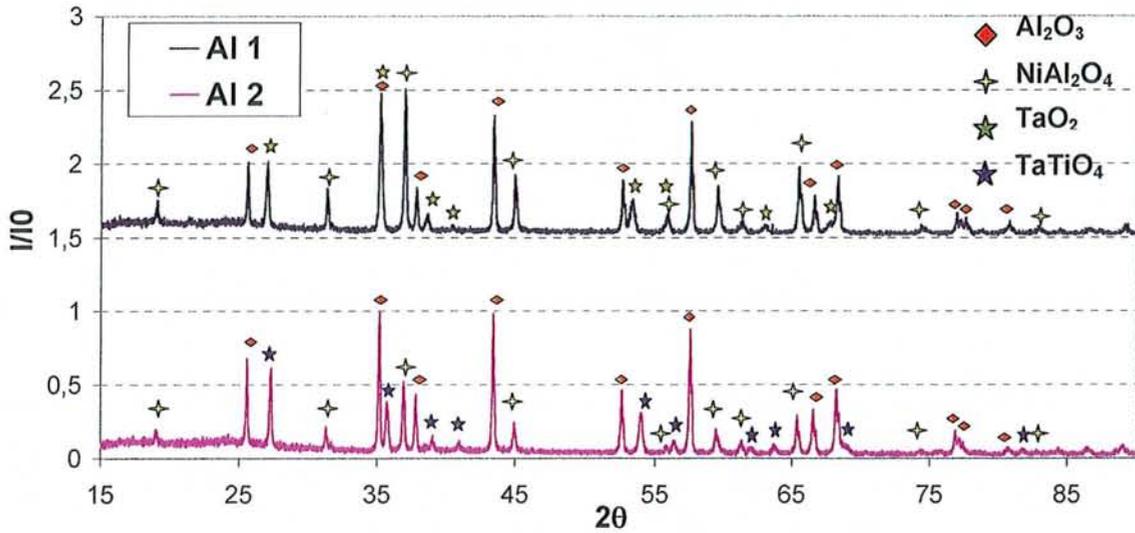


Fig. III - 20: Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les écailles d'oxydes issues des échantillons a) Al 1 et b) Al 2 après 520 cycles.

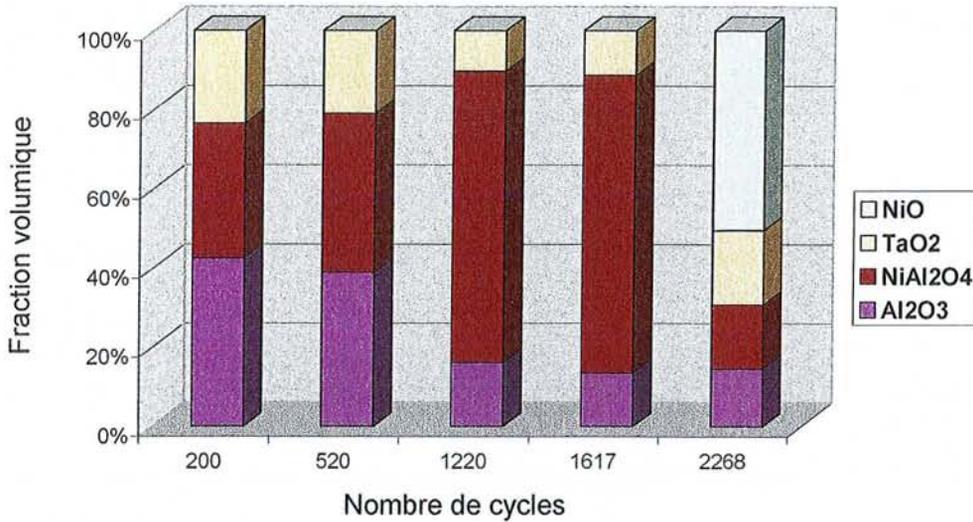
L'analyse EDS des écailles d'oxydes a montré que les composés NiAl₂O₄, TaO₂ et TaTiO₄ contenaient également des concentrations relativement importantes en chrome et en cobalt. Les particules de NiAl₂O₄ ont notamment révélé jusque 4,0 et 4,5 at.% de Cr et de Co, respectivement.

➤ De 520 à 2260 cycles

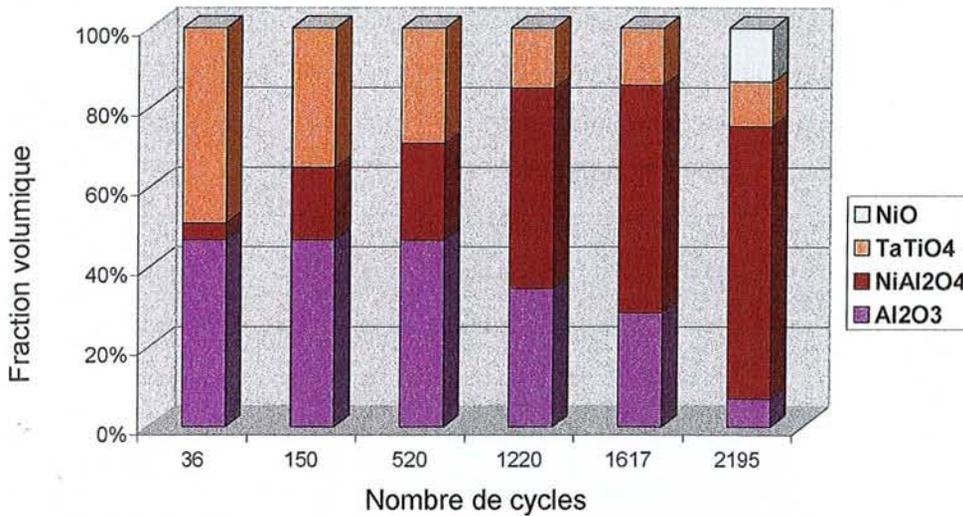
L'analyse par diffraction des rayons X des écailles d'oxydes a permis de mettre en évidence la présence à partir d'environ 2000 cycles de l'oxyde de nickel NiO (solubilisant Cr et Co). La formation de ce dernier peut être associée à l'apparition à la surface des échantillons d'oxydes brunâtres puisque ces derniers apparaissent après sensiblement le même nombre de cycles.

La figure III - 21 indique la variation de la fraction volumique des différents composés présents dans les produits d'oxydation en fonction du nombre de cycles. Il ressort que jusqu'à environ 2000 cycles, la proportion de NiAl₂O₄ augmente nettement au détriment de celles d'alumine et de TaO₂/TaTiO₄. Après 2000 cycles, les échantillons révèlent la formation massive de NiO. Ce dernier atteint plus de 50% de fraction volumique après 2260 cycles d'oxydation dans le cas de Al 1. L'augmentation spectaculaire de la quantité de NiO dans les produits d'oxydation peut être expliquée d'une part, par sa croissance rapide ^[69] une fois que

la concentration d'Al n'est plus suffisante pour assurer la formation d'alumine ou de NiAl_2O_4 et d'autre part, par sa très faible adhérence au substrat.



a)



b)

Fig. III - 21: Variation de la fraction volumique des produits d'oxydation prélevés des creusets contenant a) Al 1 et b) Al 2.

III.C.2.a.iii. Observations microscopiques

➤ Entre 100 et 200 cycles

Conformément aux mesures de diffraction des rayons X des écailles d'oxydes, les sections métallographiques ont montré que la couche d'oxyde formée à la surface du revêtement Al 2 après 104 cycles se compose d'un mélange d'alumine, de spinelles NiAl_2O_4 ainsi que de

fines particules d'oxydes riches en tantale et en titane ($TaTiO_4$) préférentiellement en inclusion dans $NiAl_2O_4$ (Fig. III – 22).

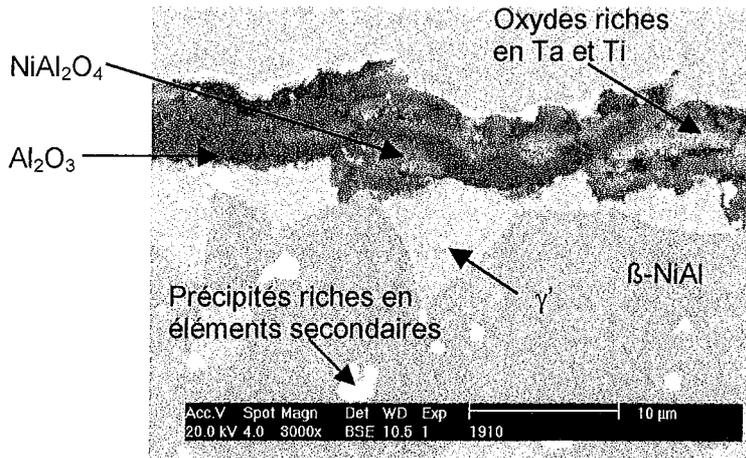


Fig. III - 22: Couche d'oxyde formée sur le revêtement Al 2 après 104 cycles.

Après 190 cycles, les revêtements Al 1 et 2 présentent (Fig. III – 23) une zone externe constituée d'une matrice de β -NiAl dans laquelle baignent des grains de phase γ' ainsi que de fins précipités riches en éléments secondaires. Deux fines couches de phase γ' , témoins de la diffusion de Al vers la surface ainsi que vers le substrat, sont en contact avec la couche d'oxyde ainsi qu'avec la zone d'interdiffusion.

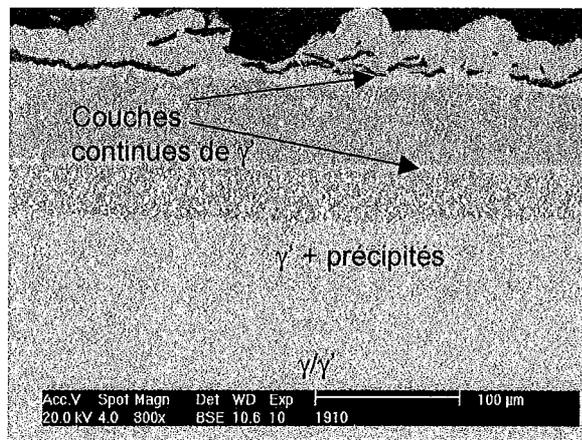


Fig. III - 23: Microstructure du revêtement Al 2 après 190 cycles.

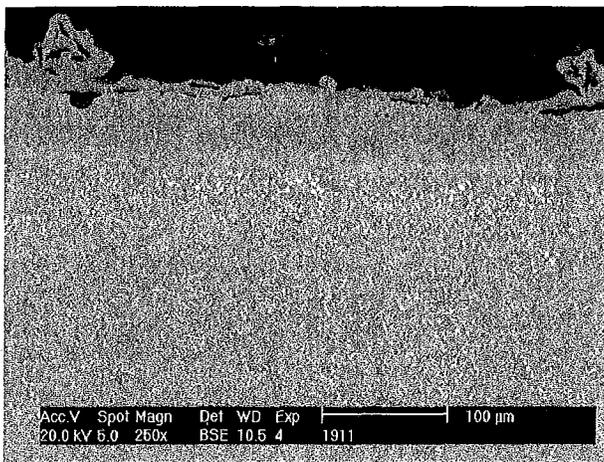
➤ Après 300 cycles

Les échantillons montrent la présence de deux types de zones à la surface des échantillons :

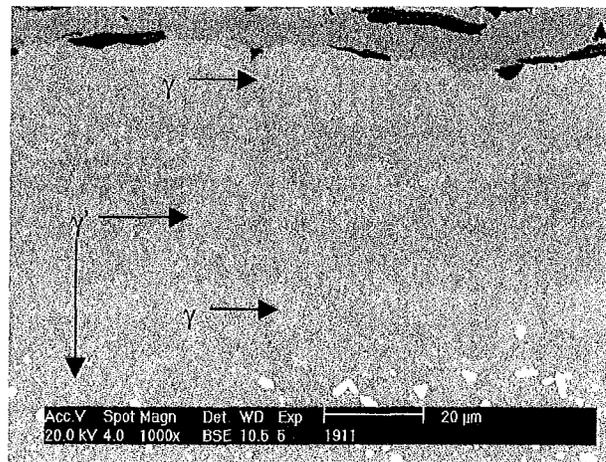
- Le premier révèle successivement à partir de la surface (Fig. III – 24 a et b):
 - une couche de phase γ ,

- une couche de phase γ' ,
 - une couche discontinue de phase γ mais dont la composition est différente de celle mesurée en surface des échantillons ; des analyses EDS ont en effet montré que les teneurs en Re, W et Cr sont supérieures (Fig. III – 24 b).
- Le second révèle une déformation importante de la surface par la formation de vagues (rumples) (Fig. III - 24 c). La composition chimique de cette zone est de plus différente de la première : la zone externe est constituée d'une matrice de phase γ' dans laquelle baigne une couche quasi-continue de phase β -NiAl (Fig. III - 24 d).

Les investigations montrent donc que les revêtements ne se sont pas appauvris en aluminium de façon homogène puisque après le même nombre de cycles, certaines zones révèlent d'importantes quantités de β -NiAl tandis que d'autres sont déjà formées de phase γ . Il apparaît de plus que la déformation de la surface est beaucoup plus importante au niveau des zones où la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ est en cours.



a)



b)

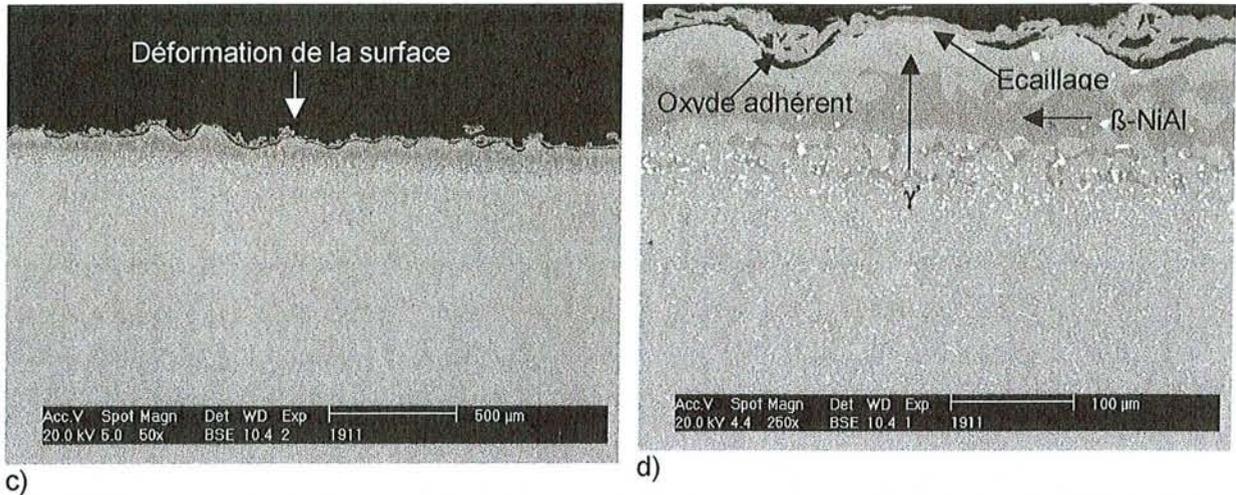


Fig. III - 24: Revêtement Al 2 après 308 cycles. Mise en évidence de deux types de zones à la surface des échantillons : a), b) Faible déformation de la surface / zone biphasée $\gamma - \gamma'$ et c), d) Forte déformation de la surface / zone biphasée $\beta - \gamma'$.

➤ Après 2000 cycles

L'analyse des échantillons après 2000 cycles révèle la formation d'une zone superficielle de phase γ mise clairement en évidence par les profils de diffusion (voir Fig. III – 25). L'examen des coupes métallographiques révèle encore une fois la présence de deux types de zones à la surface des échantillons:

- une première zone montrant un oxyde duplexe constituée d'une couche de NiAl_2O_4 contenant quelques précipités d'oxydes riches en éléments lourds (W, Ta) suivie d'une fine couche discontinue d'alumine (voir Fig. III - 26 a),
- Une seconde zone indiquant la formation d'oxydes de nickel associée à l'oxydation interne du matériau (Fig. III - 26 b). L'oxyde de nickel NiO solubilise jusque 1,1 at.% de Cr et 8,3 at.% de Co. Les zones d'oxydation interne présentent un mélange de différents oxydes particulièrement riches en Cr.

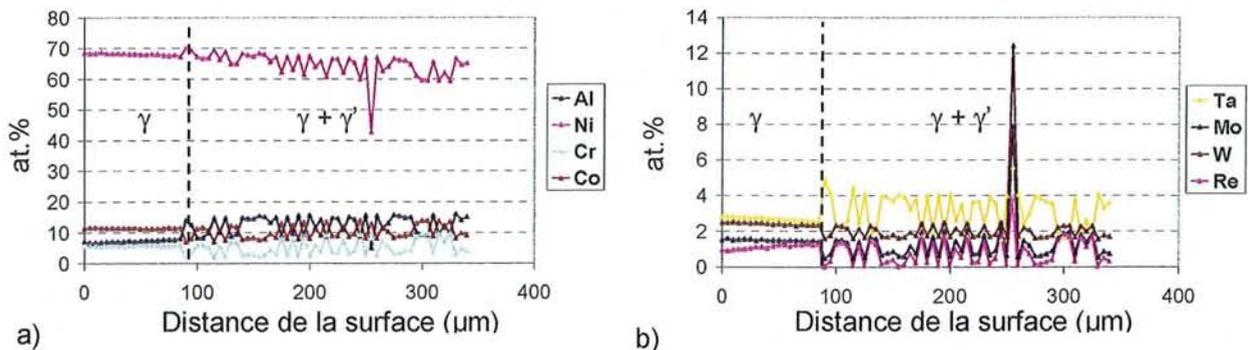
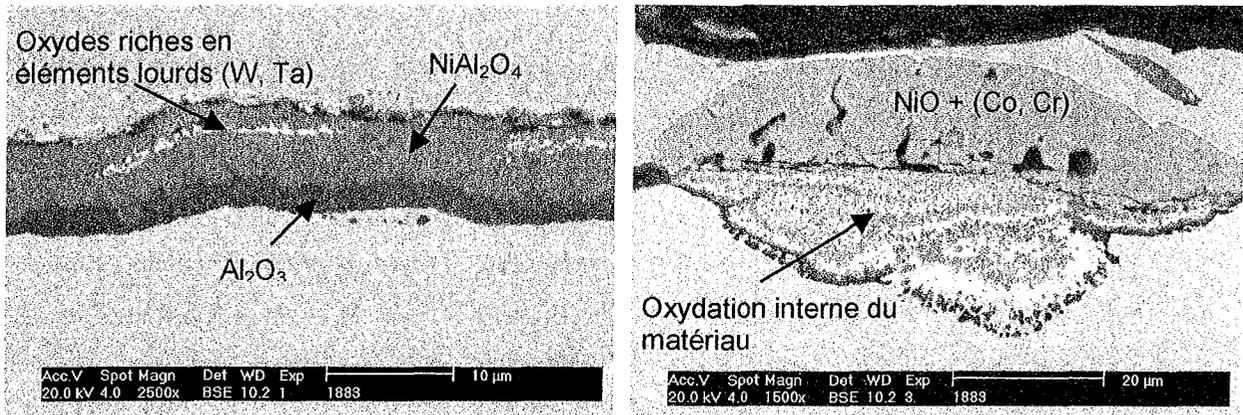


Fig. III - 25: Profils de concentration à la surface des échantillons de type Al 1 après 2278 cycles.



a)

b)

Fig. III - 26: Etat de surface des échantillons de type Al 1 après 2268 cycles. a) Zone de formation d'une couche duplexe $NiAl_2O_4/Al_2O_3$ et b), c) zone de formation d'oxydes de nickel associée à l'oxydation interne du matériau.

III.C.2.b. Revêtements d'aluminiures de platine

III.C.2.b.i. Courbes thermogravimétriques

Les courbes thermogravimétriques des aluminiures de platine peuvent être divisées en trois phases distinctes (voir Fig. III - 27):

- la première consiste en une prise de masse,
- la deuxième se manifeste sous la forme d'un palier révélant une prise de masse nulle,
- enfin, la troisième montre une importante perte de masse due à la dégradation de la couche d'oxyde.

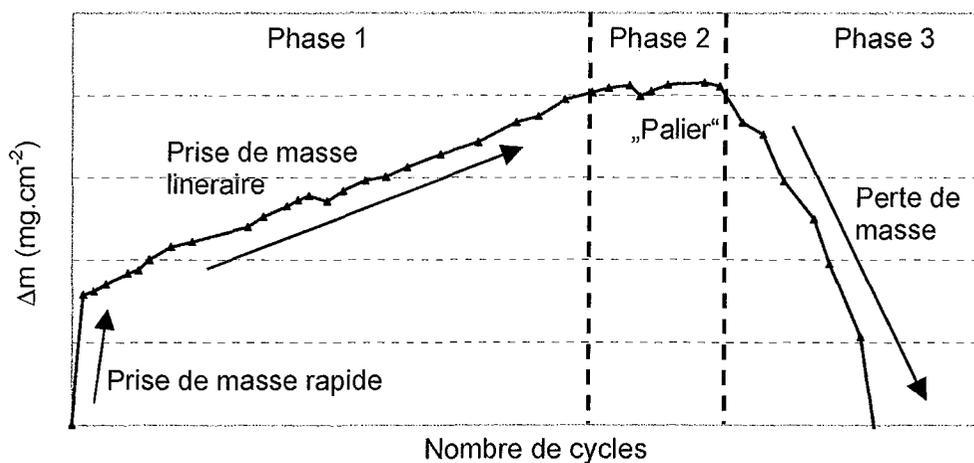


Fig. III - 27: Courbe thermogravimétrique typique des aluminiures de platine testés.

Bien que l'ensemble des revêtements d'aluminium de platine testés présentent ces trois phases, les performances des différents échantillons n'en restent pas moins très différentes. Comme l'indique la figure III - 28, les revêtements PtAl 1 et PtAl 2 possèdent une résistance à l'oxydation cyclique nettement supérieure à celles de PtAl 3 et PtAl 4. Dans le cas des deux premiers revêtements, une prise de masse positive a été observée jusque 1130 et 920 cycles, respectivement (voir Tab. III - 6). Les pertes de masse de PtAl 1 et PtAl 2 ne débutent qu'après 1450 et 1300 cycles, respectivement.

Les revêtements PtAl 3 et PtAl 4 ont montré une résistance à l'oxydation cyclique nettement inférieure puisque leur prise de masse pour ces types d'échantillons cesse après 200 et 35 cycles, respectivement.

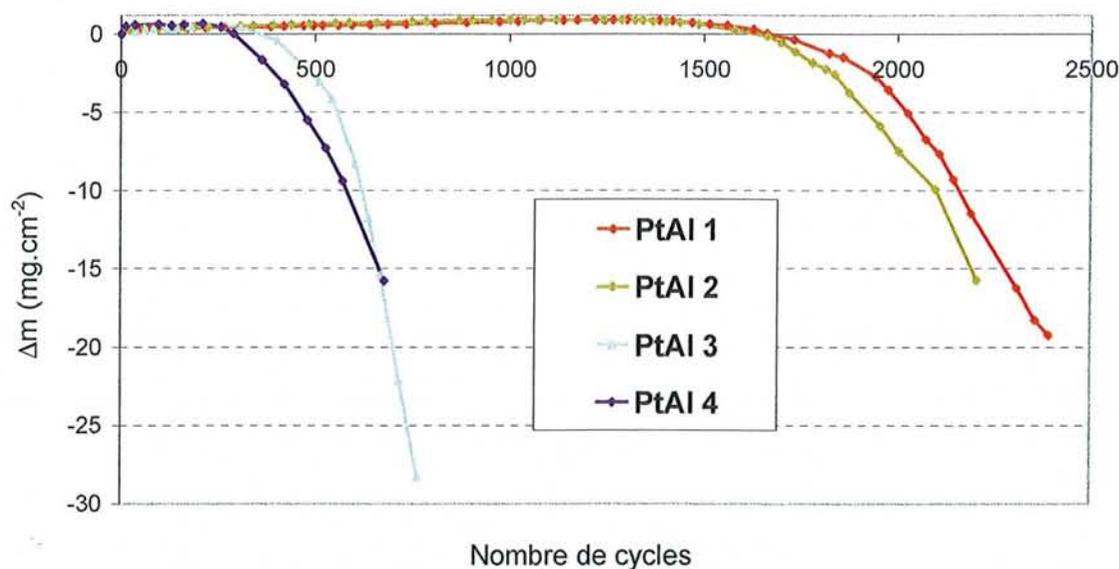


Fig. III - 28: Courbes thermogravimétriques issues de l'oxydation cyclique des revêtements d'aluminium de platine.

	Fin de la 1ère phase (cycles)	Fin de la 2ème phase (cycles)
PtAl 1	1150	1450
PtAl 2	920	1300
PtAl 3	200	250
PtAl 4	35	210

Tab. III - 6: Nombre de cycles au terme des 1ères et 2èmes phases.

III.C.2.b.ii. Nature des couches d'oxydes formées

Lors des premiers cycles d'oxydation, l'inspection optique des échantillons a dans tous les cas montré la formation d'une couche d'oxyde brunâtre adhérente et protectrice. Il s'agit de l'alumine α (identifiée par EDS) (Fig. III - 29). L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons après de courtes durées d'oxydation (3 cycles) n'a pas permis de mettre en évidence d'autres types d'alumine que l'alumine α (voir Fig. III - 30). Celle-ci est restée le seul produit d'oxydation détectable par diffraction des rayons X pendant toute la durée de la phase 1.

L'apparition de particules de spinelles NiAl_2O_4 se formant préférentiellement au centre des échantillons a coïncidé avec la fin de la phase 2 (Fig. III - 29 b). Progressivement, les particules de spinelles ont recouvert l'ensemble des échantillons. Finalement, le comportement des aluminures de platine est devenu similaire à celui des aluminures simples : l'écaillage de la couche d'oxyde a conduit à la dégradation catastrophique des revêtements associée à la formation d'oxydes de nickel (Fig. III - 29 c).

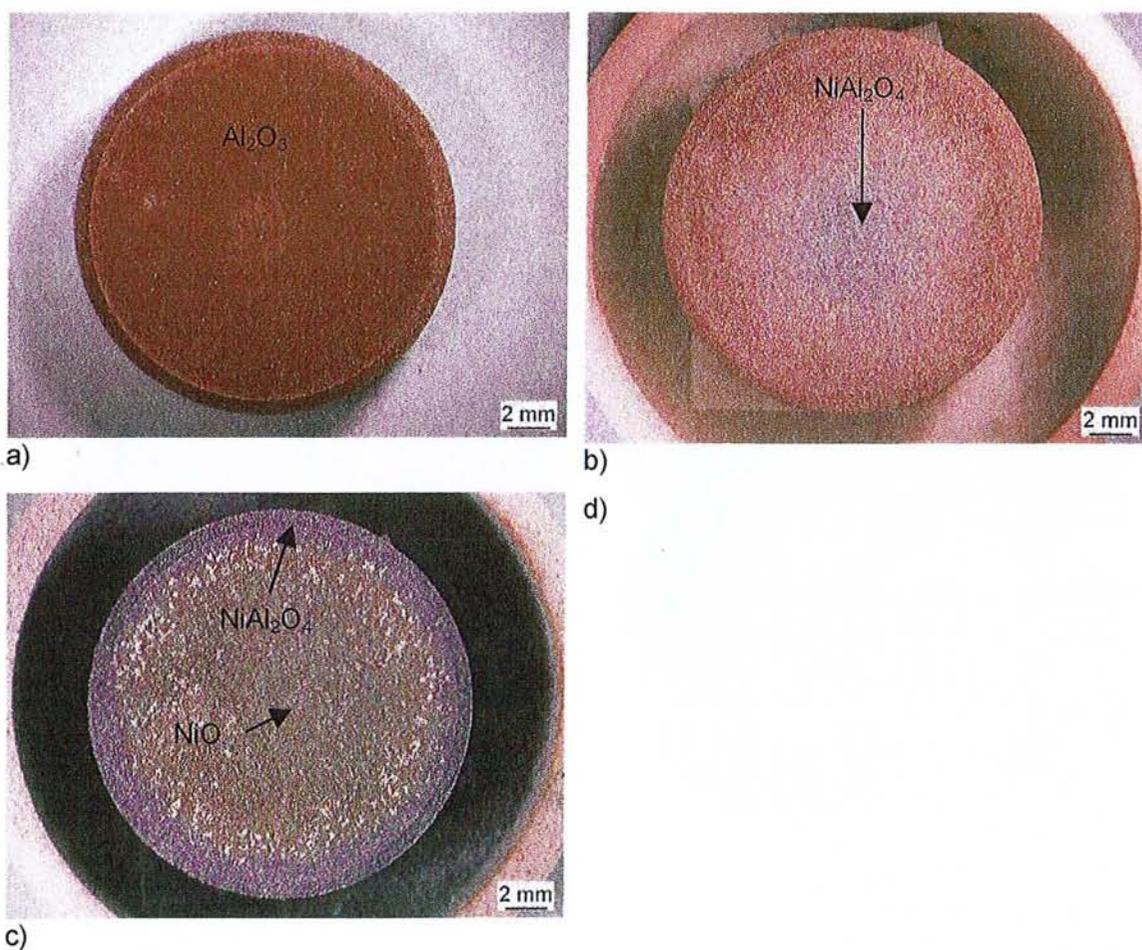


Fig. III - 29: Etat de surface des échantillons de type PtAl 1 après a) 500, b) 1500 et c) 2145 cycles.

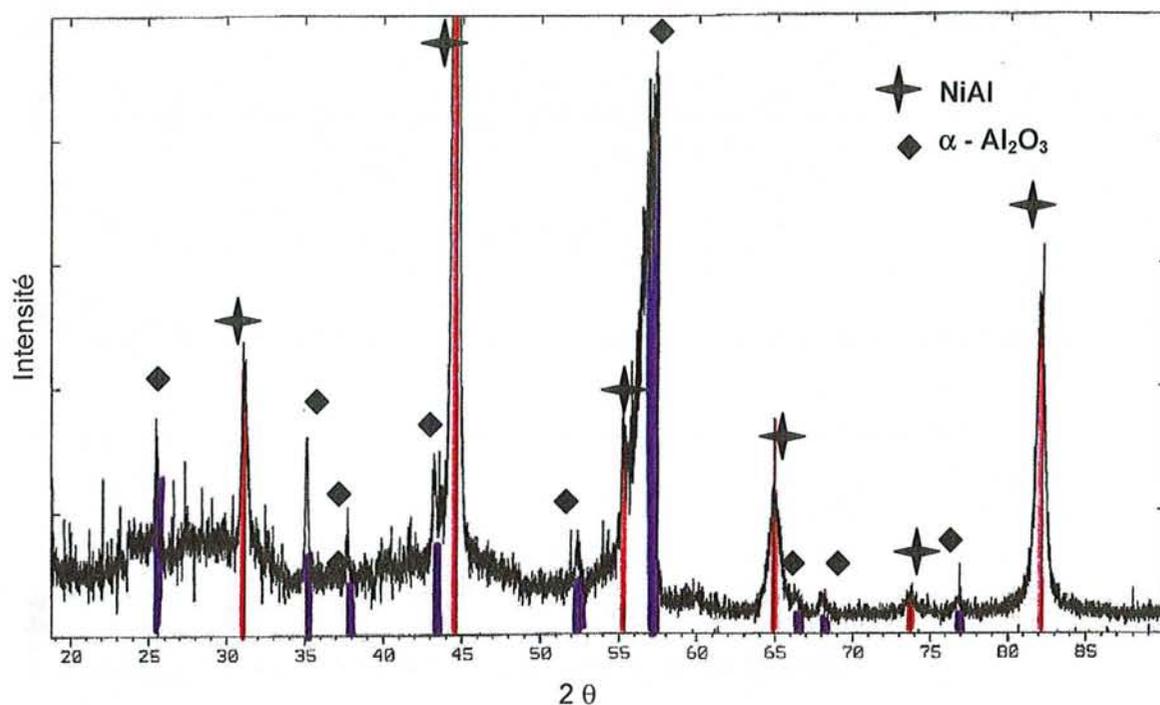


Fig. III - 30: Cliché de diffraction X de la surface du revêtement PtAl 1 après 3 cycles.

En accord avec les courbes thermogravimétriques, la couche d'alumine est restée stable jusque environ 1150 cycles pour le revêtement PtAl 1. Au contraire, les revêtements PtAl 3 et PtAl 4 ont présenté après seulement 100 cycles la formation de premières particules de spinelles. Ces dernières ont totalement recouvert les échantillons après 600 cycles (Fig. III - 31).

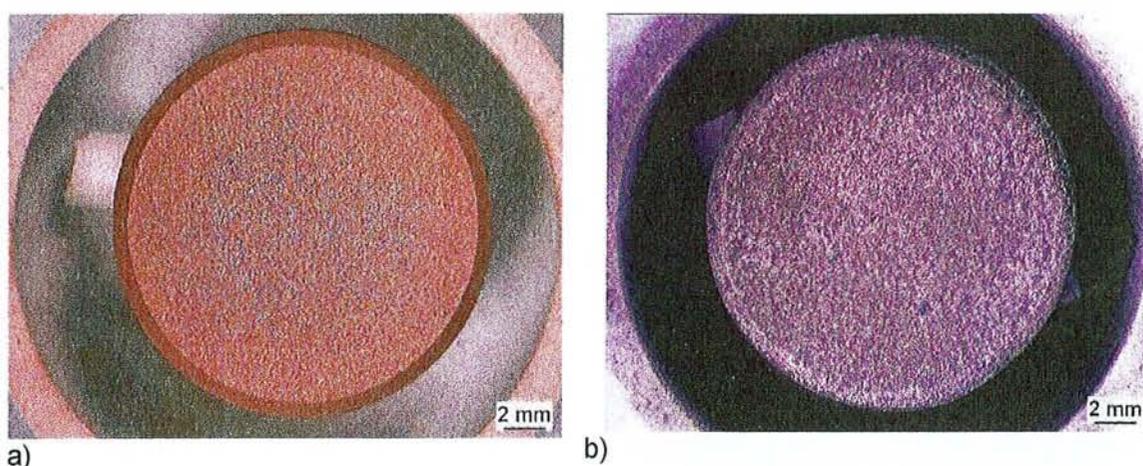


Fig. III - 31: Etat de surface des échantillons de type PtAl 3 après a) 116 et b) 630 cycles.

Le revêtement PtAl 2 a montré un comportement particulier par rapport aux autres matériaux. En effet, des piqûres bleues principalement composées de spinelles NiAl_2O_4 sont

apparues à la fin de la phase 1 (Fig. III - 32 a et b). Ni la taille, ni le nombre de ces piqûres n'ont subi de modifications tout au long de la phase 2 (920-1300 cycles). Ces piqûres n'ont de plus provoqué aucune dégradation catastrophique du revêtement.

Par contre, comme observé dans le cas des autres revêtements, la formation secondaire de particules de NiAl_2O_4 s'est également produite après des durées d'oxydation prolongées (Fig. III - 32 c). Celle-ci a coïncidé avec le début d'importantes pertes de masse. Le mécanisme de dégradation est alors devenu similaire à celui des autres revêtements (Fig. III - 32 d).

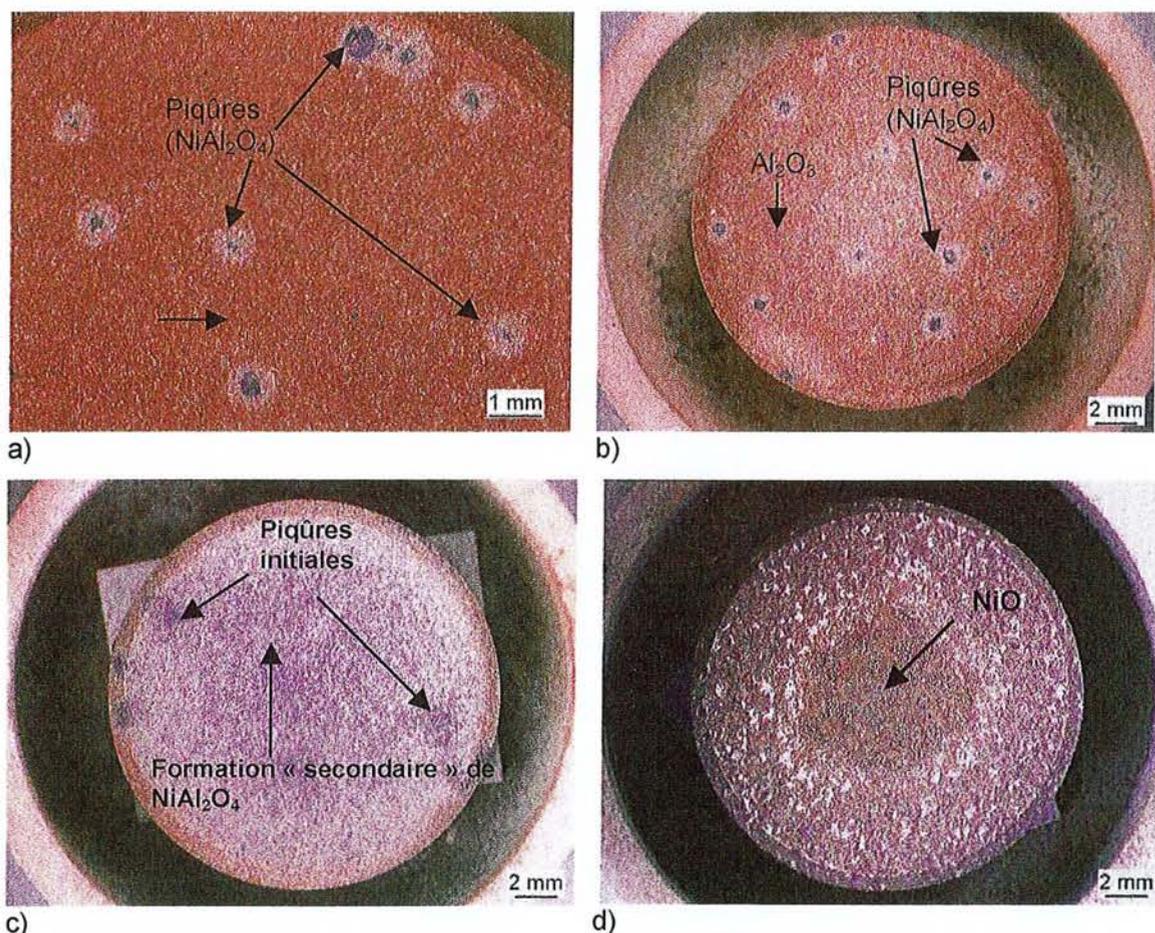


Fig. III - 32: Etat de surface des échantillons de type PtAl 2 après a) 1075, b) 1400, c) 1840 et d) 2335 cycles.

III.C.2.b.iii. Observations microscopiques

➤ Lors des premiers stades d'oxydation (< 50 cycles)

PtAl 1 s'est recouvert lors des premiers cycles d'oxydation d'une couche d'alumine plane se développant sous forme de « feuilles ». De très fines particules d'oxydes riches en nickel ont également pu être révélées au sein de la couche d'oxyde (Fig. III - 33 a).

Les aluminures de platine monophasés PtAl 2 et PtAl 3 ont quant à eux montré la formation de ridules aux joints de grains des revêtements. Les échantillons de type PtAl 3 ont également présenté quelques micro-fissures dans la couche d'alumine après seulement 24 cycles (Fig. III - 33 b).

Enfin, le revêtement PtAl 4 a montré après 44 cycles d'oxydation la formation d'une couche d'alumine fissurée, poreuse, non plane et présentant en inclusion de fines particules riches en Ni, Cr et Co (Fig. III – 33 c et d).

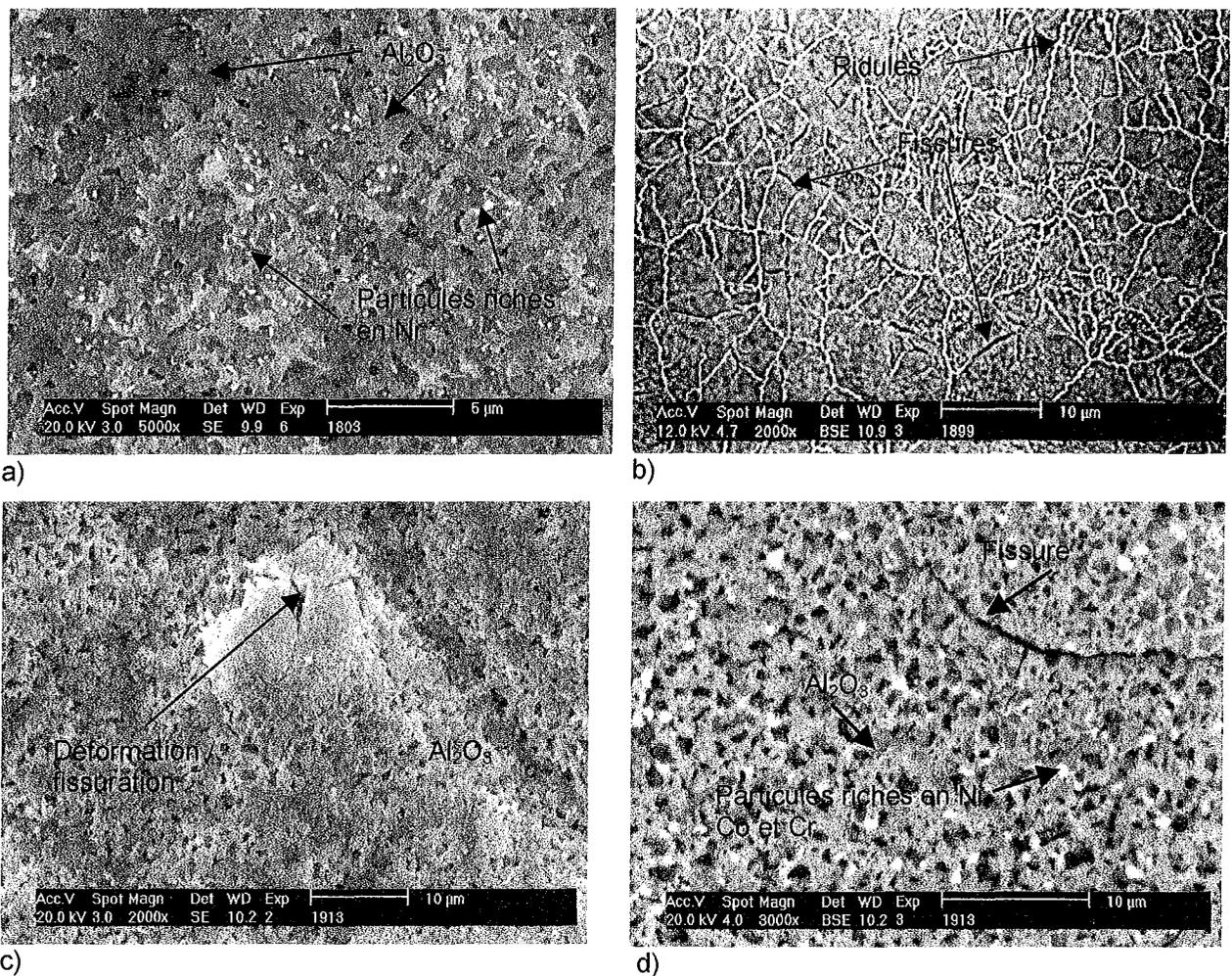


Fig. III - 33: Surface des revêtements a) PtAl 1 après 36 cycles, b) PtAl 2 après 24 cycles et c), d) PtAl 4 après 44 cycles.

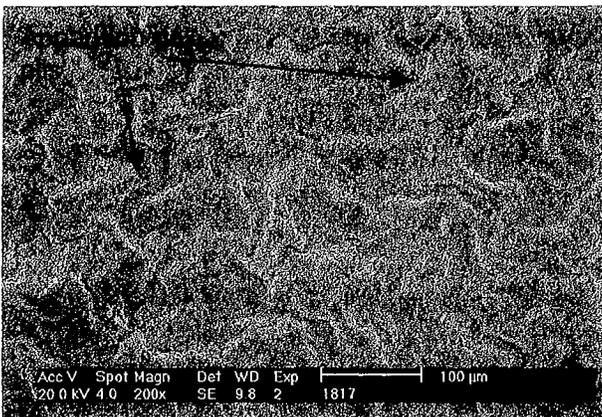
➤ Lors de la déformation et de la rupture des couches d'oxydes

Cas de PtAl 1 :

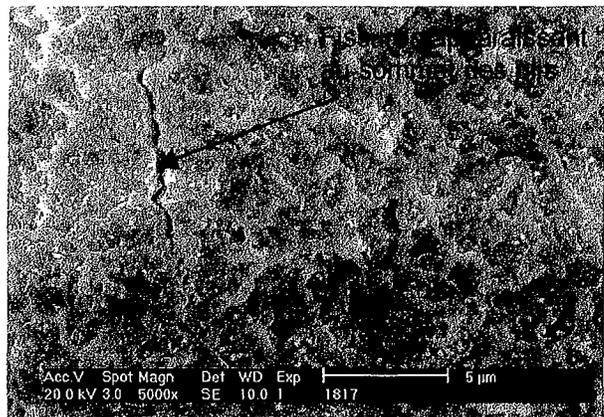
Après 50 cycles, la couche d'alumine a révélé un début de déformation par plissage (Fig. III – 34 a). Progressivement, les contraintes engendrées par l'augmentation de l'amplitude des

plis a conduit à la formation de fissures. Celles-ci se sont développées aux sommets des plis (Fig. III – 34 b) et se sont peu à peu ouvertes (Fig. III – 34 d). Après environ 1150 cycles, la déformation de la surface a provoqué le début de l'écaillage de la couche d'alumine (Fig. III - 34 e).

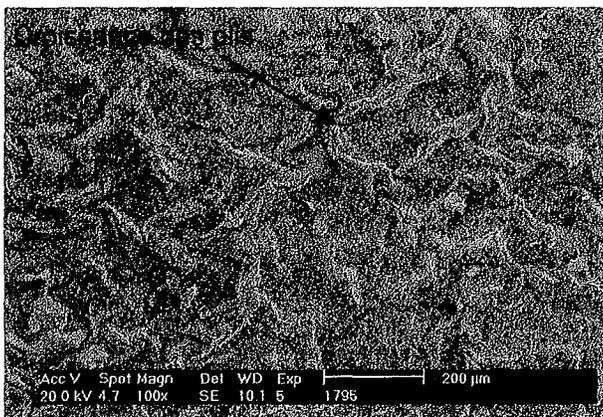
Les produits d'écaillage sont exclusivement constitués d'alumine jusque environ 1300 cycles. Ensuite, la formation de spinelles $NiAl_2O_4$ a entraîné un écaillage plus important. Après 2145 cycles, les surfaces des échantillons ont révélé des faciès de corrosion identiques à ceux déjà observés dans le cas des aluminures de Ni Al 1 et Al 2 : l'oxyde de nickel NiO très peu adhérent se forme au-dessus de zones d'oxydation interne riches en éléments d'alliages (Fig. III – 34 f).



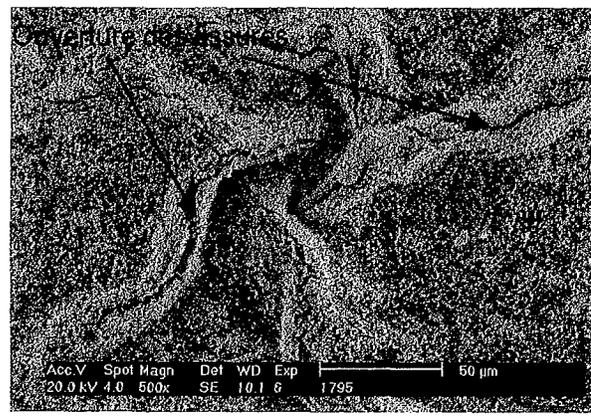
a)



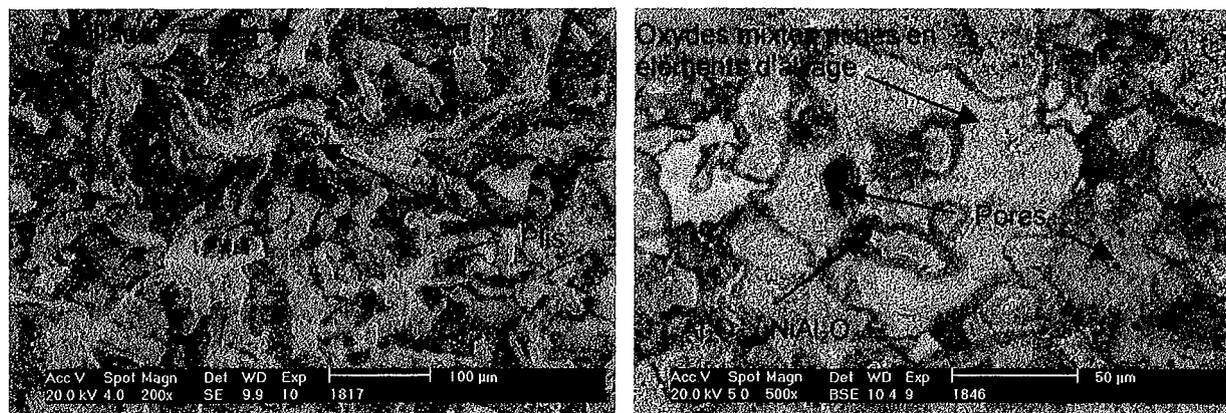
b)



c)



d)



e) f)
Fig. III - 34: Morphologies des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons de type PtAl 1 après a), b) 180, c), d) 1075, e), 1565 et f) 2145 cycles.

L'observation des sections métallographiques des échantillons oxydés après des nombres de cycles différents a permis de préciser les transformations de phases se produisant au sein du revêtement. Ces dernières ont pu être reliées aux étapes de dégradation :

- Après 130 cycles, le revêtement PtAl 1 se décompose en une zone externe composée de β -(Ni,Pt)Al dans laquelle quelques précipités de phase γ' ainsi que des pores sont visibles (Fig. III - 35 et III - 37 a).
- Après 820 cycles d'oxydation, les revêtements se caractérisent par la présence de cavités ainsi que par la déformation de la surface des échantillons (Fig. III - 36 a). Il est intéressant de remarquer que la surface interne des cavités est oxydées. En effet, comme le montre la figure III - 36 b, certaines des cavités sont en contact direct avec la surface du matériau et par conséquent avec l'atmosphère. Comme les cavités forment un réseau, l'air peut circuler dans l'ensemble des pores.

Il est encore très intéressant de remarquer que certaines zones des échantillons ne présentent à la fois ni cavité ni déformation. Or, comme le montrent les profils de concentrations figure III - 37 b et c, les deux types de zones ne sont pas constitués des mêmes phases. En effet, les cavités se trouvent dans une zone biphasée γ/γ' . Au contraire, la seconde zone dépourvue de cavité et de déformation montre en surface une épaisse couche monophasée de composition γ . Il semble donc que l'apparition de cavités ainsi que la déformation de la surface soient liées aux transformations de phases se produisant au sein du revêtement.

Notons encore que lorsque la surface des revêtements est constituée de phase γ' , l'oxyde formé en surface est strictement composé d'alumine. La concentration de platine en solution dans γ' s'élève à 4,5 at. %.

- Après 2000 cycles, la surface de PtAl 1 révèle une zone constituée de phase γ présentant un fort gradient de concentration en aluminium à proximité de la surface (Fig. III – 37 d).

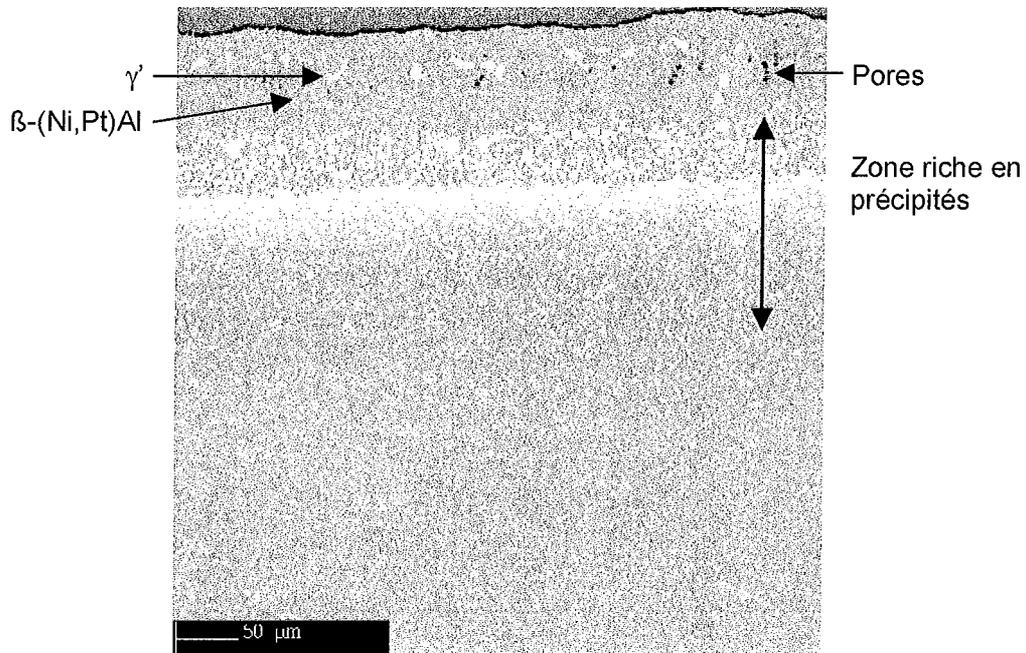
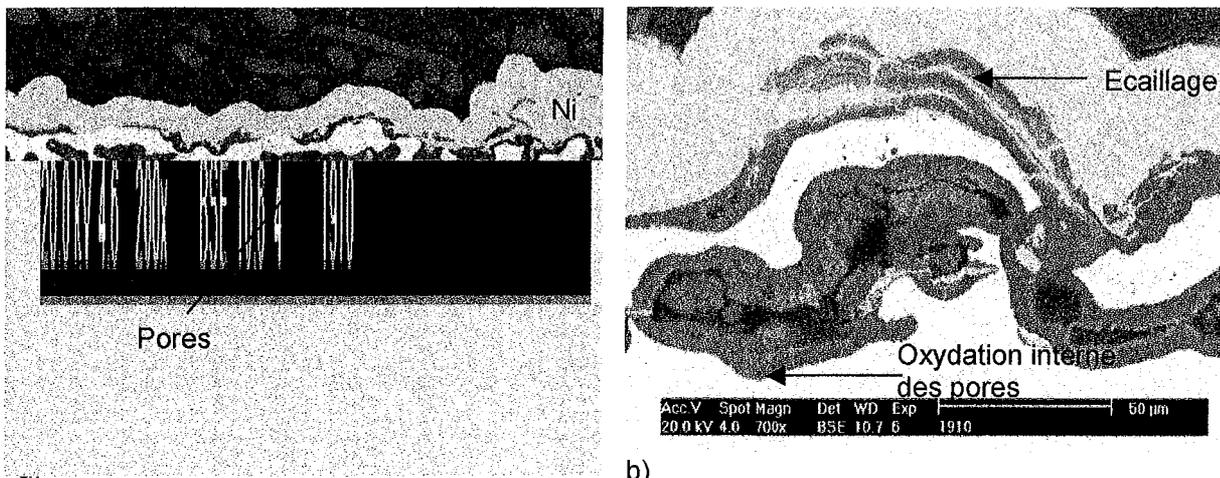


Fig. III – 35 : Micrographie de la surface des revêtements PtAl 1 après 130 cycles.



b)

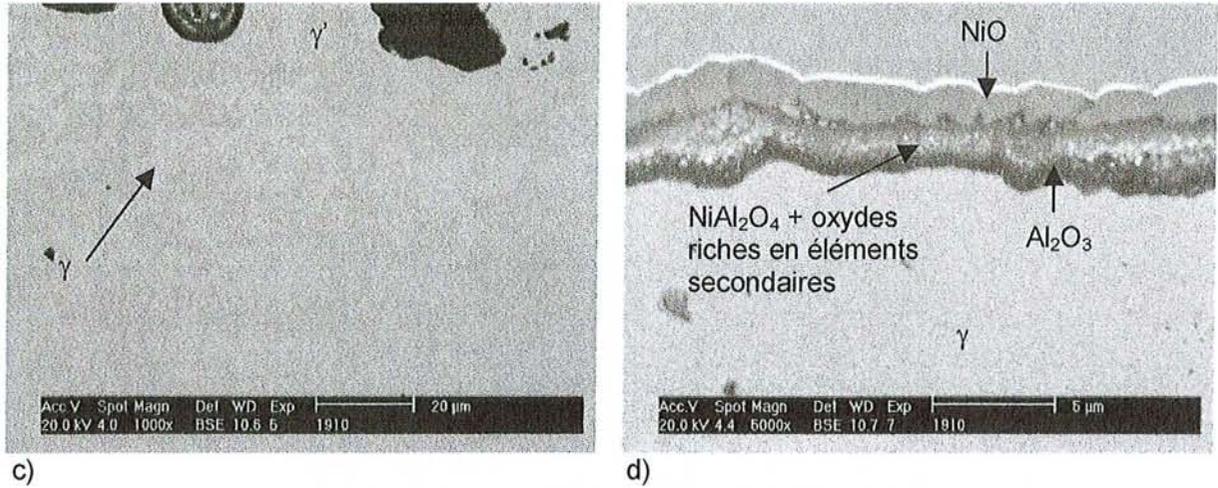


Fig. III - 36: Section métallographique du revêtement PtAl 1 après 800 cycles. Mise en évidence de deux types de zones après 800 cycles : a), b), c) où la surface de l'échantillon est déformée et où sont apparues des pores et d) où la surface est plane, le matériau dépourvu de pores et où une couche d'oxyde de nickel s'est formée à la surface du matériau.

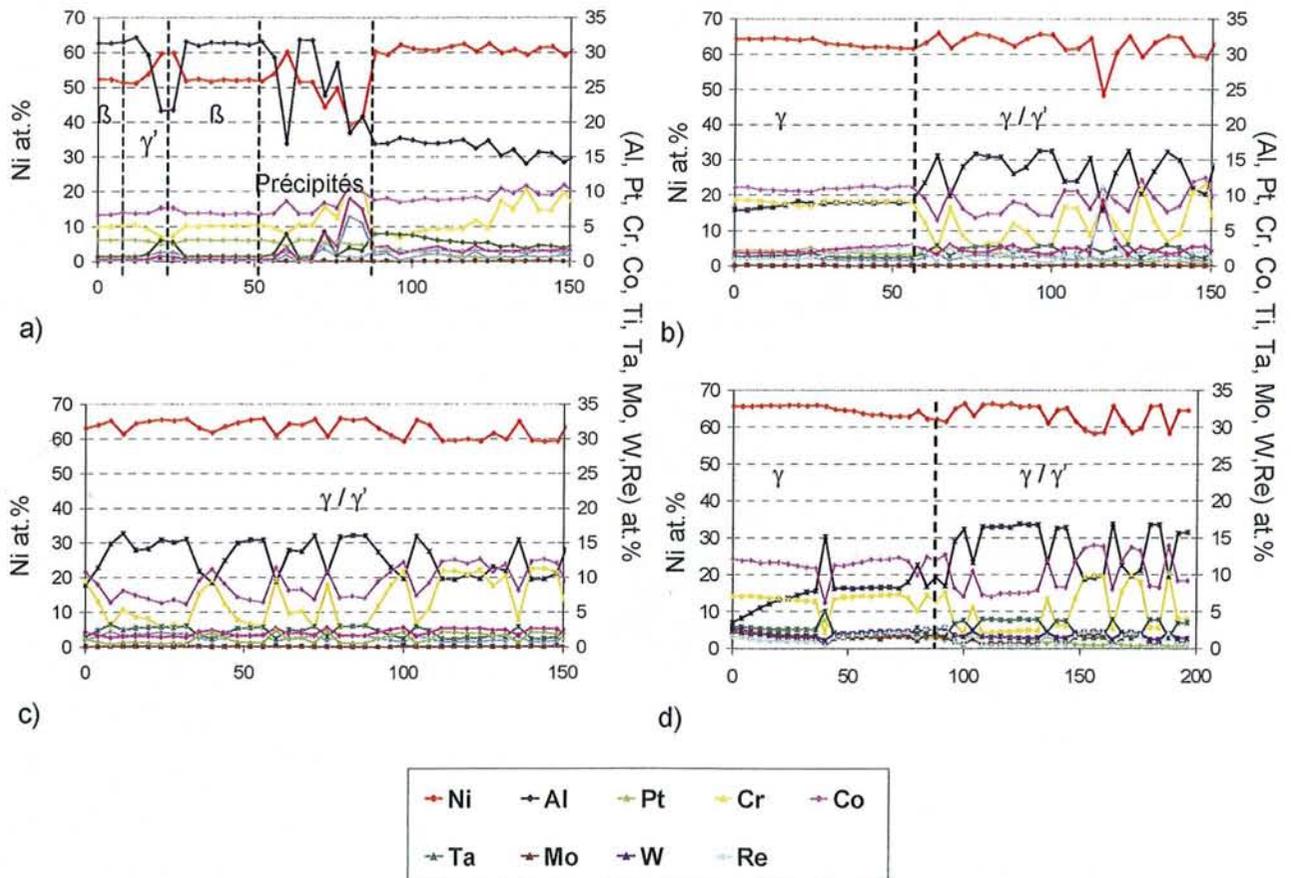


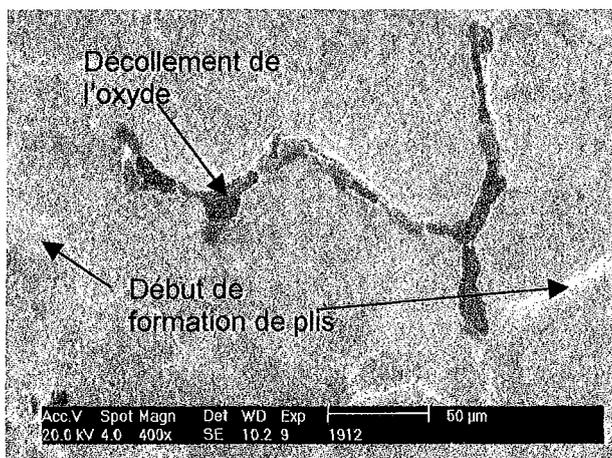
Fig. III - 37: Profils de concentrations de PtAl 1 après a) 130, b), c) 820 (zone sans et avec cavité/déformation respectivement) et d) 2390 cycles.

Cas de PtAl 2 :

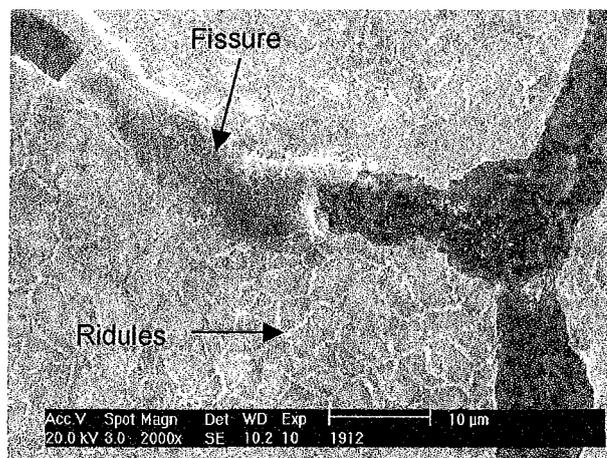
Dans le cas de PtAl 2, le début de la formation de plis se produit après environ 50 cycles. Comme l'indique la figure III – 38, le plissage entraîne prématurément la rupture partielle de la couche d'alumine sur de nombreuses zones.

Des fissures se forment au sommet des plis mais également à leur base, ce qui n'était pas le cas pour le revêtement PtAl 1 (Fig. III - 38 c et e).

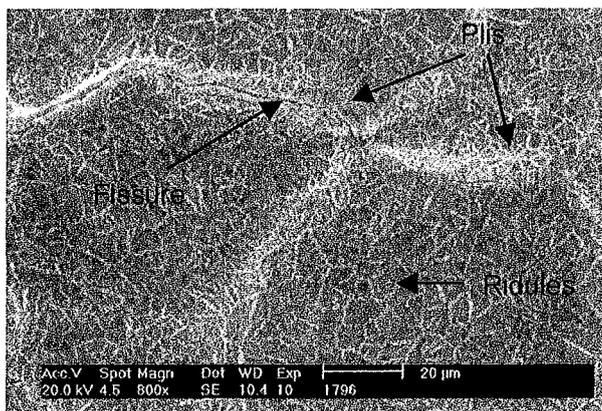
Les piqûres observées lors des inspections macroscopiques semblent correspondre à des zones où la fissuration de la couche d'alumine est apparue prématurément. Le mécanisme de dégradation suivi par PtAl 2 est, pour des durées d'oxydation supérieures, identique à celui suivi par PtAl 1: le développement des plis entraîne l'écaillage de l'oxyde, l'appauvrissement en aluminium, la formation de spinelles puis finalement de NiO.



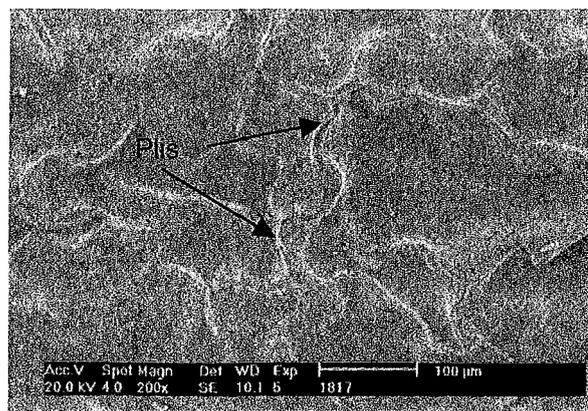
a)



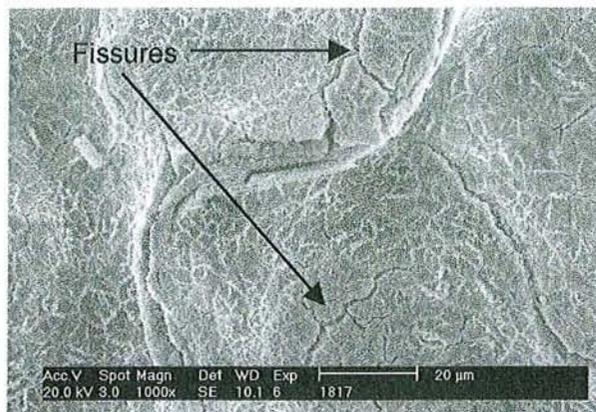
b)



c)



d)



e)

Fig. III - 38: Morphologies des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons de type PtAl 2 après a), b) 50, c) 180 et d), e) 500 cycles.

Cas de PtAl 3 et PtAl 4 :

Après 765 cycles, le revêtement PtAl 3 révèle à sa surface une couche de phase γ' solubilisant à sa surface 2,8 at.% de platine (Fig. III – 39). Il est intéressant de remarquer que les couches d'oxydes formées sont composées de spinelles, d'alumine, d'oxydes riches en éléments lourds et surtout d'oxyde de nickel. Ceci est surprenant car NiO n'a été observé sur les revêtements PtAl 1 et 2 qu'après la formation en surface d'une couche de phase γ .

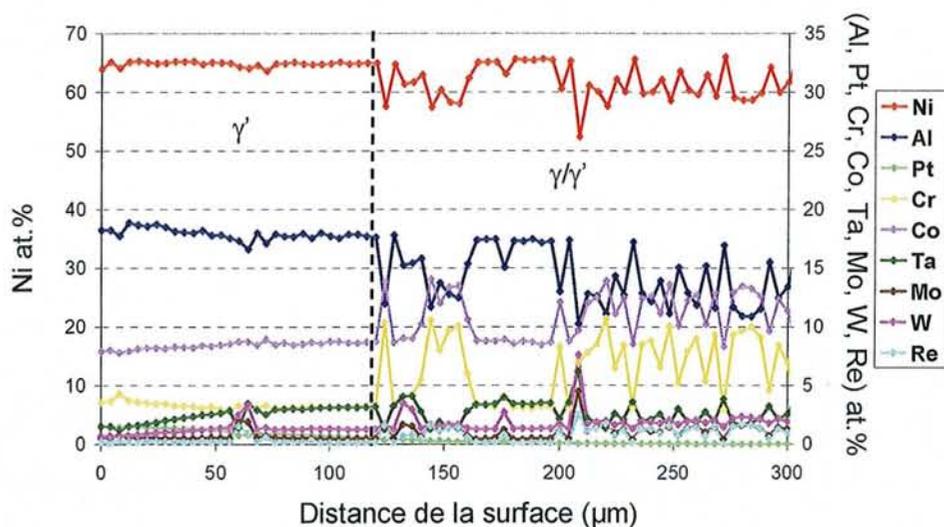


Fig. III - 39: Profil de concentration de PtAl 3 après 765 cycles.

Dans le cas de PtAl 4, la couche d'oxyde formée à la surface du revêtement après 100 cycles est constituée d'un mélange d'alumine et de spinelles $NiAl_2O_4$ contenant quelques inclusions d'oxydes riches en tantale. Ceci confirme la présence de nombreuses particules bleues observées macroscopiquement. Les sections métallographiques mettent de plus en

évidence après 280 cycles un important plissage de la surface (Fig. III – 40) se produisant lors de la transformation du revêtement initial β -(Ni,Pt)Al en phase γ' . Après le début de l'écaillage, ce phénomène est devenu moins marqué.

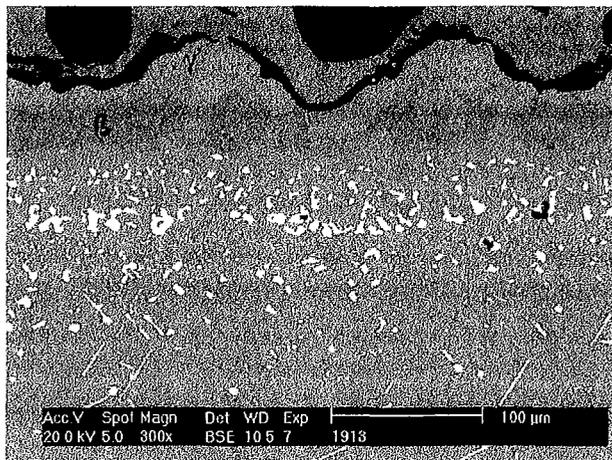


Fig. III - 40: Section métallographique des échantillons de type PtAl 4 après 280 cycles.

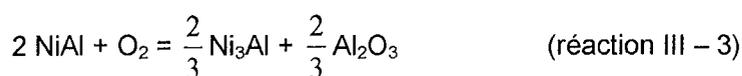
III.D. Discussion

III.D.1. Nature des oxydes formés

➤ Formation de couches d'oxydes multiphasées sur les aluminures de nickel simples

Comme l'explique Mazars ^[3], lorsqu'un alliage A-B est oxydé, soit un seul des deux éléments s'oxyde, soit les deux éléments réagissent avec l'oxygène. Dans ce dernier cas, des oxydes simples ou mixtes tels que les spinelles peuvent se former. Progressivement, ce n'est qu'avec la diminution de la pression partielle d'oxygène que les oxydes les plus stables thermodynamiquement se forment préférentiellement et se disposent sous forme de couche continue.

Dans le cas des aluminures de nickel Al 1 et Al 2, les investigations ont montré que les premiers stades d'oxydation ont conduit à la formation simultanée d'alumine α , de spinelles NiAl_2O_4 et des oxydes TaO_2 et TaTiO_4 . Si l'on s'en réfère aux réactions menant à la formation de ces oxydes, la réaction III - 3 devrait donc être privilégiée puisque les enthalpies libres des réactions III - 3, III - 4 et III - 5 sont à 1150°C de l'ordre de -704 kJ, -587 kJ et -208 kJ, respectivement (voir Fig. III - 41).



A terme, l'alumine α devrait donc se former exclusivement. Pour s'en convaincre un peu plus, on peut réaliser le calcul des proportions d'alumine et de NiAl_2O_4 à l'équilibre quand le rapport entre le nombre de moles de NiAl et d'oxygène évolue comme c'est le cas à l'interface métal/oxyde en cours d'oxydation (noté NiAl:O₂, Fig. III - 42). Celui-ci montre clairement que la diminution de la quantité d'oxygène (ou encore de la pression partielle d'oxygène) au voisinage de NiAl tend à stabiliser la formation d'alumine : au-delà de NiAl:O₂ = 1.15, la proportion d'alumine vis à vis de NiAl_2O_4 devient très vite largement majoritaire.

Néanmoins, en conditions de cyclage thermique, l'écaillage répété de la couche d'oxyde lors des phases de refroidissement ne permet pas la formation d'une couche d'alumine continue. En fait, chaque cycle constitue une nouvelle phase de croissance de la couche $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TaO}_2(\text{TaTiO}_4)$. L'activité en aluminium à la surface des revêtements diminuant

lors de chaque cycle, la quantité de spinelles formée a même tendance à progressivement augmenter par rapport à celle d'alumine (Fig. III – 21).

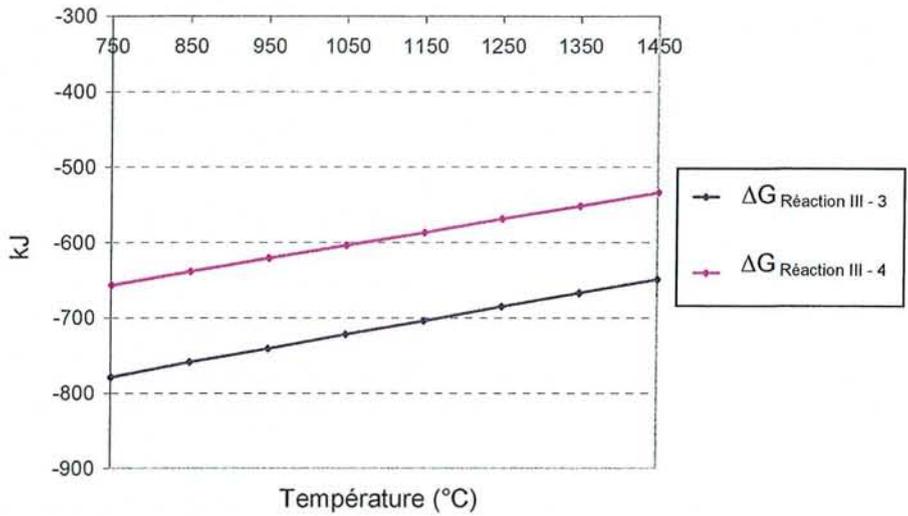


Fig. III - 41: Variation de l'enthalpie libre des réactions III – 3 et III – 4 en fonction de la température ^[72].

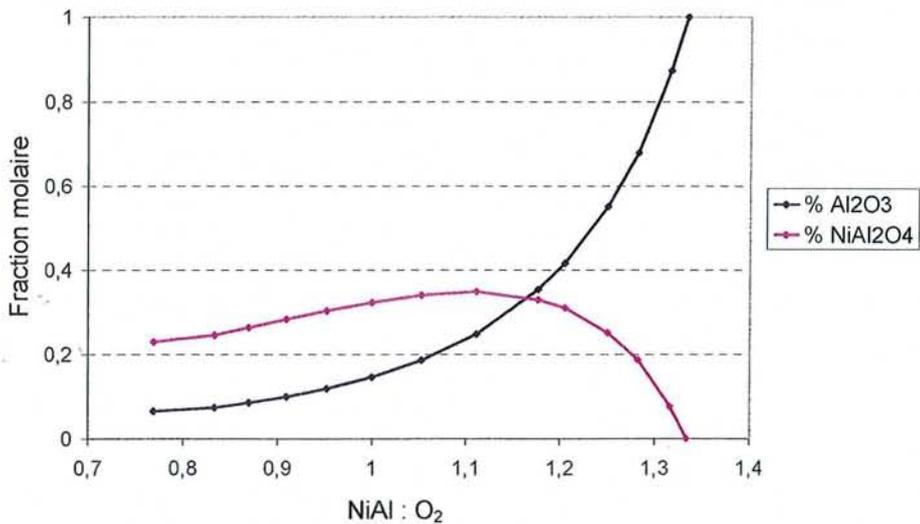


Fig. III - 42: Variation à 1150°C de la fraction molaire de Al₂O₃ et de NiAl₂O₄ à l'équilibre en fonction du rapport NiAl : O₂ entre le nombre de moles de NiAl et d'oxygène en présence initialement.

➤ Formation sélective d'alumine sur les aluminures de platine

Au contraire, au cours des premiers cycles d'oxydation, les aluminures de platine ne révèlent aucune trace de spinelles. Seules de faibles quantités de très fines particules

d'oxyde riches en nickel ont pu être mises en évidence dans le cas de PtAl 1 (Fig. III – 33). Nos observations confirment donc les résultats de la littérature qui montrent que le platine favorise l'oxydation sélective de l'aluminium [32-38].

En effet, Rivoaland [25] a observé dans les traitements d'aluminisation que le platine augmente l'activité de l'aluminium. Selon cet auteur, cet effet est responsable de l'introduction plus rapide de l'aluminium à la surface des matériaux revêtus de platine. De plus, comme le signale Yang [24], le coefficient de diffusion de l'aluminium dans NiAl est augmenté par la présence du métal précieux dans NiAl. Ceci contribue donc à favoriser la formation d'alumine en facilitant l'approvisionnement de la surface en Al. Un effet semblable a été observé par Lamesle [79] dans les revêtements d'aluminiures de nickel modifiés par le palladium.

Les mesures des vitesses d'oxydation réalisées au cours de cette étude montrent que la cinétique de formation de l'alumine est régie par une loi parabolique dont les valeurs de k_p ont été calculées grâce à la formule :

$$k_p = \frac{1}{2t} \left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2, \text{ où}$$

t est la durée d'oxydation,

Δm la variation de masse

et A la surface de l'échantillon.

Le calcul a été fait en considérant la pente à l'origine des courbes thermogravimétriques, partie caractéristique de la formation de Al_2O_3 . En procédant de la sorte, l'effet du cyclage thermique sur la prise de masse des échantillons est minimisé. Même si certains auteurs estiment que la phase initiale d'oxydation des matériaux base NiAl correspond à la formation d'oxydes transitoires, il convient de rappeler qu'aucun autre oxyde que Al_2O_3 ne se forme sur les revêtements PtAl 1, 2, 3 et 4 après 3 cycles d'oxydation. Nous pouvons donc admettre que la pente de la courbe mesurée à l'origine correspond bien à la vitesse de formation de l'alumine α .

Les valeurs ainsi calculées sont regroupées dans le tableau III - 7. Elles sont dans le cas de PtAl 1, 2 et 3 en assez bon accord avec celles de Schaeffer [44] et de Wit [26] qui ont déterminé à 1100°C des valeurs de k_p égales à $2 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des revêtements de type (Ni,Pt)Al/PtAl₂ et à $8,3 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des alliages Ni-Pt-Al (de structure PtAl₂). La dernière grandeur doit cependant être considérée avec précaution car, comme le note de Wit, les conditions expérimentales ont pu entraîner une certaine imprécision sur les mesures. Ainsi, il ressort de ces calculs que les constantes paraboliques d'oxydation des revêtements dopés en platine sont près d'un ordre de grandeur inférieures à celles des aluminiures

simples. Das ^[73], malgré des valeurs de k_p relativement différentes des nôtres ($1,16 \cdot 10^{-10}$ et $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1100°C pour des aluminures de nickel simple et dopé en platine, respectivement) a également observé cet effet.

Concernant PtAl 4 ($k_p = 2,90 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$), la valeur calculée est proche de celle de Al 1 ($2,52 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) dont la caractérisation a révélé après 44 cycles la formation d'une couche d'alumine associée à de nombreuses particules de spinelles. Notons que cette valeur s'apparente également à celles que Birks ^[74] ($\approx 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) et Grabke ^[51] ($\approx 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) ont mesuré sur d'autres composés NiAl (Fig. III – 43).

Le fait que le platine ait pour effet de réduire la vitesse de croissance de l'alumine est un résultat extrêmement intéressant car il va dans le sens d'une amélioration des propriétés thermomécaniques des couches d'alumine. L'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde doit donc être perçue comme un effet indirect du platine due à la pureté de l'oxyde et à sa croissance plus lente.

Un autre effet bénéfique de la présence de platine réside dans l'aptitude conférée aux phases γ' , résultant de la transformation des aluminures β étudiés, à former de l'alumine α . En effet, ceci est remarquable dans la mesure où la littérature signale que la majorité des composés Ni_3Al se recouvrent d'alumine, de spinelles et de NiO aux températures supérieures à 1000°C ^[1,71]. Il semblerait que 4,5 at.% de platine dans γ' suffisent pour en faire un composé alumino-formeur.

Revêtement	$k_p \text{ (g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
PtAl 1	$5,47 \cdot 10^{-13}$
PtAl 2	$6,90 \cdot 10^{-13}$
PtAl 3	$3,71 \cdot 10^{-13}$
PtAl 4	$2,90 \cdot 10^{-12}$
Al 1	$2,52 \cdot 10^{-12}$

Tab. III - 7: Valeurs des constantes paraboliques d'oxydation calculées à partir de la pente à l'origine des courbes thermogravimétriques.

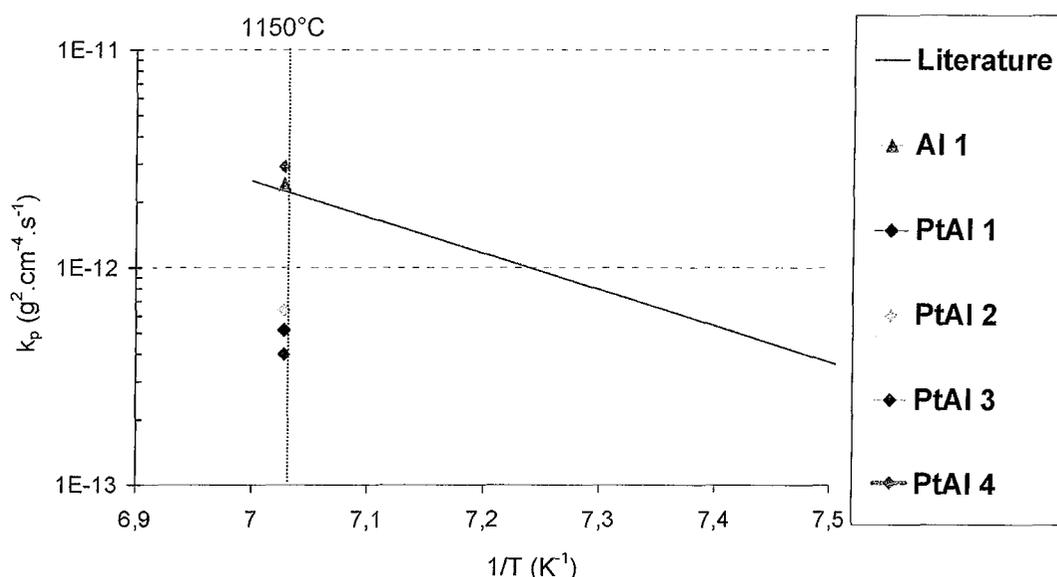


Fig. III - 43: Constantes paraboliques d'oxydation des différents revêtements testés comparées avec les données de la littérature [74].

Pour conclure sur l'aptitude des matériaux à former de l'alumine, nous pouvons tenter de proposer un classement des six revêtements évalués au cours de cette étude.

Il semble tout d'abord que la concentration en éléments actifs, Al et Pt, mesurée à $5 \mu\text{m}$ de la surface du revêtement ne peut pas être considérée comme un critère de qualité. En effet, le revêtement PtAl 4 qui révèle des valeurs relativement hautes possède également la résistance à l'oxydation cyclique la plus faible de tous les aluminures de platine. Il s'avère donc plus judicieux de baser notre critère de classement sur la comparaison des réservoirs d'éléments actifs.

La figure III - 44 et le tableau III - 8 rappellent respectivement les teneurs moyennes en éléments actifs des aluminures et leurs performances au test d'oxydation cyclique.

Il apparaît ainsi que le revêtement PtAl 1 présente les meilleures caractéristiques, qu'il faut associer en premier lieu à l'importante teneur en platine. Celui-ci permet la formation d'alumine α adhérente et croissant à vitesse lente lors des premiers stades de l'oxydation. De plus, la présence de platine améliore la disponibilité de l'aluminium pour les réactions d'oxydation en influant probablement sur le coefficient de diffusion et l'activité élémentaire au sein de l'alliage métallique. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer les caractéristiques de PtAl 2 et Al 1, 2.

Enfin, il semblerait que la teneur en platine admette une valeur critique ($\approx 2 \text{ at.}\%$) en dessous de laquelle l'effet bénéfique du métal précieux est moins marqué (cas de PtAl 3 et 4).

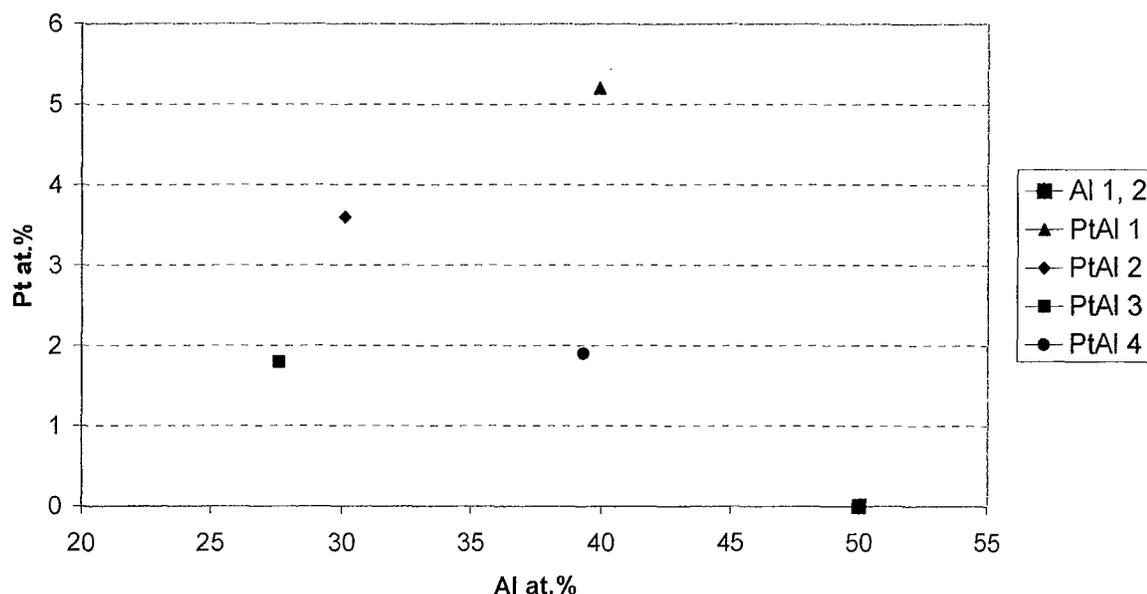


Fig. III – 44 : Teneurs moyennes en aluminium et en platine dans les différents revêtements calculées à partir du rapport entre l’intégrale de la courbe de concentration et l’épaisseur du revêtement.

Echantillon	Nombre critique de cycles
Al 1	40
Al 2	10
PtAl 1	1130
PtAl 2	920
PtAl 3	255
PtAl 4	210

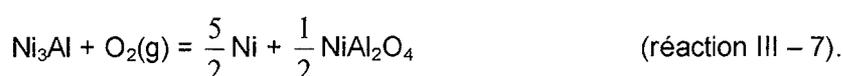
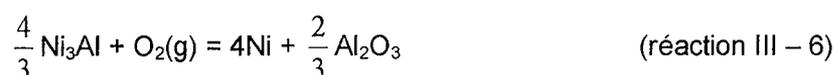
Tab. III – 8: Nombre critique de cycles (défini comme le nombre de cycles à partir duquel l’échantillon commence à perdre de la masse) pour chaque type de revêtement.

III.D.2. Mécanisme de déformation des surfaces

Concernant le phénomène de « rumpling », il est apparu que la déformation de la surface des revêtements (d’aluminium de Ni ainsi que d’aluminium de platine) se produit majoritairement lors de la transformation de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al. Ce résultat est intéressant car il semble montrer que la distorsion de la surface est vraisemblablement liée aux transformations de phases se produisant au sein du revêtement. Cette idée, contrairement à la grande majorité des données de la littérature associant le « rumpling » aux différences de coefficients thermiques entre oxyde et alliage métallique ^[54,57] ou encore à

l'écaillage répété de la couche d'oxyde ^[55,76], n'est pas largement répandue ^[55,12]. Pourtant, selon Tolpygo ^[58], le « rumpling » ne peut être dû à l'écaillage répété de la couche d'oxyde car, conformément à nos résultats relatifs aux aluminures de platine, la déformation de la surface se produit bien avant le début de l'écaillage. De plus, ces mêmes auteurs avancent l'idée que le « rumpling » ne peut pas être uniquement dû aux contraintes thermiques puisque la surface des revêtements de type NiAl ne se déforme pas contrairement à celle d'alliages massifs.

En revanche, Tolpygo annonce que les différences de volume spécifiques des phases intervenant dans les transformations induisent des contraintes responsables du phénomène. En considérant les caractéristiques des phases Ni, Ni₃Al et NiAl reportées dans le tableau III – 9, il est possible de calculer les variations de volume associées aux matériaux subissant les réactions III – 3, 4, 6 et 7 (Tab. III – 10).



Il apparaît ainsi que les transformations s'accompagnent d'une contraction homogène et sans déformation de la surface si, comme le souligne Tolpygo, toutes les parties du revêtement se transforment simultanément. Or, les résultats ont montré que la transformation du matériau n'est pas homogène et par conséquent, les formations localisées tantôt de γ' , tantôt de γ , conduisent à la déformation de l'interface métal/oxyde.

Toutefois, lors de la transformation de la phase γ' en phase γ , la déformation de la surface des revêtements semble moins évidente. Pourtant, si l'on s'en réfère aux valeurs indiquées dans le tableau III – 10, elle devrait également conduire à une importante diminution de volume de revêtement. Il convient alors de rappeler que l'apparition de γ s'accompagne également de celle de l'écaillage qui peut masquer la distorsion superficielle attendue.

Enfin, lorsque la surface des échantillons se compose exclusivement de phase γ , stade ultime de l'appauvrissement en aluminium, le plissage de la surface disparaît progressivement puisque l'oxydation se produit sans changement de phase du substrat. Cette situation est un argument supplémentaire pour associer le phénomène de « rumpling » aux transformations de phases, sans exclure pour autant la manifestation des contraintes thermiques. En effet, les mesures de contraintes dans les couches d'oxyde réalisées lors du refroidissement d'échantillons ^[75] apportent la preuve que les contraintes thermiques doivent également participer au mécanisme de déformation des revêtements.

	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)
NiAl	85,67	5,907 ^[77]	14,50
Ni ₃ Al	203,05	7,399 ^[78]	27,44
Ni	58,69	8,9	6,59

Tab. III - 9: Masse molaire, densité et volume molaire de NiAl, Ni₃Al et Ni.

Réaction III - 3			Réaction III - 4		
Initial	V _{NiAl}	29	Initial	V _{NiAl}	18,125
Final	V _{Ni3Al}	18,29	Final	V _{Ni3Al}	6,86
V _{final} / V _{initial}		0,65	V _{final} / V _{initial}		0,38
Réaction III - 5			Réaction III - 6		
Initial	V _{Ni3Al}	35,59	Initial	V _{Ni3Al}	27,44
Final	V _{Ni}	26,36	Final	V _{Ni}	16,47
V _{final} / V _{initial}		0,74	V _{final} / V _{initial}		0,60

Tab. III - 10: Variations de volumes issues des transformations se produisant au sein du revêtement.

III.D.3. Formation de cavités

La formation de cavités observée au sein des revêtements d'aluminiure de nickel et de platine en cours d'oxydation doit être probablement reliée aux transformations de phases citées ci-dessus. Celles-ci s'accompagnent d'une contraction volumique (Fig. III - 58). Tolpygo^[58] a déjà suggéré que la réduction de volume pouvait également être accommodée par la formation de porosité interne.

De plus, deux des trois mécanismes généralement évoqués dans la littérature pour tenter d'expliquer la formation et la coalescence des pores peuvent être écartés. Il s'agit des mécanismes liés aux contraintes mécaniques (contraintes thermiques et contraintes de croissance) d'une part, et à l'injection de lacunes d'autre part.

- Le premier aurait produit des cavités à l'interface métal/oxyde préférentiellement ; comme le montre la figure III - 45, ce n'est pas le cas.
- Le second aurait également produit la formation de pores à l'interface métal/oxyde. De plus, il aurait fallu que la croissance de l'oxyde soit régie par la diffusion cationique, ce qui n'est pas le cas de l'alumine à 1150°C.

Enfin, le troisième, l'effet Kirkendall, ne peut être écarté d'emblée. Celui-ci est connu pour se produire dans les alliages NiAl sur-stoechiométriques en Ni et conduire effectivement à la

formation de cavités au voisinage de l'interface métal/oxyde. Sa force motrice est liée au coefficient de diffusion du nickel supérieur à celui de l'aluminium. Même si nous retenons cette possibilité, il nous faut signaler que la présence de platine accélère la diffusion de l'aluminium et atténue ainsi, voire même pourrait supprimer, l'effet Kirkendall.

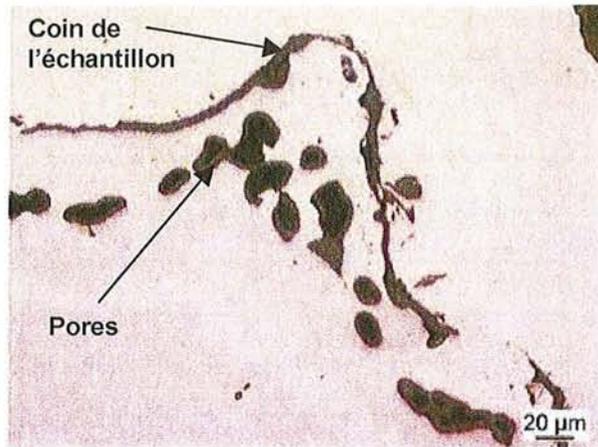


Fig. II – 45 : Section métallographique du revêtement PtAl 1 après 800 cycles.

III.E. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons cherché à établir l'influence du platine sur la résistance à l'oxydation cyclique de revêtements d'aluminiures de nickel. Pour cela, nous avons caractérisé le comportement à l'oxydation cyclique à 1150°C de différents types d'aluminiures de nickel dopés ou non en platine.

Les aluminiures de nickel non dopés n'ont pas montré la capacité à former de couche d'alumine protectrice. Leur oxydation a conduit dès le début des tests à la formation de couches d'oxydes polyphasées s'écaillant de façon importante lors des phases de refroidissement.

Au contraire, les revêtements contenant du platine ont révélé la formation d'une couche d'alumine adhérente et protectrice permettant de retarder de façon remarquable le début de l'écaillage. Deux effets ont été mis en évidence :

- Le premier concerne les cinétiques de croissance de la couche d'alumine. Il a été confirmé que le platine permet de diminuer de près d'un ordre de grandeur les constantes paraboliques d'oxydation de l'alumine et, par conséquent, de permettre la croissance d'une couche d'alumine appauvrie en défauts. Ceci doit pouvoir d'une part, augmenter l'imperméabilité de l'alumine vis à vis des espèces oxydantes et d'autre part, améliorer les propriétés thermomécaniques du système oxyde/métal.
- Le second effet concerne la capacité de la phase γ -Ni₃Al dopée en platine à être alumino-formeur et, par conséquent, à retarder l'apparition de composés néfastes à la résistance de la couche d'oxyde tels que NiAl₂O₄ et TaO₂/TaTiO₄.

Notre étude a encore montré que, sans pour autant remettre en cause l'influence des contraintes thermiques, la déformation de la surface des aluminiures par plissage est liée aux transformations de phases se produisant au sein des revêtements. Ceci est relativement original puisque la littérature associe très généralement ce phénomène aux contraintes de compression issues des différences de coefficients thermiques entre l'oxyde et l'alliage métallique.

Enfin, l'origine de la formation des cavités observées dans le cas de certains aluminiures de platine n'a pas été clairement identifiée. Celles-ci semblent associées aux transformations de phases qui s'accompagnent d'une contraction volumique. Néanmoins, l'existence d'un effet Kirkendall ne peut pas être écarté et par conséquent, des expériences complémentaires visant à préciser les processus de diffusion dans ces aluminiures de platine pourraient apporter des renseignements forts intéressants.

Références bibliographiques du chapitre III :

- [1] J. Doychak
Oxidation behavior of high-temperature intermetallics, *Intermetallics Compounds*, Edité par J.H. Westbrook et R.L. Fleischer, Vol. 1, 1994, 978
- [2] S. Leistikow
Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen, *Thermodynamik und Kinetik der Oxidbildung*, DGM, 1983, 33-56
- [3] P. Mazars
Comportement en oxydation des alliages (Ni,Co,Fe)-Cr-Al, *Métaux, Corrosion-Industrie*, Vol. 686, 1982, 321-338
- [4] F.S. Pettit
Oxidation mechanisms for Ni-Al alloys at temperatures between 900 and 1300°C, *Trans. Metall. Soc. AIME*, Vol. 239, 1967, 1296-1305
- [5] M. Schütze
Failure of oxide scales on advanced materials due to the presence of stresses, *High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, Y. Saito, B. Önay and T. Maruyama (Eds.), Elsevier Science Publisher, 1992, 39-49
- [6] F.A. Golightly, G.C. Wood, F.H. Stott
The early stages of development of α -Al₂O₃ scales on Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y alloys at high temperature, *Oxidation of Metals*, Vol. 14, No. 3, 1980, 217-234
- [7] R.G. Miner, V. Nagarajan
The morphology of oxidation of alumina-forming iron-base alloys containing chromium and aluminium, *Oxidation of Metals*, Vol. 16, Nos. ¾, 1981, 313-325
- [8] F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood
The influence of Yttrium additions on the oxide-scale adhesion to an iron-chromium-aluminium alloy, *Oxidation of Metals*, Vol. 10, No. 3, 1976, 163-187
- [9] K.-J. Kang, J.W. Hutchinson, A.G. Evans
Measurement of the strains induced upon thermal oxidation of an alumina-forming alloy, *Acta Materialia*, Vol. 51, 2003, 1283-1291
- [10] D. Landolt
Corrosion à haute température, *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, 343
- [11] F. Bernard
Les contraintes résiduelles en réactivité des solides. Détermination et rôle sur les mécanismes réactionnels, *Thèse de doctorat, Université de Bourgogne*, 1993
- [12] T.E. Strangman
Thermal fatigue of oxidation resistant overlay coatings for superalloys, *Ph. D. thesis, University of Connecticut*, 1978
- [13] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
Tensile cracking during thermal cycling of alumina films formed by high-temperature oxidation, *Acta mater.*, Vol. 47, No. 13, 1999, 3589-3605
- [14] K.L. Luthra, C.L. Briant
Mechanism of adhesion of alumina on MCrAlY alloys, *Oxidation of Metals*, Vol. 26, Nos. 5/6, 1986, 397-416
- [15] A.M. Huntz, J.L. Lebrun, A. Boumaza
Relation between the residual stresses and the high-temperature oxidation resistance of superalloys protected by plasma-sprayed coatings. II., *Oxidation of Metals*, Vol. 33, Nos. ¾, 1990, 320-355
- [16] A.M. Huntz, M. Schütze
Stresses generated during oxidation sequences and high temperature fracture, *Materials at High Temperature*, Vol. 12, Nos. 2-3, 1994, 151-161
- [17] M. Schütze
Mechanical properties of oxide scales, *Oxidation of Metals*, Vol. 44, Nos. ½, 1995, 29-61

Partie III: Références bibliographiques

- [18] M. Schütze
Mechanical properties of protective oxide scales, *Special Issue Mater. High. Temp.*, Vol. 12, 1994, 237-247
- [19] E.W.A. Young, J.C. Riviere, L.S. Welch
The Influence of the Heating Procedure on the Oxidation Behaviour of NiAl Studied by XPS, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 31, 1988, 370-374
- [20] R. Hutchings, M.H. Loretto
Compositional Dependence of Oxidation Rates of NiAl and CoAl, (11), *Met. Sci. Nov.*, Vol. 12, 1978, 503-510
- [21] M.P. Brady, B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, R.J. Hanrahan
High-temperature oxidation and corrosion of intermetallics, in *Corrosion and Environmental Degradation of Materials*, Ed. by M. Schütze, *Materials Science and Technology*, Vol. 19, 1999
- [22] B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Y. Zhang, K. Prüssner, K.B. Alexander
Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion, *Mat. Sci. and Eng. A*, Vol. 245, 1998, 201-211
- [23] R.P. Blum, D. Ahlbehrendt, H. Niehus
Growth of Al₂O₃ stripes on NiAl (001), *Surf. Sci.*, Vol. 396, 1998, 176-188
- [24] J.C. Yang, K. Nadarzynski, E. Schumann, M. Rühle
Electron microscopy studies of NiAl/ γ -Al₂O₃ interfaces, *Scripta Met. Mat.*, Vol. 33, 1995, 1043
- [25] L. Rivoaland
Etude de la dégrégation du soufre à l'interface aluminure de nickel/alumine pour applications barrières thermiques, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI*, 2001
- [26] J.H.W. de Wit, P.A. van Manen
The precious metal effect in high temperature corrosion, *Materials Science Forum*, Vol. 154, 1994, 109-118
- [27] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides, *Materials at High Temperature*, Vol. 17, 2000, 59-70
- [28] M.W. Brumm, H.J. Grabke
The oxidation behaviour of NiAl. I: Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiCrAl alloys, *Corr. Sci.*, Vol. 33, 1992, 1677-1690
- [29] K. Mills
Fundamentals of corrosion gases, *Metals Handbook*, Vol. 13, ASM Metals Park, 1987, 63-75
- [30] E.W.A Young, J.H. De Wit
The Use of a exp 18 O Tracer and Rutherford Backscattering Spectrometry to Study the Oxidation Mechanism of NiAl, *Solid States Ionics*, Vol. 16, 1985, 39-46
- [31] B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs
SIMS Characterization of the Growth Mechanism of Doped and Undoped alpha-Al₂O₃, *Oxid. Met.*, Vol. 39, 1993, 167-195
- [32] E.J. Felten
Use of platinum and rhodium to improve oxide adherence on Ni-8Cr-6Al alloys, *Oxidation of Metals*, Vol. 10, No 1, 1976, p. 23-28
- [33] E.J. Felten, F.S. Petit
Development, growth and adhesion of Al₂O₃ on platinum-aluminium alloys, *Oxidation of Metals*, Vol. 10, No 3, 1984, p. 189-223
- [34] C. Leyens, B.A. Pint, I.G. Wright
Effect of composition on the oxidation and hot corrosion resistance of NiAl doped with precious metals, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, 2000, 15-22
- [35] W.T. Wu, A. Rahmel, M. Schorr
Role of platinum in the Na₂SO₄-induced hot corrosion resistance of aluminium diffusion coating, *Oxidation of Metals*, Vol. 22, 1984, 59-81
- [36] M. Göbel, A. Rahmel, M. Schütze

Partie III: Références bibliographiques

- The cyclic oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys with and without coatings, *Oxidation of Metals*, Vol. 41, 1993, 271-300
- [37] M. Göbel, A. Rahmel, M. Schütze
The isothermal-oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys with and without coatings, *Oxidation of Metals*, Vol. 39, 1993, 231-261
- [38] R. Bauer, K. Schneider, H.W. Grünling
Experience with platinum aluminide coatings in land-based gas turbines, *High Temperature Technology*, Vol. 3, No. 2, 1985, 59-64
- [39] J.G. Fountain, F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood
The influence of platinum on the maintenance of α -Al₂O₃ as protective scale, *Oxidation of Metals*, Vol. 10, No 5, 1976, p. 341-345
- [40] S.B. Newcomb, W.M. Stobbs
In Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II (Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1996)
- [41] S.B. Newcomb
The effects of platinum on the oxidation of a diffusion aluminide coating, *13th ICC, Paper n°289*
- [42] I.M. Allam, H.C. Akuezue, D.P. Whittle
Influence of small Pt additions on Al₂O₃ scale adherence, *Oxidation of Metals*, 1979, 517-530
- [43] H.M. Tawancy, N.M. Abbas, T.N. Rhys-Jones
Role of platinum in aluminide coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol 49, 1991, 1-7
- [44] J. Schaeffer, G.M. Kim, G.H. Meier, F.S. Pettit
The effects of precious metals on the oxidation and hot corrosion of coatings, *Petten*, 1988
- [45] P. Lamesle, P. Steinmetz, J. Steinmetz, S. Alpérine
Palladium-modified aluminide coatings: Mechanisms of formation, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 2, 1995, 497-505
- [46] P. Lamesle, P. Steinmetz
Growth mechanisms and hot corrosion resistance of palladium modified aluminide coatings on superalloys, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 10, No. 5, 1995, 1053-1075
- [47] P. Lamesle, M. Vilasi, J.M. Claude, P. Steinmetz
Effect of palladium and chromium additions on the oxidation behaviour of β -NiAl alloys, *Les Embiez 1996*
- [48] P. Lamesle, P. Steinmetz, M. Vilasi, J.M. Claude
Influence of palladium on diffusion processes in the B2 NiAl phase, *Materials Science Forum*, Vol. 251-254, 1997, 163-170
- [49] D.K. Das, V. Singh, S.V. Joshi
Effect of Al content on microstructure and cyclic oxidation performance of Pt-Aluminide coatings, *Oxidation of Metals*, Vol. 57, Nos. 3/4, 2002, 245-266
- [50] M.W. Brumm, H.J. Grabke
The oxidation behaviour of NiAl. II: Cavity formation beneath the oxide scale on NiAl of different stoichiometry, *Cor. Sci.*, Vol. 34, 1993, 547-561
- [51] H.J. Grabke
Oxidation of aluminides, *Mat. Sci. Forum*, Vol.251-254, 1997, 149
- [52] D. Oquab, D. Monceau
In-Situ Sem Study of Cavity Growth during high temperature oxidation of β -(Ni,Pd)Al, *Scripta mater.*, Vol. 44, 2001, 2741-2746
- [53] Y. Zhang, W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, P.K. Liaw
Synthesis and cyclic oxidation behavior of a (Ni,Pt)Al coating on a desulfurized Ni-base superalloy, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. A 30A, 1999, 2679-2687
- [54] R.C. Pennefather, D.H. Boone
Mechanical degradation of coating systems in high-temperature cyclic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, Vol 76-77, 1995, 47-52

Partie III: Références bibliographiques

- [55] J.W. Holmes, F.A. McClintock
The chemical and mechanical processes of thermal fatigue degradation of an aluminide coating, *Metallurgical Transactions*, Vol. 21A, 1990, 1209-1222
- [56] T.F. Manley
Plastic instability of aluminide and platinum modified diffusion coatings during 1100°C cyclic testing, *Master's thesis, Naval Postgraduate School, Monterey, CA, 1985*
- [57] P. Deb, D.H. Boone, T.F. Manley
Surface instability of platinum modified aluminide coatings during 1100°C cyclic testing, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 5, 1987, 3366-3372
- [58] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, *Acta mater.*, Vol. 48, 2000, 3283-3293
- [59] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
Wrinkling of alpha-alumina film grown by oxidation - II. Oxide separation and failure, *Acta mater.*, Vol. 46, No. 14, 1998, 5167-5174
- [60] H.E. Evans, R.C. Lobb
Conditions for the initiation of oxide-scale cracking and spallation, *Corros. Sci.*, Vol. 24, 1984, 209-222
- [61] H.E. Evans, G.P. Mitchell, R.C. Lobb, D.R.J. Owen
A numerical analysis of oxide spallation, *Proc. R. Soc. London*, Vol. A440, 1993, 1-22
- [62] L. Peichl, D.F. Bettridge
Overlay and diffusion coatings for aero gas turbines, in *D. Coutsouradis (ed.), Materials for Advanced Power Engineering, Part 1, Kluwer, Dordrecht, 717*
- [63] J.L. Pouchou, F. Pichoir
La Recherche Aérospatiale, Vol. 3, 1984, 167
- [64] D. Louer, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, France, Dicvol91-Version PC, 1992
- [65] M. Evain, Institut des Matériaux de Nantes, France, Version 1.3, 1992
- [66] Version 1.0, Copyright Microsoft Corporation, 1987-1991
- [67] M. Chmielova, J. Seidlerova, Z. Weiss
X-ray diffraction phase analysis of crystalline copper corrosion products after treatment in different chloride solutions, *Corrosion Science*, Vol. 45, 2003, 883-889
- [68] R. Darolia, D.F. Lahrman, R.D. Field
Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys, *Superalloys 1988*, Ed. S. Reichman, D.N. Duhal, G. Maurer, S. Antolovich, C. Lund, *The Metallurgical Society*, p. 255-264
- [69] M. Göbel, A. Rahmel, M. Schütze
The isothermal-oxidation behavior of several nickel-base single-crystal superalloys with and without coatings, *Oxidation of Metals*, Vol. 39, 1993, 231-261
- [70] E. Basuki, A. Crosky, B. Gleeson
Interdiffusion behaviour in aluminide-coated René 80H at 1150°C, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 224, 1997, 27-32
- [71] M.P. Brady, B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, R.J. Hanrahan
High-temperature oxidation and corrosion of intermetallics, *Corrosion and environmental degradation of materials*, *Materials Science and Technology*, Vol. 19, Ed. by M. Schütze, 1999
- [72] HSC Chemistry 5.11
Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine
- [73] D.K. Das, M. Roy, V. Singh, S.V. Joshi
Microstructural degradation of plain and platinum aluminide coatings on superalloy CM247 during isothermal oxidation, *Materials Science and Technology*, Vol. 15, 1199-1208
- [74] N. Birks, G.H. Meier
Introduction to High-Temperature Oxidation of Metals, Ed. by Edward Arnold, 1983
- [75] E. Schumann, C. Sarioglu, J.R. Blachere, F.S. Pettit, G.H. Meier

Partie III: Références bibliographiques

High-temperature stress measurements during the oxidation of NiAl, *Oxidation of Metals*, Vol. 53, 2000, 259

^[76] Y.H. Zhang, P.J. Withers, M.D. Fox, D.M. Knowles
Mater. Sci. Technol., Vol. 15, 1999, 47

^[77] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Database 1996 (Version 4.0), ID 44-1188

^[78] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Database 1996 (Version 4.0), ID 09-0097

^[79] P. Lamesle
Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 1995

CONCLUSION GENERALE

En définitive, le comportement de MoSi_2 et $\beta\text{-NiAl}$ modifiés par Pt et/ou Ru peut être justifié par des concepts relativement simples. En premier lieu, les équilibres thermodynamiques doivent être favorables à la synthèse de nouveaux matériaux. En effet, pour améliorer les performances d'un matériau, il faut pouvoir préserver intactes ses propriétés intrinsèques telles que sa température de fusion ou sa microstructure. Le composé $\beta\text{-NiAl}$ est particulièrement intéressant car il autorise de larges écarts à sa stœchiométrie permettant la mise en solution d'importantes teneurs en éléments d'alliage par le jeu des substitutions atomiques. Au contraire, comme l'a montré l'exploration des sections isothermes des systèmes Mo – Pt – Si et Mo – Ru – Si, MoSi_2 n'admet que de très faibles solubilités en platine et en ruthénium. Par conséquent, la modification de MoSi_2 entraîne la précipitation de nouvelles phases pouvant abaisser de façon dramatique la température maximale que peut supporter le composé en service.

Un matériau utilisé en milieu oxydant doit également montrer une bonne aptitude à former une couche d'oxyde protectrice. Le platine améliore nettement les performances en oxydation de $\beta\text{-NiAl}$ puisqu'il permet d'une part, de préserver son caractère alumino-formeur sur le long terme d'oxydation et d'autre part, de ralentir la vitesse de croissance de l'alumine. En revanche, tous les nouveaux siliciures dérivant de MoSi_2 ne peuvent pas développer de couche d'oxyde protectrice dans le verre fondu puisque la silice formée s'y dissout. La résistance à la corrosion de cette gamme de matériaux n'a donc pas été améliorée par l'addition de platinoïdes mais au contraire, elle pourrait même être dégradée du fait de possibles couplages galvaniques. Par conséquent, ces résultats nous amènent à penser que l'utilisation de platinoïdes dans des matériaux autres que les alliages à base de platine ne représente pas une solution viable en milieu verre fondu.

Finalement, ces résultats ne remettent pas seulement en cause le dopage de MoSi_2 par Pt et Ru mais également son utilisation au contact du verre fondu. Une alternative à l'amélioration de la résistance à la corrosion de MoSi_2 serait, néanmoins, d'augmenter la viscosité de la couche de silice formée. Pour cela, la substitution partielle du silicium par un élément stabilisant la structure de la silice pourrait être envisagée. Malheureusement, la plupart des cations métalliques ou semi-métalliques ont tendance à s'insérer dans la structure du verre en détruisant des liaisons Si – O et ainsi, tendent à diminuer la viscosité de la silice.

L'intérêt scientifique de ce travail est cependant indéniable. En effet, il met à jour de nouvelles voies de recherche plus fondamentales basées sur la modélisation CALPHAD des systèmes ternaires et sur le calcul des structures de bandes (méthode KKR) et la

Conclusion générale

caractérisation des propriétés électroniques des siliciures de ruthénium dopés au molybdène. Dans le cas des aluminiures de nickel modifiés par le platine, l'originalité de la contribution de ce travail réside également dans l'interprétation des faits expérimentaux qui attribue en grande partie la déformation de la surface des matériaux aux transformations de phases plutôt qu'aux contraintes thermiques et de croissance des oxydes. Des expériences complémentaires devront cependant être menées sur les mêmes types de revêtements mais en condition isotherme afin de s'affranchir des contraintes thermiques et de pouvoir plus précisément étudier l'effet des transformations de phases. Enfin, l'effet des éléments traces tels que le soufre ou le fluor devra également être étudié : des mesures par GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) ou PIGE (Proton Induced Gamma-ray Emission) permettront d'évaluer les teneurs de ces éléments et de les corrélérer aux performances des revêtements.

Influence of precious metals on high temperature oxidation/corrosion phenomena: i) Effect of Pt and Ru additions on the molten glass corrosion resistance of MoSi₂ and ii) Cyclic oxidation behaviour of Pt-modified nickel aluminide coatings

Abstract: Because of its excellent resistance against molten glass corrosion as well as its beneficial influence on cyclic oxidation performances of nickel aluminide coatings, platinum is of interest in the glass and aeronautic industries.

The first part of this work deals with efforts to improve the molten glass resistance of MoSi₂ by additions of platinum and ruthenium. This study led to the investigation of the Mo – Pt – Si and Mo – Ru – Si isothermal sections revealing the existence of eight new ternary silicides. Due to their low melting points, their unsatisfying mechanical behaviour and galvanic currents accelerating the silicon and molybdenum oxidation, these systems showed a limited potential for the production of new materials with high resistance to molten glass corrosion.

Next, this study confirmed the effect of platinum improving the cyclic oxidation resistance of nickel aluminide coatings by decreasing the growth rate of Al₂O₃ and by promoting the formation of alumina on the γ' -Ni₃Al compound. Finally, certain degradation mechanisms of nickel aluminide coatings have been described.

Keywords: Molten glass, Electrochemistry, MoSi₂, Silicides, Crystallography, Platinum metals, Oxidation, Aluminide coatings, Pt-Aluminide coatings, NiAl, Stresses

résumé de mémoire de thèse

nom : littner

prénoms : arnaud

date de naissance : 25/05/75

nationalité française

directeur de thèse : michel vilasi

doctorat en physique et chimie de la matière et des matériaux

littner@dechema.de

Tel : 0049 69 75 64 362

Fax : 0049 69 75 64 388

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 et Ru et ii) Comportement à l'oxydation cyclique de revêtements d'aluminiums de nickel modifiés par Pt.

Résumé : Les industries verrières et aéronautiques sont demandeuses de matériaux spécifiques à base de platine car celui-ci est connu pour son excellente résistance à la corrosion par le verre fondu ainsi que pour sa capacité à améliorer les performances en oxydation des revêtements d'aluminiums de nickel.

Cette travail présente dans une première partie temps l'étude du comportement en milieu verre fondu de MoSi_2 modifié par Pt et Ru. Ce travail a nécessité l'exploration des sections isothermes Mo – Pt – Si et Mo – Ru – Si qui ont mis en évidence huit nouveaux siliciures ternaires. Ces systèmes ont révélé des limites à la production de nouveaux matériaux dues à des points de fusion bas, des propriétés mécaniques réduites ainsi que des couplages galvaniques accélérant l'oxydation du silicium et du molybdène.

Dans un deuxième temps, notre étude a confirmé l'aptitude du platine à améliorer la résistance à l'oxydation cyclique de revêtements d'aluminiums de nickel en diminuant les cinétiques de croissance de l'alumine et en conférant au composé $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ un caractère alumino-formeur. Enfin, certains mécanismes de dégradation des aluminiums de nickel ont été précisés.

Mots clés : Verre fondu, Electrochimie, MoSi_2 , Siliciures, Cristallographie, Platinoïdes, Oxydation, Revêtements, Aluminiums de platine, NiAl , Contraintes